

УДК 550.4

В.С.Урусов, В.Л.Таусон, В.В.Акимов. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997, 500 с.

Научный редактор: А.А.Ярошевский

Монография раскрывает современное содержание нового направления – геохимии твердого тела. Эта наука рассматривает кристалл с точки зрения его реальной структуры, т.е. учитывает все виды дефектов (примеси, вакансии, дислокации, внутренние и внешние межфазовые границы раздела) и изучает поведение реального кристалла в различных геохимических условиях – при изменении температуры, окислительно-восстановительной обстановки, давления, химического состава минералообразующей среды. В монографии изложены современные достижения теории твердых растворов минералов и неорганических кристаллов, а также количественная теория коэффициентов распределения элементов в процессах кристаллизации из расплавов, флюидов и растворов. Показано применение меж- и внутри-кристаллических равновесий в качестве геотермомбарометров, оксидометров и спидометров. Рассмотрено взаимодействие дефектов кристалла (улавливание микропримеси точечными и дислокационными дефектами), а также влияние внешних и внутренних межфазовых границ на смещение равновесий в минеральных системах (фазовый размерный эффект для тонкодисперсного состояния, образование модулированных структур и когерентных сростаний при распаде твердых растворов). Изложена новая концепция вынужденных равновесий (стабильных и метастабильных) в реальном кристалле и их роли в геохимических процессах. Теоретический и экспериментальный материал сопровождается большим числом примеров строения и поведения реальных кристаллов из различных классов соединений и минералов.

Книга рассчитана на специалистов в области геохимии, минералогии, петрографии, кристаллохимии, неорганической химии и физики твердого тела
135 рис. 40 табл. Библ. 850. 500 с.

Публикация книги и подготовка рукописи к печати выполнены при финансовой поддержке РФФИ, проект № 95-05-30546

V.S.Urusov, V.L.Tauson, V.V.Akimov. Solid State Geochemistry. Moscow: GEOS, 1997, 500 p.

Scientific editor: A.A.Yaroshevsky

The book is a guide to the contemporary content of a new line in geochemistry - the solid state geochemistry. This discipline examines real crystal structure and defects of all types (impurities, vacancies, dislocations, intra- and interphase boundaries). The solid state geochemistry studies behavior of a real crystal under various geochemical conditions such as variations of temperature, pressure, and redox potential. The monograph describes modern advantages in the theory of solid solutions of minerals and inorganic crystals. Also, the book presents a quantitative model of chemical elements distribution during crystallization from melts, fluids, and solutions. The intra- and intercrystalline equilibria are used as geothermobarometers, oxydometers, and speedometers. Trapping of microimpurities in lattice defects is analyzed in details. Considerable attention is paid to the influence of intra- and interphase boundaries on variations in equilibrium conditions in mineral systems (the phase size effect, the formation of modulated structures, and coherent intergrowth during decomposition of solid solutions). The book contains a new concept of forced equilibrium in the real crystals. It shows a broad applicability of this concept to geochemical processes. All theoretical and experimental data are illustrated with numerous examples on structure and behavior of real crystals from different groups of minerals and inorganic compounds.

The book is intended for specialists in geochemistry, mineralogy, petrology, crystal chemistry, inorganic and solid state chemistry and physics.

The book carries 135 figures, 40 tables, 850 references, 500 pages.

ББК 26.301
У73

© Коллектив авторов
© GEOS

ISBN 5-89118-012-X

ПРЕДИСЛОВИЕ

Идея специального рассмотрения комплекса проблем, относящихся к области геохимии твердого состояния, не нова. Наиболее известная попытка такого рода принадлежит У.С.Файфу, (Fyfe, 1964), издавшему в 1964 г. монографию "Geochemistry of solids: An introduction". Несколько позднее она была переведена на русский язык (Файф, 1967). К сожалению, эта книга, вопреки ее названию, представляла собой лишь довольно робкую эклектическую попытку соединения (в учебных целях) разнородных материалов из области теории химической связи, описательной кристаллохимии, физики минералов и т.д. На это обстоятельство в разговоре с первым автором настоящей монографии сразу обратил внимание крупнейший геохимик А.П.Виноградов, хотя он охотно допускал за направлением "геохимия твердого тела" право на самостоятельное существование. Однако, должно было пройти определенное и немалое время (примерно четверть нашего столетия), чтобы окончательно оформились задачи и методы этого нового раздела геохимии.

Если принять одно из наиболее общих определений геохимии (Л.В.Тausон и др., 1987) как науки об основных закономерностях рассеяния, миграции и концентрирования атомов химических элементов в Земле, а также о физико-химических условиях и механизмах геологических процессов, то выделение в качестве относительно независимого раздела геохимии твердого тела может показаться, на первый взгляд, искусственным. Действительно, все перемещения и взаимодействия атомов происходят, как правило, в гетерогенных системах, состоящих из твердой и жидкой или газовой (газово-жидкой, флюидной) фаз. Однако, не следует забывать слова одного из создателей геохимии и кристаллохимии В.М.Гольдшмидта, сказавшего, что именно кристаллы выступают в роли тех "сит", которые просеивают атомы в соответствии с их размерами и зарядами. Это связано с тем, что условия смещения (совместного размещения) атомов разного сорта в кристаллических структурах

гораздо более жесткие, чем в жидких и тем более в газовых средах. Именно поэтому критические значения параметров распределения элементов в геохимических процессах задаются чаще всего свойствами твердых фаз. Неслучайно также, что наиболее известные монографии и учебники по геохимии (например, "Геохимия" А.Е.Ферсмана, 1937), начинаются главами, в которых излагаются закономерности строения кристаллического вещества, составляющие предмет кристаллохимии.

Несмотря на широкое развитие в последние годы методов математического и экспериментального моделирования природных процессов, многие из них по-прежнему остаются малоизученными, а адекватность их описания - более чем сомнительной. Это в немалой степени относится и к процессам с участием твердых природных веществ, представленных в первую очередь минералами - наиболее важными для геологических наук составляющими природных гетерогенных систем. Существуют объективные трудности изучения упомянутых процессов, состоящие в общей необратимости эволюции геохимических систем, сложности происходящих в них явлений и невозможности воспроизведения фактора геологического времени в реальных масштабах лабораторного опыта. Однако, ограниченность применяемых ныне подходов к исследованию природных систем обусловлена не только объективными факторами. Есть обстоятельства, на которые просто не обращалось должного внимания, и прежде всего - это участие в реальных процессах структурно несовершенных, а не идеальных кристаллов минеральных фаз.

Геохимия твердого тела имеет в качестве главного объекта исследования именно структурно-несовершенные (дефектные) кристаллы и содержащие их минеральные системы. В этом смысле геохимия твердого тела является ближайшим аналогом химии твердого тела - науки об образовании и поведении несовершенных (реальных) кристаллов и твердых аморфных тел в лабораторных и технологических условиях. Она изучает, таким образом, поведение химических элементов в процессах образования и различных посткристаллизационных превращениях реальных природных кристаллов при термодинамических параметрах твердых оболочек Земли (и космических тел).

С анализа особенностей реальной структуры кристалла мы и начинаем знакомство с закономерностями, составляющими содержание современной геохимии твердого тела. Первую главу, таким образом, можно рассматривать как общее введение. В последующих главах будет дано более подробное и специальное обсуждение

практически всех затронутых во введении проблем и вопросов, хотя авторы отдают себе отчет в том, что задача исчерпывающего изложения той суммы знаний, которая сейчас уже накоплена в области геохимии твердого тела, едва ли ими выполнена с нужной полнотой. То же относится и к списку литературы, пробелы в котором довольно очевидны для внимательного читателя. Авторы приносят свои извинения тем исследователям, труды которых, отчасти из-за ограниченности объема монографии, оказались пропущенными или учтенными в недостаточной степени. Авторы будут благодарны всем тем, кто заметит ошибки и упущения, и постараются учесть их в своей дальнейшей работе.

ГЛАВА I

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ПОВЕДЕНИЕ НЕСОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

1.1. Идеальный и реальный кристаллы как важнейшие понятия геохимии твердого тела

По определению, идеальный кристалл характеризуется регулярным строго периодическим расположением атомов или ионов в кристаллической структуре. Любое отклонение от идеальности можно рассматривать как дефект кристалла. Дефекты одинаковых или различных типов, взаимодействуя между собой, образуют все многообразие структурных несовершенств кристалла. Совокупность дефектов и несовершенств, свойственная данному кристаллическому индивиду, определяет его реальную структуру. Рассматриваемые ниже дефекты можно интерпретировать как статические искажения структуры из-за их сравнительно малой подвижности и большого времени жизни (в отличие, например, от тепловых колебаний, нарушающих идеальную периодичность мгновенных положений атомов).

Понятие "идеальный кристалл" употребляется в настоящей работе только в противоположность понятию реального кристалла. Идеальный кристалл в строгом смысле - это структурно-совершенный кристалл, термодинамические свойства которого могут быть выведены из свойств слагающих его частиц. Это понятие представляет собой полезную абстракцию, так как состояние идеального кристалла правомерно принять за начало отсчета свойств вещества при термодинамическом анализе кристаллов с дефектами. В свою очередь, понятие о реальном (структурно-несовершенном) кристалле является принципиальным для геохимии твердого тела, поскольку идеальных кристаллов в природе не существует.

Применение в геохимии и минералогии современных физических методов и, прежде всего, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, вызвало не только эйфорию вследствие осознания открывающихся перспектив (рождение "электронной петрографии"), но и поставило на повестку дня вопрос о путях применения получаемых сведений. Действительно, информация о разнообразных дефектах и несовершенствах кристаллической структуры минералов различного генезиса нарастает лавинообразно: не подлежит сомнению, что в ближайшие несколько

ко лет вопрос об адекватности сложившихся представлений о минеральном мире действительному положению вещей перестанет быть предметом только теоретических дискуссий и перейдет в практическую плоскость. К примеру, без учета дефектов нельзя понять механизмы деформации, реологию пород; это уже вполне осознается исследователями (Пуарье, 1988). Но вопрос о геохимической роли дефектов пока во многом остается открытым. Не вполне ясна и теоретическая база для его решения, поскольку имея дело с реальными кристаллами, следует исходить из характера термодинамического равновесия в содержащих их минеральных системах. Иными словами, требуется разработка специфических критериев устойчивости с учетом дефектов и разного рода несовершенств кристаллов и (в более широком плане) - создание термодинамической теории равновесия структурно-несовершенных кристаллов, которая позволяла бы количественно описывать явления, связанные с геохимической ролью дефектов. Строго говоря, любое отклонение от термодинамического равновесия периодической упорядоченной системы гармонических осцилляторов при данных внешних условиях должно рассматриваться как нарушение идеальности кристалла. Последнее в случае минералов является скорее правилом, нежели исключением, так как большинство из них образовалось при повышенных температурах и давлениях и, безусловно, пребывает на определенной ступени процесса релаксации к новым внешним параметрам (например, комнатной температуре и атмосферному давлению).

С понятием реального кристалла непосредственно связана еще одна проблема, в равной мере принадлежащая геохимии твердого тела и генетической минералогии. В геохимии в настоящее время отсутствует подход, который играл бы ту же роль, какая отведена онтогеническому направлению в минералогии (Григорьев, 1961). Это затрудняет взаимодействие двух родственных наук, призванных взаимно обогащать друг друга, и нередко обесценивает результаты трудоемких и дорогостоящих экспериментальных исследований, поскольку они иногда некритически используются при их практических приложениях. Создание геохимического аналога онтогенического направления минералогии представляется актуальной задачей, не разрешимой в рамках представлений о минералах как об идеальных кристаллических постройках. Понятие о реальном кристалле и в этом случае выступает на первый план, поскольку изучение эволюции дефектной структуры и сопряженного с ней перераспределения химических элементов следует рассматривать как необходимую составляющую онтогенического подхода в геохимии.

В этой связи вызывают интерес представления о фации минерала, т.е. совокупности минеральных индивидов того или иного минерального вида, обладающих близкими особенностями состава и строения, морфологии и свойств, что обусловлено схожими условиями их образования (Руденко, Эшкин, 1989). По причине распространенной в геологических явлениях конвергенции (Поспелов, 1963), фациальная принадлежность минерала потребует широких онтогенетических доказательств. Очевидно, могут быть выделены фации, отвечающие наибольшей устойчивости (либо наибольшей скорости или вероятности образования) определенных структурных дефектов в данном минерале. Этим фациям соответствуют некоторые дискретные состояния минерала как участника геохимических процессов, связанных с рассеянием, миграцией и концентрированием химических элементов. Данная проблема соприкасается с излагаемой ниже концепцией вынужденных равновесий, поскольку фация определенного уровня структурной дефектности минерала может соответствовать временному интервалу действия конкретного вынуждающего фактора минерального равновесия.

Понятие реального кристалла и проблема дефектности кристаллических структур минералов имеют исключительно важное значение для технологической минералогии - направления, изучающего свойства минералов с целью их практического использования (Челищев, 1977; Ревнивцев, 1982; Барский, 1984). В настоящее время осознается потребность и в технологической геохимии, которая должна рассматривать поведение каждого элемента во всех формах его нахождения по мере осуществления технологических операций вплоть до получения конечного продукта (Бадалов, 1989). "Только учет генезиса кристалла, всей эволюции его образования и характера возникающих в ходе этой эволюции несовершенств (дефектов) его структуры может дать объективное представление о его реальных технологических свойствах" (Ревнивцев, 1982, с.446). Нельзя не согласиться с этим заключением, как и с необходимостью применения онтогенетического подхода в технологической минералогии (Григорьев, 1988) и создания подобного направления в геохимии (см. выше).

Таким образом, понятие о реальном, структурно-несовершенном кристалле относится к ключевым понятиям геохимии твердого тела, являясь одинаково важным как для теоретических основ этого направления, так и для его практических приложений.

1.2. Структурные несовершенства природных кристаллов и их характеристики

Фактические данные о дефектах (их типы, характеристики, распространенность, концентрации) настолько же важны для геохимии твердого тела, насколько, например, сведения о термодинамических свойствах минералов или концентрациях элементов в отдельных типах пород необходимы для общей геохимии. Хотя в обоих случаях наличие фактических данных не является достаточным условием для формирования системы взглядов в соответствующей области, но развитие геохимии твердого тела до недавнего времени сдерживалось именно отсутствием сведений такого рода.

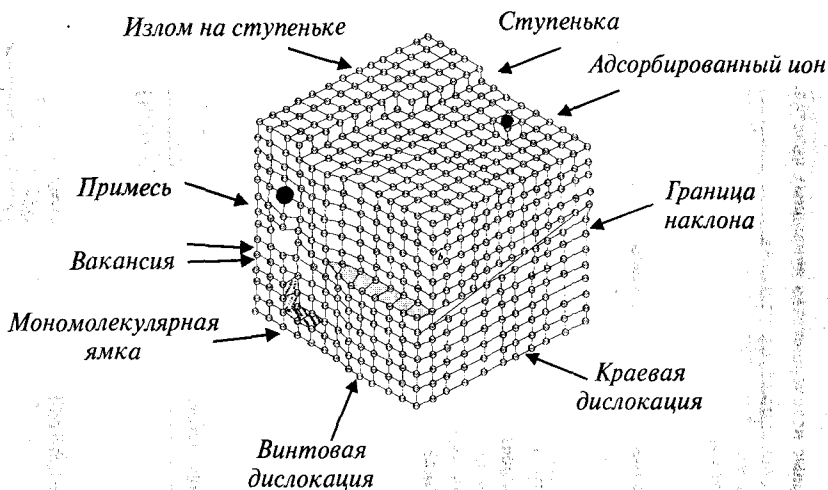


Рис.1.1. Основные несовершенства конечного кристалла

Рисунок 1.1 иллюстрирует самые общие несовершенства кристалла, а табл.1.1 представляет их сводку для ряда минеральных веществ различных классов - от породообразующих силикатов до самородных металлов. Таблица далеко не полна, поскольку объединяет лишь наиболее характерные случаи; к тому же исследования в данной области развиваются столь динамично, что никакие стационарные схемы не в состоянии полностью охватить их результаты. Однако, мы сочли необходимым сосредоточить внимание на конкретных примерах из области минералогии в ущерб подробному описанию типов, свойств и общих условий формирования дефек-

Таблица 1.1. Некоторые важнейшие структурные несовершенства природных кристаллов и их характеристики

Минерал	Типы (элементы) структурных несовершенств	Характеристики качественные	Характеристики количественные	Примечания
1	2	3	4	5
Оливин	Дислокационные микроструктуры. Планарные дефекты и частичные дислокации	Планарные дефекты в плоскостях (001) и (021) - монослой Ti-клиногумита	$R=1/4<011>$	Мантийный оливин; монокристаллы из кимберлита Баелл Парк, Аризона, США (Kitamura et al., 1987)
	Дислокационные субграницы, атмосферы Коттрелла	15% краевых дислокаций имеют атмосферу Коттрелла	11,3 мол.% фаялитового минала у дислокации, 9,1-10,4% - в бездислокационной области	
	Границы субзерен	Обогащение несовместимыми элементами: на порядок по Na и K по сравнению с внутренними участками зерен, а также Ti, Al, Cr, Zn, Ca, P.	Малоугловые границы различных типов	$\vec{b}=[100] \text{ и } [001] <\theta=0,8-1,4^\circ d=19-36 \text{ нм}$
То же				Сан Карлос, Аризона, США (Ricoult, Kohlstedt, 1983)
Гранат (гроссуляр)	Дислокации	Ростовые; полные и расщепленные	$\vec{b}=(a/2)<111>$ $\vec{b}=(a/4)<111>$	Белведер Маунтин, Вермонт, США (Allen et al, 1987)
Ортопироксен (Mg,Fe) ₂ Si ₂ O ₆	Дислокации, дефекты упаковки (ДУ), дислокационные стенки	Высокоупорядоченные, обусловленные деформацией ряды дислокаций, формирующие малоугловые границы блоков. Высокая концентрация плоских дефектов; полные дислокации по $\langle c \rangle$ расщепляются на 2 частичных	$\vec{b}=[001] R=1/4<001>$	Природно-деформированные ортопироксены из альпийских перидотитов, метаморфизованных в амфиболитовой фации (Steuten, Van Roermund, 1989)

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
	Плоскости спайности	Обогащенные несовместимыми элементами на 1-2 порядка по сравнению с объемом зерен (щелочные элементы, Ti, Zn, P)	-	Мантийные перидотиты, (Suzuki, 1987)
	Микродвойники, тонкие (на уровне элементарной ячейки) вросстки клинопироксена, частичные дислокации	Плоскость двойникования (100). Периодические двойники или группы двойников $\parallel a$ генерируют структуры, подобные политипам	-	Кристаллы различного происхождения, близкие по составу к энстатиту (Iijima, Buseck, 1975; Buseck, Iijima, 1975)
(Mg,Fe,Ca) ₂ Si ₂ O ₆	Зоны Гинье-Престона	Расположены по (100) и полностью когерентны с матрицей: дислокации не соответствуют отсутствию. Обогащены миналом волластонита по сравнению с окружающей ортопироксеновой матрицей и отличаются от нее пространственной группой симметрии	$l=1,8 \text{ нм}$ (1 элементарная ячейка) $l=20 \text{ нм}$ (земные ортопироксены) $l=10,8 \text{ нм}$ $l=450 \text{ нм}$ (лунные)	Кристаллы из флогопит-апатит-ортопироксеновых пегматитов. Бамбл, Юж. Норвегия; из ультрамафитового тела Вебстер в Джексон Каунти, Сев. Каролина; из лунных троктолитовых гранулитов (Nord, 1980)
Клинопироксен (Ca,Mg,Fe) ₂ Si ₂ O ₆	Ламелли распада (авгит-пижонит); ступени роста, дислокации, ДУ на границах ламеллей	Ламелли ориентированы по (100) и (001); тонкие ($< 100 \text{ нм}$) ламелли по (100) образуют малые углы ($\pm 2^\circ$) с с-осью авгита. Плотность ДУ в ламеллях растет с увеличением их толщины.	$l=15-1000 \text{ нм}$ $b=[001]$ $R=10/12[001] \rightarrow (5/12)[001]+(5/12)[001]$	Анортозитовый комплекс Ларамие, Вайоминг, США (Livi, 1987; Livi, Veblen, 1989)
Хлорит	ДУ, дефекты типа вычитания бруситового слоя (или внедрения талькового) и встройки фрагментов серпентиноподобных структур.	Деформационные ДУ, вызванные смещением \parallel базальным плоскостям и приводящие к полубеспорядочной упаковке	$R=(1/3)<010>$	Кристаллы из сланцев формации Орри, Центр. Пиреней, Испания (Bons, Schryvers, 1989)

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Кордиерит	Границы субзерен, двойники, отдельные прямолинейные дислокации, дислокационные стенки, ДУ, удлиненные дислокационные петли, диполи, тройные (узловые) точки	Микроструктура возникла вследствие дислокационного крипа. Петли в плоскостях (010) и (100). Тройные точки отвечают реакции $[001]+[100]=[101]$ Микродвойники по {130} и {110}	$\bar{b}=[001]$ $R=(1/2)[001]$	Природно-деформированный кордиерит из метавулканитов формации Кемио Ориярви, Финляндия (Roermund, Konert, 1990)
Калиевый полевой шпат	Дислокации, ДУ	-	$R=(1/2)\langle 001 \rangle$ $\bar{b}=c/2$ ширина ДУ ≥ 8 нм; энергия $0,07 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ $R=(1/2)\langle 101 \rangle$ со- отв. ≤ 3 нм и $0,25 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	(Zheng, Gandais, 1987)
То же	Дислокации несоответствия, минеральные микровключения	Периодически расположенные краевые дислокации снимают несоответствие по (020) мезопертитов, формируя чисто полуконгерентную межфазную границу. Микровключения зарождаются на выходах этих дислокаций	$d=100-150$ нм; $\bar{b}=(1/2)\langle 110 \rangle$ $r=30$ нм	Мезопертиты из габбросиенита плутона Клоккен, Юж. Гренландия (Brown, Parsons, 1984)
Адуляр	Аномальная "твидовая" структура	Ортогональные поперечные волны дисторсии, взаимодействие которых понижает свободную энергию моноклинной фазы	$\lambda \sim 10$ нм	(McConnell, 1971)
Микроклин	"Твидовая" модуляция, тонкие двойники, полисинтетические сдвоенные ламеллы распада (альбит), дислокационные субграницы	-	$\lambda \geq 2$ нм, $h < 20$ нм $d \geq 10$ нм	Различные районы пакистанских Гималаев (Zeitler, FitzGerald, 1986)

12

13

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Промежуточный микроклин	Структурные домены	Линзовидная форма. Синусоидальный и "шевроновый" характер плоскостей (201), неискаженный (020)	Минимальный размер: $16 \times 2 \times 50$ элементарных	Мегакристы из гранодиорита Камерука, Юго-Вост. Австралия (Eggleton, Buseck, 1980)
Слюды: Биотит	Дислокационные скопления, различные планарные дефекты по (001): ДУ, двойники, сверхструктуры, плоскости спайности; границы субзерен	В скоплениях большинство дислокаций прямолинейны; широкие вариации плотностей дислокаций и ДУ; под воздействием стресса образуются полные дислокации, которые диссоциируют на частичные; ДУ имеют как деформационное, так и ростовое происхождение	$\rho < 10^8 - 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ $h = 14$ нм	Деформированные и перекристаллизованные слюды из пегматита Кава ди Мика, Итальянские Альпы (Bell, Wilson, 1981)
Мусковит	Дислокации и ДУ, дислокационные субграницы, стенки	В стенках присутствуют полные и частичные дислокации. Единичные дислокации диссоциируют под влиянием внешнего напряжения	$\rho = 10^8 \text{ см}^{-2}$, $b=[100]$ в стенке; $[100] = (1/6)[310] + (1/6)[\bar{3}\bar{1}0]$	То же
Минералы SiO ₂ Кварц	Дислокации	Очаговое распределение; скопления деформационного происхождения: петли, фрагменты источников Франка-Рида	ρ (в очагах) $\geq 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$, $\bar{b} = a < 11 \bar{2} 0 >$ $\bar{b} = (a+c) < 11 \bar{2} 3 >$	(Миусков и др., 1973)
	Дислокации	Единичные и пучки, предположительно ростового происхождения	$\rho \geq 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$	(Соловьева, Карякина, 1988)
	Микроблочность	-	$D(\text{ОКР}) = 61-83$ нм; $D(\text{ОКР}) = 45-52$ нм (халцедон)	Ассоциация кварц-агат в вулканитах (Blankenburg, Berger, 1981)
Опал, халцедон	Микрокристалличность - планарные дефекты	-	$r = 10-50$ нм	(Graetsch et al., 1987)

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
Магнетит	Дислокационные сетки	Ортогональные системы дислокаций, ориентированных $\parallel\{100\}$; образовались в результате высокотемпературных деформаций при прогрессивном метаморфизме	$D \sim 10 \mu\text{м}$	Кристаллы из железистых пород Украинского щита (Пиковский, 1981)
	Микроблочность	-	$D(\text{ОКР}) \sim 30-70 \text{ нм}$ $\langle e^2 \rangle = 3 \cdot 10^4 - 1,3 \cdot 10^3$	Образцы из скарновых месторождений (Мазуров и др., 1983)
	То же	-	$D \leq 1 \mu\text{м}$	Гараева, Шерстобитова, 1988)
Хромовая шпинель	Дислокационные диполи, слетения, границы субзерен	Дислокации в субграницах расположены регулярно; два ряда ($b = (1/2)[1\bar{1}0]$ и $(1/2)[011]$ соотв.)	$b = (1/2)\langle 110 \rangle; \theta < 1^\circ$	Кристаллы из серпентинизированного хромитита, меланж Кентинг, Южный Тайвань (Hwang et al., 1988)
Кальцит	Ростовые дислокации, двойниковые прослойки с дислокационными границами	Линии дислокаций $\parallel[11\bar{2}]$	-	(Бенгус и др., 1960)
	Смешанные дислокации	Ровные ряды, параллельные направлениям $\langle 100 \rangle$ или $\langle 110 \rangle$	$\bar{b} = 1/2\langle 1\bar{1}0 \rangle$	Пластика, выколота по $\{100\}$ из монокристалла Исландского шпата (Brailon et al., 1974)
Доломит	Полукогерентные домены кальцита, дислокации несоответствия, сверхструктуры	Экстралоскости в кальците снимают несоответствие по (0001) на границе с доломитом	-	Богатый Са доломит, формация Лост Бэрроу, Ю.-В. Калифорния (Meike et al., 1988)
Сфалерит	Дислокации	Неравномерное распределение (скопления?)	$\rho = 10^7 - 10^9 \text{ см}^{-2}$	4 мас.% FeS (Бритун, Пилянкевич, 1982)
	Полисинтетические двойники	-	$h = n \cdot n \cdot 10^3 \text{ нм}$	20 мол.% FeS; рудник Хосокура, Япония (Akizuki, 1981)

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
	То же	-	$h = 2-6 \text{ нм}$	Пай-Хой, Полярный Урал; 0,8-2,2 мол.% MnS + 2,2-2,6 мол.% CdS + 0,005-0,6 мас.% Cu (Макеев, Таясон, 1979)
	ДУ, дислокации различных типов	-	$\bar{b} = (1/2)\langle 1\bar{1}0 \rangle$ (полн.) $\bar{b} = (1/6)\langle 112 \rangle$ (част. Шокли). Энергия ДУ: $0,004-0,008 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ $\rho = 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$	5 мас.% Fe (Couderc et al., 1983)
Халькопирит	Дислокации: полные, парные, частичные, винтовые; деформационные двойники, ДУ	Многочисленные реакции расщепления дислокаций	$\bar{b} = (1/2)\langle 3\bar{1}\bar{1} \rangle$ $\bar{b} = \langle 110 \rangle$ $\bar{b} = (1/2)\langle 1\bar{1}1 \rangle$ (винтовые)	Образец из природных монокристаллов, деформированный при 300 МПа и 200°C (Couderc, Hennig-Michaeli, 1988)
Галенит	Микроблочность, микрористалличность	Однородная мозаичная структура ("массивные" кристаллы); мелкодисперсная глобулярная масса, фрамбоиды	$D \sim 200-500 \text{ нм}$ $r \sim 50-100 \text{ нм}$	Образцы из Саурейского стратиформного полиметаллического месторождения (Полярный Урал) (Широбокова, Шерстобитова, 1986)
	Границы мозаичных блоков	Малоугловые дислокационные границы блоков и субблоков (границы наклона, кручения); первичная (сингенетическая) мозаичность структуры кристаллов	$\theta = 1-2^\circ$ (блоки) $\theta = 0,25^\circ$ (субблоки) $\rho = 1-3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$	Свинцово-цинковые месторождения гидротермально-метасоматического генезиса, Центр. Родопы, Болгария (Бонев, 1980)
Пирит	Дислокации, ДУ	Ошибки упаковки в плоскостях $\{100\}$	$\bar{b} = a\langle 100 \rangle$	Месторождения Дегтярка, Урал; Логроно, Испания (Couderc et al., 1980)

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5
	Дислокационные диполи, петли, сплетения, границы субзерен, планарные дефекты	ДУ находятся в двух плоскостях {001}, субграницы образованы двумя семействами дислокаций, расположенных регулярно $tr\{[010]$ и $[001]$	$R=a<0;0,27;$ $0,5^{\circ}>\theta<1^{\circ}$	Кристаллы из серпентинизированного хромитита меланжа Кентинг, Юж. Тайвань (Hwang et al., 1988)
	Дислокации	-	$\bar{b}=a<100>$ $\rho=5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$	Скрученные и мозаичные кристаллы м-ния Калангуй (Вост. Забайкалье) (Бородин, 1963)
	Микрокристалличность	Кристаллиты, слагающие фрамбоиды	$r \sim 0,5$ до 3 мкм	Полиметал. месторожд. гидротерм.-осадочн. генезиса Филизчай, Кизилдере, Вост. Кавказ; Жайрем, Центр. Казахстан, (Скрипченко, 1980)
	Микроблочность	-	$D(\text{ОКР})=100 - 300 \text{ нм}$ $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}=0,5-1,5 \cdot 10^{-3}$	Колчеданное месторожд. Блява, Юж. Урал (Ярош, 1973)
	То же	-	$D(\text{ОКР})=70-1000 \text{ нм}$ $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}=0,08-0,9 \cdot 10^{-3}$	Различные м-ния Казахстана (Слюсарев и др., 1981) <i>Детали в след. работе к (17с)</i>
Золото самородное	Мозаичность, дефекты уфковки, микрокристалличность	Изометричные, округлые блоки, часто полигональные с формами (111)	$\theta \sim 5^{\circ} - r'$ $h \sim 10^{-10^3} \text{ нм}$	Малоглубинные м-ния (Петровская, Новгородова, 1980)

Примечания. \bar{b} - вектор Бюргера; R - вектор смещения (для планарных дефектов); a, c - параметры элементарных ячеек; ρ - плотность дислокаций; λ - длина волны модуляции; h - толщина двойниковых ламелл; l - толщина ламелл распада или зон Гинье-Престона; l' - длина ламелл или зон Гинье-Престона; D - размер кристаллитов (блоков мозаики); $D(\text{ОКР})$ - то же, по рентгеновским данным (размер областей когерентного рассеяния); $\langle \varepsilon^2 \rangle$ - среднеквадратичные микродеформации; r - размер микрокристаллических индивидов или минеральных включений; θ - угол разориентации блоков (зерен); d - расстояние между дислокациями в субгранице.

тов, что достаточно полно освещено в специальной литературе (Lasaga, 1981; Предводителей и др. 1986; Жданов, Хунджуа, 1988; Таусон, Абрамович, 1988 и др.). Это связано, прежде всего, с разработкой количественной теории минеральных равновесий структурно-несовершенных кристаллов и численным моделированием специфических явлений, возникающих в системах с реальными кристаллами фаз, для чего требуются характеристики дефектной структуры конкретных минералов.

Дефекты удобнее всего классифицировать по числу измерений, в которых они имеют макроскопические размеры, хотя надо признать, что классификация по признаку размерности недостаточна, так как она не дает представлений о механизмах образования и роли тех или иных дефектов в геохимических и физических процессах.

Точечным (нульмерным) дефектом называется искажение структуры, малое во всех трех измерениях, локализованное в области кристалла величиной от одного до нескольких атомных объемов. Точечные дефекты подразделяются на собственные и примесные. К собственным относятся вакансии (дефекты Шоттки) и междоузельные атомы, френкелевские пары (вакансия+междоузельный атом), антиструктурные дефекты (атомы, "перепутавшие" подрешетки), а также небольшие комплексы упомянутых дефектов (дивакансия, краудион и т.д.). Примесные дефекты - это атомы (ионы) примесного элемента в позиции замещения или внедрения по отношению к атомам основного элемента. Собственные дефекты могут образовывать комплексы с примесными, например, вакансия+примесь. Более сложные группы точечных дефектов, объединенных в большие кластеры, меняют свое качество, переходя (по мере увеличения их размера) в разряд плоских или объемных дефектов (поры, включения).

Кластеры точечных дефектов более всего характерны для структур минералов со значительными отклонениями от стехиометрического состава, таких как вюстит ($Fe_{1-x}O$), дигенит ($Cu_{2-x}S$) и другие (Radler et al., 1990; Pierce, Buseck, 1978). Наиболее устойчивые кластеры в вюстите имеют в своей основе ячейку из четырех вакансий в октаэдрических позициях железа, координирующих по тетраэдру один атом железа в междоузлии (кластер 4:1, характерный для небольших x). При высоких температурах и достаточно больших x превалирует кластер 7:2, в котором междоузельные атомы Fe располагаются на расстоянии $1/2 \langle 110 \rangle$ межатомного вектора (Radler et al., 1990). Понижение температуры увеличивает размер кластеров, уменьшая таким образом число свободных вакансий: $4:1+7:2 \rightarrow$

7:2+10:3→10:4. Устойчивость последнего в отношении "элементарного" кластера 4:1 зависит от примесных дефектов: замещение Fe крупным катионом (Ca^{2+}) способствует рассасыванию крупных кластеров (Carel, Gavargi, 1990).

Другой пример кластеризации дефектов дают кристаллы флюорита CaF_2 с редкими землями в качестве примесей. Напомним, что по предположению В.М.Гольдшмидта (Основные идеи..., 1933) редкоземельный ион Ln^{3+} или Y^{3+} замещает Ca^{2+} в его регулярных позициях, а компенсирующий избыточный заряд дополнительный ион F^- оказывается в центре пустых кубов из ионов фтора. Однако, при этом должны были бы возникнуть слишком короткие расстояния $\text{F}^- - \text{F}^-$ (2,35 Å) по сравнению с суммой ионных радиусов F^- (2,66 Å) и слишком сильным стало бы отталкивание между соседними ионами фтора. Более поздние структурные исследования (Цыценко, 1987; Максимов и др., 1986) показали, что эта модель не вполне верна (см. также Главу II). Помимо смещения той части основных ионов фтора, которые оказываются ближайшими соседями внедренных ионов F^- , в структуре образуются кластеры тисонитоподобного строения из 10 ионов Ln^{3+} , 30 ионов F^- и 20 вакансий в анионных позициях структуры флюорита.

Точечные дефекты (особенно примесные) - единственный тип несовершенств реального кристалла, широко учитываемый в геохимии, причем (и это важно) - на достаточно строгих основаниях (см. Главу II). Они свойственны в той или иной мере всем природным кристаллам без исключения, что и определило их особую роль. Точечные дефекты вызывают заметные искажения кристаллической решетки, состоящие в смещении окружающих дефект атомов из их "идеальных" положений. Поэтому точечный дефект может рассматриваться как источник внутренних напряжений, однако его возмущающее действие на структуру кристалла этим не ограничивается. Наличие нульмерного нарушения структуры может приводить к изменению массы одной или нескольких элементарных ячеек, а также к локальному изменению силовых постоянных связей между атомами и, соответственно, локальных упругих модулей в кристалле (Косевич, 1972). Кроме того, вакансии изменяют распределение величин динамических атомных смещений, вызывая изменение фононного спектра кристалла (Вайполин, 1990).

Все эти возмущения идеальной кристаллической решетки служат причиной взаимодействия точечных дефектов между собой и с дефектами других типов. В реальном кристалле примесные атомы

распределяются неравномерно, обогащая границы и субграницы зерен, сегрегируясь на дислокациях, дефектах упаковки и других несовершенствах, что особенно контрастно проявляется на уровне микроконцентраций. При высоких содержаниях примесных компонентов, т.е. в изоморфных смесях, неоднородности очень часто проявляются в виде зональности и секториальности смешанных кристаллов. Они не так контрастны, как в случае микропримесей, но имеют не менее важное генетическое значение. Ввиду всеобщего распространения точечных дефектов они специально не оговариваются в табл.1.1, хотя некоторые структурные несовершенства минеральных кристаллов, включающие рассматриваемые дефекты, в ней представлены.

Важно заметить, что точечные дефекты могут существовать в условиях термодинамического равновесия, хотя нередко присутствуют в концентрациях, превышающих равновесные.

С большой долей условности к собственным точечным дефектам можно отнести и атомы, занимающие "неправильные" положения (в которых при достижении равновесия должны были бы находиться атомы другого элемента) при распределении по неэквивалентным кристаллографическим позициям структуры. Этот широко распространенный в минеральных кристаллах тип структурного несовершенства представляет для геохимии твердого тела особый интерес, поскольку позволяет получать разнообразную информацию об условиях образования и термической истории многопозиционных кристаллов (см. Главу V). Вообще же геохимическая роль точечных дефектов весьма значительна. Они во многом определяют транспортные явления в минералах, так как механизм наиболее быстрой диффузии чаще всего связан с перемещением вакансий как самых подвижных квазичастиц. В кристаллах с высоким потенциальным барьером зарождения дислокаций (корунд, гранат) точечные дефекты осуществляют макроскопический перенос вещества в полях напряжений, принимая на себя роль носителей пластической деформации, которая в более пластичных минералах принадлежит дислокациям (Панин и др., 1985). По-видимому, в качестве возможного механизма течения мантийных пород следует рассматривать диффузионный крип некоторых минералов мантии, осуществляющийся за счет диффузии точечных дефектов из области высокого давления в область низкого (Sammis, 1989). Примесные точечные дефекты широко используются как геохимические индикаторы для идентификации процессов смешения магм, частичного плавления, фракционирования минералов в процессах дифференциации в магматических системах и др. Кроме того, не следу-

ет недооценивать значения точечных дефектов для разработки и применения методов геологического датирования минералов и горных пород (Grun, 1989; Forster et al, 1990 и др.).

Линейные (одномерные) дефекты (дислокации, цепочки вакансий, межузельных атомов и т.д.) - это нарушения структуры, малые в двух измерениях, но сравнительно протяженные в третьем. Главную роль среди дефектов этого вида играют дислокации, основными типами которых являются краевая и винтовая дислокации (рис.1.1). Согласно основоположнику теории дислокаций Г.И.Тейлору, дислокация представляет собой край недостроенной атомной плоскости (экстраплоскости), обрывающейся внутри кристалла (Предводителев и др., 1986). Дислокацию Тейлора принято называть краевой. В.Л.Инденбом (1960) дал более общее определение: "Дислокация - это линейный дефект, нарушающий правильное чередование атомных плоскостей". Краевую дислокацию можно представить как результат внедрения в решетку кристалла лишней атомной полуплоскости; край такой полуплоскости соответствует линии дислокации. Эта линия не обязательно должна быть прямой, направление ее в пространстве характеризуется единичным вектором g . Сдвиг кристаллической решетки - следствие внедрения лишней полуплоскости - описывается вектором сдвига, вектором Бюргерса, являющимся важнейшей ее характеристикой. Вектор Бюргерса краевой дислокации перпендикулярен соответствующей дислокационной линии ($b \perp g$), вектор b винтовой дислокации - параллелен ей ($b \parallel g$). В реальном кристалле часто реализуется промежуточный случай, когда вектор Бюргерса и линия так называемой смешанной дислокации образуют угол θ ($0^\circ < \theta < 90^\circ$ или $90^\circ < \theta < 180^\circ$). В таком случае вектор Бюргерса можно разложить на краевую b_{\perp} и винтовую b_{\parallel} компоненты. Хорошо известная в алмазоподобных структурах так называемая шестидесятиградусная дислокация является примером смешанной дислокации с небольшим вкладом винтовой компоненты.

Вектор Бюргерса не обязательно представляет собой элементарный трансляционный вектор решетки Браве, но часто является таковым. Если же вектор b составляет только часть трансляционного вектора, то соответствующая дислокация определяется как частичная.

Собственная энергия дислокации пропорциональна квадрату вектора Бюргерса, поэтому все эффекты, связанные с наличием у дислокаций и их скоплений упругих полей, сильно зависят от его величины. Важной характеристикой реального кристалла является

плотность дислокаций. Так как свойства дислокаций и их положение в пространстве определяются векторными величинами (единичным вектором \mathbf{g} и вектором Бюргерса \mathbf{b}), плотность дислокаций является тензорным параметром. Однако, чаще используют скалярную плотность дислокаций ρ , полученную интегрированием и суммированием ориентационной функции распределения $\Phi(l)$ по всем направлениям l и возможным векторам Бюргерса (Предводителев, 1975):

$$\rho \approx \sum_b \sum_{\vec{l}} \Phi_b(\vec{l}) d\Omega, \quad (1-1)$$

где $d\Omega$ - малый телесный угол.

Скалярная плотность дислокации ρ равна суммарной длине дислокационных линий в единичном объеме кристалла (размерность ρ - длина⁻²). Параметр ρ может зависеть от положения единичного объема в кристалле. Плотность дислокаций в отожженных, достаточно совершенных кристаллах колеблется примерно от 10^2 до 10^6 , в деформированных кристаллах - от 10^9 до 10^{13} см⁻². В минералах, как видно из табл.1.1, ρ принимает промежуточные значения - 10^6 - 10^9 см⁻², хотя локально может достигать 10^{10} см⁻² и выше (например, в природном деформированном биотите).

Любая дислокация является источником упругого поля, и атомная структура кристалла на достаточном удалении от линии дислокации соответствует упруго искаженной структуре идеального кристалла. Но в непосредственной близости от линии дислокации (на расстояниях порядка нескольких векторов Бюргерса), в области, называемой ядром дислокации, нарушения структуры весьма значительны, а соответствующая плотность энергии сравнима со скрытой теплотой плавления кристалла. Заполняющий данную область материал, строго говоря, уже нельзя считать кристаллическим. Это создает определенные трудности при оценке энергии дислокаций и других используемых в теоретических расчетах величин. В литературе имеются различные оценки энергии ядра дислокации, составляющей обычно 10-20% полной ее энергии.

Дислокации обычно присутствуют в кристаллах с момента возникновения последних (Коттрелл, 1969). Ростовые дислокации прямолинейны и ориентированы согласно направлениям роста кристалла (Klapper, 1980). Дислокации деформационного происхождения часто криволинейны или состоят из произвольно ориентированных прямолинейных отрезков. Они обычно приурочены к

полосам скольжения, границам деформационных двойников и т.д. О деформационном происхождении дислокаций говорит появление петель, сплетений, указывающих на действие так называемого источника Франка-Рида (Ван Бюрен, 1962), считающегося в настоящее время наиболее важным для размножения дислокаций при приложении деформирующего напряжения. Все эти типы дефектов очень часто наблюдаются в минералах, испытавших пластическую деформацию в естественных или в лабораторных условиях (табл. 1.1).

Точечные дефекты, например, атомы изоморфной примеси, которые можно рассматривать как положительные и отрицательные центры дилатации, могут взаимодействовать своими упругими полями с полем дислокации. При этом они перераспределяются таким образом, что вокруг дислокаций появляются обогащенные примесями "облака" или обедненные зоны (Фридель, 1967). "Облако" атомов примеси вокруг дислокации (атмосфера Коттрелла) закрепляет ее и является причиной целого ряда важных эффектов (наличие "зуба" текучести и др.). В настоящее время имеются прямые наблюдения атмосфер Коттрелла в минералах, выполненные с помощью электронного микроскопа высокого разрешения с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (табл. 1.1).

Как отмечалось выше, основная часть свободной энергии дислокации - это энергия E_y упругого поля вокруг нее, т.е. в области кристалла, непосредственно к ней примыкающей. Величина E_y пропорциональна квадрату вектора Бюргерса. В случае, если две дислокации с векторами Бюргерса b_1 и b_2 способны объединиться с образованием одной дислокации с вектором Бюргерса b_3 , то изменение E_y будет пропорционально величине $(b_3^2 - b_1^2 - b_2^2)$. Когда E_y положительна, объединенные дислокации неустойчивы и отталкивают друг друга, стремясь обособиться. При отрицательной величине E_y дислокации объединяются; если же $E_y = 0$, то устойчивость системы будет определяться иными факторами, например, числом искаженных или разорванных связей (Hornstra, 1958).

Таким образом, контактное взаимодействие дислокаций может приводить к их ассоциации или диссоциации, которые совместно с аннигиляцией исчерпывают набор дислокационных реакций. Возможность первых двух процессов определяется критерием квадрата вектора Бюргерса:

$$\begin{array}{l} |b_3|^2 < |b_1|^2 + |b_2|^2 \\ |b_3|^2 > |b_1|^2 + |b_2|^2 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{ассоциация} \\ \text{расщепление.} \end{array}$$

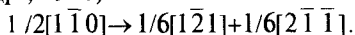
Реакция аннигиляции имеет место тогда, когда векторы Бюргера параллельных дислокаций равны по величине, но противоположны по знаку.

Результатом взаимодействия дислокаций двух или нескольких семейств,двигающихся в одной и той же плоскости скольжения, может явиться образование устойчивых дислокационных ансамблей - дислокационных сеток. Такие плоские скопления дислокаций создают дальнедействующие поля напряжений, повышая упругую энергию кристалла. Компенсация дальнедействующих полей осуществляется путем формирования ансамбля дислокационных диполей или двухслойных сеток, образованных взаимодействующими дислокациями противоположных знаков (Предводителев и др., 1986). Упорядоченные скопления дислокаций формируют различные внутрискристаллические границы, рассматриваемые ниже.

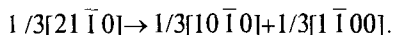
Плоские (двумерные) дефекты - это границы кристаллических зерен и двойников, субграницы зерен и блоков мозаичных кристаллов, межфазовые границы, дефекты упаковки, а также сама поверхность кристалла. Хотя отнесение поверхности к данному типу структурных несовершенств не вполне очевидно, многие исследователи придерживаются такой точки зрения. Так, по Г.С.Жданову и А.Г.Хунджуа (1988), поверхность представляет собой двумерный структурный дефект, что объясняется свойствами атомов в поверхностном слое, существенно отличными от свойств атомов, расположенных в объеме кристалла. Отметим, что все виды плоских дефектов, включая в какой-то мере и поверхность кристалла, можно интерпретировать в рамках дислокационных представлений. Наиболее просто в этом плане описать дефект упаковки (ДУ), под которым (в самом общем случае) понимают любое отклонение от нормальной для данного кристалла последовательности в расположении атомных слоев. В гранцентрированной кубической структуре с идеальной последовательностью плотноупакованных атомных сеток ABCABC... возможны следующие типы дефектов упаковки (Вишняков, 1975): 1)деформационный (дефект вычитания) - ABCAВABC...; 2)двойной деформационный (дефект внедрения) - ABCAВCABAВABCABC...; 3)ростовой (двойниковый дефект) - ABCAВCABAВCBAВ... . В гексагональной плотноупакованной структуре (АВАВА...) могут присутствовать дефекты упаковки следующих типов (Вишняков, 1975; Sebastian et al, 1982): 1) ростовой (дефект вычитания) - АВАВАСАСАС...; 2)деформационный - АВАВАСВСВС... или АВАВАСВАВА...; 3)типа смещения слоя - АВАВCBAВAВ...; 4)дефект внедрения - АВАВCABAВ... .

В англоязычной литературе ДУ типа вычитания и внедрения называют соответственно *intrinsic* и *extrinsic stacking faults*. В принципе, они могут быть представлены как встройки двойниковых ламелл различной толщины, причем сдвиг двойниковой границы (одной или двух атомных плоскостей) вводит частичные дислокации разного типа (Hornstra, 1958). Сдвиг трех атомных плоскостей вводит дефект иного рода, не являющийся, вообще говоря, дислокацией, поскольку он имеет нулевой вектор Бюргера: по обе стороны границы каждая третья плоскость имеет несмещенное положение. Таким образом формируется двойниковая граница (шов), которую можно рассматривать как двойниковый дефект.

В структуре с ГЦК-решеткой полная дислокация $a/2\langle 110 \rangle$ образует две частичные дислокации Шокли по реакции (Предводителей и др., 1986):



Между ними в плоскости скольжения лежит дефект упаковки. В кристаллах с ГПУ-решеткой (вуртцит, гринокит, цинкит и др.) аналогичная реакция образования частичных дислокаций Шокли имеет вид:



Векторы Бюргера дислокаций Шокли лежат в плотноупакованных плоскостях, параллельно которым легко осуществляется сдвиг, и пара таких частичных дислокаций может скользить как одно целое в плоскости ДУ (Коттрел, 1969). В связи с этим дислокации Шокли очень подвижны: их называют скользящими. В отличие от них, частичные дислокации Франка с вектором Бюргера $a/3[111]$, расположенные перпендикулярно плоскостям дефектов (111), не могут скользить, и способны перемещаться только неконсервативно, т.е. за счет диффузии атомов или вакансий (Предводителей и др., 1986). "Сидячие" дислокации Франка могут образовываться при удалении или внедрении участка плотноупакованной плоскости в слоистую последовательность в результате захлопывания диска вакансий (при закалке кристалла) или образования диска междоузельных атомов (облучение частицами высоких энергий). Вследствие подобных отношений, протяженные и точечные дефекты тесно связаны, взаимозависимы, что обычно лучше всего проявляется в нестехиометрических минералах (например, рутиле). Эти взаимосвязи осуществляются путем необратимых процессов, в которых принимают участие небольшие кластеры точечных дефектов с размерами порядка 0,5-1 нм (Blanchin, Bursill, 1984). ДУ широко распространены в слоистых структурах (слюды, хлорит), но присутствуют и в цепочечных силикатах - пироксенах

(Buseck, Veblen, 1981), а также в сульфидных и других минералах с плотноупакованными структурами, где они зачастую имеют низкую энергию. Например, в сфалерите полные дислокации скорее всего будут диссоциированы на частичные (табл.1.1). Поскольку векторы Бюргера частичных дислокаций меньше по величине, чем полных, можно ожидать лишь незначительного перераспределения точечных дефектов при их взаимодействии с ДУ. Однако, в кристаллах, содержащих ДУ, возможна неоднородность иного типа, вызванная так называемой сегрегацией по Сузуки (Ван Бюрен, 1962). Суть явления в том, что примесному компоненту, если он способен понизить свободную энергию ДУ, термодинамически выгодно расположиться преимущественно в области ДУ, а не в объеме неискаженного кристалла. Выражения для величины адсорбции примеси на ДУ получены в различных приближениях во многих работах (Фридель, 1967; Hirth, 1970; Varschavsky, 1975). Поскольку энергия ДУ значительно выше у ионных соединений, чем у ковалентных ($\gamma \sim 10z^2$ Дж \cdot м⁻², где z -заряд), ковалентные примеси будут обладать сильной тенденцией адсорбироваться на ДУ. По-видимому, участки наибольшего обогащения примесями по механизму Сузуки будут располагаться вблизи когерентных двойниковых границ, т.к. в областях кристалла, прилегающих к таким границам, энергия ДУ резко понижена и полные дислокации, в основном, расщеплены (Gleiter, Klein, 1973). Электронная микроскопия высокого разрешения выявила, например, в синтетических двойниках благородной шпинели $MgAl_2O_4$ скопления дефектов, примесей и изменения степени порядка в размещении катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, приуроченные к двойниковым границам по плоскости (111) (так называемый шпинельный закон двойникования) (Carter et al., 1987). Наконец, в плоскости ДУ может произойти выделение слоя собственной фазы примесного компонента, что связано со способностью дислокаций облегчать зарождение новой фазы путем испускания или поглощения вакансий, необходимых для уменьшения объемных изменений при образовании выделения (Фридель, 1967). Не исключено, что бруситовые монослои в оливине (табл.1.1) имеют такую природу.

Расположение ДУ в кристалле можно считать неупорядоченным (статистическим) только при малых концентрациях таких дефектов. Когда дефекты упаковки в достаточной степени сближены, в их расположении начинают проявляться корреляции, а при определенных концентрациях ДУ они размещаются в кристалле полностью упорядоченно, образуя фактически новую плотноупакованную фазу. Такие структуры, характеризующиеся кратным увеличением

одного из параметров решетки, являются политипными. Следовательно, политипы можно рассматривать как продукт упорядочения дефектов упаковки. Политипия достаточно широко распространена в природных кристаллах (слюды, хлориты, сульфиды Zn, Mo, Sn и др.).

В соответствии с существующими взглядами реальный кристалл можно считать построенным из относительно совершенных по структуре кристаллических блоков, разориентированных друг относительно друга. Механические напряжения, возникающие на границах блоков при сопряжении их кристаллических решеток, снимаются при появлении на границах упорядоченно расположенных дислокаций, образующих сетки, ряды и т.д. Подобные дислокационные образования возникают и на границах фаз - продуктов распада твердых растворов.

Два главных типа дислокационных межблочных границ - это граница наклона и граница кручения (Хирш, 1960). В случае границы наклона поворот свободных блоков осуществляется вокруг оси, лежащей в плоскости границы; для границы кручения ось вращения перпендикулярна к плоскости границы. Оба типа границ могут содержать краевые, винтовые и смешанные дислокации. Если граница наклона состоит только из одной системы параллельных краевых дислокаций (рис.1.1), она называется простой (симметричной). Важно подчеркнуть, что рассматриваемые границы не создают дальнедействующих полей напряжений и образующие их дислокации находятся в состоянии устойчивого равновесия: при малых смещениях дислокации возникает сила, возвращающая ее в границу (Предводителев и др., 1986).

Соответствующие простой границе наклона дислокационные стенки обычно присутствуют в кристаллах, выращенных из расплава или отожженных после пластической деформации (Lang, 1973). Несовершенства такого типа характерны и для минеральных кристаллов (табл. I.1). Благодаря своей устойчивости и наличию упругого поля (хотя и быстро спадающего по мере удаления от стенки), они могут оказывать влияние на распределение примесных элементов в фазах минеральных систем (см. гл. VI).

В отношении еще одного типа планарного дефекта - свободной поверхности кристалла - следует заметить, что он является самым общим несовершенством кристаллической структуры минералов. Рельеф граней реальных кристаллов бывает очень сложным: высота ступеней роста (рис.1.1) сильно варьирует как в микро-, так и в макромасштабе. В первом случае рельеф поверхности имеет исключительное значение для образования дислокаций, блоков, а

также адсорбции примесных атомов из внешней среды. Необходимо принимать во внимание и возможность существенных изменений структуры и химического состава минералов в поверхностном слое по сравнению с объемом: они начали систематически изучаться с помощью методов спектроскопии поверхности лишь в последнее время (Нефедов и др., 1972; Grant et al., 1974; Tossell, Vaughan, 1987; Buckley, Walker, 1988 и др.).

Дислокации и ДУ иногда объединяют понятием *extended defects* (протяженные дефекты), включающим и свободную поверхность кристалла. Они чрезвычайно широко проявлены в минеральных кристаллах самого различного происхождения (табл.1.1), и их роль для геохимии твердого тела невозможно переоценить. Традиционно считают (Lasaga, 1981), что протяженные дефекты (прежде всего дислокации) обеспечивают пути ускоренной диффузии атомов, стимулируют гетерогенное зарождение новых фаз в исходном кристалле при эксолюции (выделении) из твердых растворов, участвуют в процессах роста кристаллов, вызывают ползучесть минералов мантии и так далее. Анализ дислокационной микроструктуры позволяет конкретизировать взгляды на термическую и деформационную историю минералов. Так, этапы геологической истории пироксенов могут быть выявлены на основе распространенности и характера микродвойников в энстатите, поскольку клиноэнстатит, развившийся непосредственно из ортоэнстатита путем сдвигового либо "массивного" бездиффузионного превращения, отличается по особенностям своей микроструктуры от клиноэнстатита, образовавшегося из высокотемпературной протоэнстатитовой фазы (Buseck, Iijima, 1975). Генетическая информация поступает также из электронномикроскопического изучения зон Гинье-Престона и модулированных структур спинодального распада - метастабильных (предраспадных) образований, присутствие, размер и распределение которых является функцией термической истории минерала (Хисина, 1987). Пироксены с наиболее низкими скоростями субсолидусного оствывания и относительно более высоким содержанием властонитового минала характеризуются наибольшими концентрациями таких несовершенств (Nord, 1980). Плотность дефектов в эксолюционных ламеллях пироксенов ряда авгит-пижонит (Robinson et al., 1977), как и других минералов (например, полевых шпатов), является показателем уровня термических деформаций и может быть индикатором температурных условий образования ламеллей.

Объемные (трехмерные) нарушения структуры - четвертый тип дефектов кристаллической решетки - включает в себя макроскопи-

ческие ассоциации точечных дефектов (поры, кристаллические и жидкие включения, ламелли распада в двухфазных кристаллах и т.д.). В вопросе о микроблочности (микрористалличности) мы обычно акцентируем внимание на границах раздела, игнорируя возможность некоторых различий в структуре самих блоков. Если таковые имеются, блоки тоже следует рассматривать как объемные несовершенства кристалла. К такого рода несовершенствам можно (с некоторой долей условности) отнести и области кристалла с различной спонтанной деформацией структуры, т.е. структурные домены.

Объемные дефекты представляют очень большой геохимический интерес: с ними связывают непреходящие надежды на получение достоверной информации о составе среды и параметрах минералообразования. Исторически сложилось так, что именно они, наряду с дефектами точечными, подвергались наиболее интенсивному изучению и широкому использованию в геохимической практике (термобарогеохимия по включениям). В предлагаемой работе трехмерные структурные несовершенства затрагиваются в минимальной степени. Предстоит еще разобраться в вопросе о том, в какой мере равновесия кристаллов с такими дефектами могут быть описаны с помощью формализма, основанного на концепции вынужденных равновесий (Тausон, Акимов, 1991).

При внимательном изучении данных табл.1.1 можно сделать несколько интересных, на наш взгляд, обобщений. Прежде всего, в результате рассмотрения существующих в минералах структурных дефектов напрашивается вывод о том, что в целом для минералов характерны те же типы несовершенств структуры, которые присущи и неорганическим кристаллам. Нет принципиальных различий ни в классификации, ни в способах образования структурных несовершенств. Отличие может состоять только в многообразии физико-химических факторов, влияющих на минералы в природной обстановке, многокомпонентности геохимических систем, что предполагает и большие возможности для возникновения и их устойчивых ансамблей. Это выражается в нередко наблюдаемом обилии дефектов различных типов в одном и том же образце минерала. Во-вторых, весьма характерной чертой природных минералов является формирование их дефектной структуры в посткристаллизационный период, при охлаждении или динамическом метаморфизме заключающих эти минералы пород (подробнее - в следующем разделе). В-третьих, обращают на себя внимание довольно широкие вариации концентраций и энергий образования дефектов даже в однотипных в структурном отношении минералах, таких например, как

биотит и мусковит, что вызывает настоятельную необходимость перехода на количественный уровень рассмотрения вопроса о возможности влияния дефектов на минеральные превращения. Четвертое, особенно важное в контексте нашей темы наблюдение, — это геохимически активная роль несовершенств, их способность влиять на распределение и формы нахождения в минералах химических элементов (образование атмосфер Коттрелла и Сузуки, зон Гинье-Престона, обогащение несовместимыми элементами границ субзерен и плоскостей спайности и т.д.). Наконец, последнее обстоятельство, на которое необходимо обратить внимание — это хорошо проявленное в природных кристаллах стремление дефектов образовывать устойчивые скопления, такие как сетки и ряды дислокаций, формирующие различные внутренние границы в кристаллах. Это поможет нам несколько позже сформировать представления о термодинамическом состоянии минеральных систем, содержащих реальные кристаллы фаз.

1.3. Формирование реальной структуры кристаллов в природных процессах

Образование дефектов можно рассматривать как реакцию кристалла на внешнее воздействие; чтобы скомпенсировать это влияние, сохраняя свое физическое и термодинамическое состояние, твердое тело усложняет свою структуру, что при определенных уровнях воздействия оказывается более выгодным, чем полное разрушение связей и аморфизация вещества даже в локальном масштабе. Последнее все же происходит под воздействием высокоэнергетического излучения в метамиктных минералах, при высокоскоростном динамическом нагружении и в ряде других случаев. Таким образом, появление дефектов может быть рассмотрено как первый этап вызванного внешними силами превращения между различными физическими (кристаллическое → аморфное) или термодинамическими (стабильное → лабильное или замороженное) состояниями вещества. Более детально эта тема будет разработана ниже; здесь же отметим, что происхождение большинства дефектов не оставляет сомнения в том, что методология изучения процессов их формирования должна быть ближе к термодинамике необратимых процессов, чем к равновесной термодинамике. Однако, как будет показано в дальнейшем, взаимодействия уже образованных и перегруппировавшихся в устойчивые скопления дефектов могут изучаться в рамках равновесной термодинамики. Последняя при-

менялась до сих пор, в основном, к идеальным кристаллам или кристаллам с дефектами, могущими существовать в условиях равновесия. Это тепловые вакансии, примесные и другие точечные дефекты в равновесных концентрациях, появление которых продиктовано энтропийным членом в выражении свободной энергии Гиббса кристалла (см. п. II, III).

В генетическом плане можно различать синкристаллизационные и посткристаллизационные элементы реальной структуры минеральных кристаллов. Такой подход аналогичен обычному в теории роста кристаллов рассмотрению следующих двух категорий (Кларрег, 1980): *а* дефектов, образовавшихся в процессе роста; *б* дефектов, образовавшихся после окончания роста. Ю.О.Пунин (1986) выделяет класс автодеформационных дефектов, возникающих путем самопроизвольной деформации кристаллов в процессе их роста. Поскольку источники внутренних напряжений при формировании таких дефектов чаще всего связаны именно с ростовыми явлениями (неоднородный захват примесей и включений, кристаллизационное давление и т.д.), они могут считаться разновидностью синростовых несовершенств. Выделение их в особый класс в рамках данной категории представляется обоснованным. Первичная (синкристаллизационная) дефектность сохраняется далеко не всегда. Высокотемпературные магматические минералы по условиям их образования должны быть обогащены, например, точечными дефектами, однако, последующее снижение температуры и давления резко уменьшает концентрацию подобных дефектов и переводит изоморфные примеси в неизоморфное состояние: образуются поры, газовые и твердые включения. В некоторых случаях "уловленные" вакансиями и дислокациями примесные элементы (см.гл. IV, VI), благодаря низкой диффузионной подвижности, могут сохраняться в качестве структурной примеси, когда спровоцировавшие данное состояние дефекты уже исчезнут. Отсюда следует, что необходимо очень тщательно подходить к оценке геохимической роли структурных дефектов даже при низких их концентрациях в минералах магматических и метаморфических пород.

Многокомпонентность природных систем делает реальной и противоположную ситуацию - "затягивание" в структуру вакансий при гетеровалентных изоморфных замещениях для компенсации избыточного заряда примесных атомов, а также закрепление примесными дислокаций. Привнос компонентов при метасоматических и гидротермальных процессах в условиях относительно невысоких температур может сопровождаться сорбцией элементов, в том числе локализованной на активных центрах поверхности, представ-

ляющих собой вакансии, выходы дислокаций и другие поверхностные дефекты (рис.1). При продолжении роста кристаллов или последующей перекристаллизации прочно адсорбированные атомы, ионы или комплексы могут войти в состав фаз уже в виде изоморфных примесей (нормальные или "аномальные" смешанные кристаллы), либо сконцентрироваться на различных субграницах, рассмотренных в предыдущем разделе (Мелихов, 1965).

Факторы образования синкристаллизационных дефектов - ростовые ошибки, термические и механические напряжения в процессе роста кристаллов, градиенты концентрации в однофазных твердых растворах и другие (Таусон, Абрамович, 1988) - действуют как в лабораторных, так и в природных условиях, хотя и с различной интенсивностью.

Обычно существует интервал пересыщений при росте из раствора (или переохлаждений при росте из расплава), в котором возможен рост кристалла при очень малой скорости образования трехмерных зародышей. В этом диапазоне пересыщений (переохлаждений) доминирует механизм роста путем двумерного зарождения на грани (слоевой рост). Поверхность роста редко бывает идеально плоской. Локальное пересыщение (переохлаждение) и неравномерная скорость роста приводят к образованию на поверхности кристалла разного рода неровностей, выступов и т.д. Происходящее затем срастание таких нарушений плоской поверхности сопровождается возникновением дислокаций. Аналогичным образом способны срастаться небольшие дендриты (Лоусон, Нильсон, 1963).

При высоких пересыщениях (переохлаждениях) существенным становится иной механизм роста, заключающийся в присоединении к растущему кристаллу трехмерных субмикроскопических частиц (Юшкин, 1971; Шефталъ, 1974; Таусон, 1988; Glasner, 1973; Sunagawa, 1977).

Такие частицы фактически являются предшественниками блоков кристалла с размерами порядка 10-100 нм. Компенсация локальных механических напряжений, возникших за счет несогласованности при сопряжении микрочастиц (блоков), осуществляется при помощи дислокаций. Зародившиеся дислокации по мере продвижения поверхности раздела фаз изменяют свою конфигурацию и стабилизируются. Блочная структура кристаллов минералов может также возникнуть в результате релаксации неоднородных напряжений, возникающих на фронте кристаллизации при его искривлении или за счет неоднородного распределения примесей. Для некоторых веществ с низким пределом текучести величина

этих напряжений оказывается достаточной для того, чтобы включились источники дислокаций и началось пространственное разделение дислокаций в соответствии с их знаками. В результате этого процесса образуются малоугловые границы блоков с углами разориентации в интервале 10^{-1}° (Vladimirov et al, 1986).

Е.Б.Трейбус и др. (1966) обсуждают еще один источник ростовых дислокаций - возникновение линейных дефектов на границах пирамид роста в кристаллах. Различия в параметрах решетки между пирамидами роста (достигающие, например, в кристаллах кварца 10^{-4} нм) признаются достаточными для появления критических напряжений размножения дислокаций и образования дислокационных рядов или стенок.

При росте кристалла в нем возникают локальные градиенты температуры, отличающиеся от среднего температурного градиента у фронта кристаллизации. Дальнейшее остывание сформированного кристалла также сопровождается возникновением в нем сложных температурных полей. Разные области кристалла подвергаются различному по величине термическому расширению, на контактах таких областей дислокации снимают часть упругих деформаций кристаллической решетки. С.В.Цивинский (1968) получил следующую формулу для расчета плотности дислокаций в кристалле цилиндрической формы с осевым градиентом температуры:

$$\rho = \frac{\alpha}{b} \cdot \frac{\partial T}{\partial l} - \frac{\tau}{Gb} \cdot \frac{1}{r}. \quad (1-2)$$

Здесь α - коэффициент термического расширения, b - длина вектора Бюргерса дислокаций, τ - критическое напряжение сдвига, G - модуль сдвига, r - радиус кристалла. При заданном осевом градиенте температуры максимальный радиус кристалла, не содержащего дислокаций, составляет

$$r_{\max} = 2\tau / (G\alpha \cdot \frac{\partial T}{\partial l}). \quad (1-3)$$

При выращивании металлических кристаллов одним из главных факторов образования дислокаций являются термические напряжения, которые при стандартных условиях выращивания на один-два порядка величины превосходят критические и вызывают образование дислокационной структуры с ρ до 10^7 см $^{-2}$ и развитой системой малоугловых границ (Засимчук, 1980).

В малодислокационных кристаллах определяющая роль в формировании микроструктуры отводится вакансионным источникам.

Другими важными факторами являются скорость роста (особенно при переходе к дендритному росту) и влияние примесей,

под действием которых возникают сдвиговые деформации вследствие локальных изменений параметров решетки кристалла (Эльбаум, 1963).

Все эти факторы в той или иной мере действуют и в природной обстановке, но роль каждого из них для конкретных минералов и условий их образования в настоящее время оценить, по-видимому, невозможно. Для магматических минералов, за исключением некоторых особых случаев, указанные источники едва ли эффективны и поэтому рождение дислокаций, скорее всего, следует связывать с твердофазными превращениями на постмагматической стадии (распад твердых растворов, полиморфные превращения и т.д.).

К формированию объемных дефектов (пор, включений) могут приводить различные процессы, в которых также активную роль играют дислокации и вакансии. В большинстве случаев полагают, что включения (в том числе газожидкие) захватываются на дефектах роста кристаллов и, следовательно, представляют собой синкристаллизационные объемные дефекты. А.А.Черновым и Е.Д.Дудуковой (1960) показана принципиальная возможность такого типа распада макроступени на поверхности растущего кристалла, при котором по мере возрастания пересыщения образуется нависший над поверхностью слой. Столкновение нависшего слоя со ступенью достаточной высоты вызовет образование включения, а также краевой дислокации с вектором Бюргерса, нормальным к грани.

Незавершенность процесса взаимной диффузии и выравнивания концентрации примеси в кристаллах при образовании твердых растворов может вызывать возникновение значительных локальных механических напряжений. Как известно, имеются два различных механизма возникновения напряжений в диффузионной зоне (Гегузин, 1979). Первый из них связан с дилатацией (локальным растяжением или сжатием) структуры при появлении в матричном кристалле атомов примеси, второй - с различием в диффузионных подвижностях атомов матрицы и примесных атомов, ведущим к образованию в кристалле областей, обогащенных вакансиями. Безотносительно к механизмам возникновения напряжений плотность дислокаций определяется реальным распределением центров дилатации в кристалле. Подобно тому, как градиент температуры является причиной возникновения деформаций $\hat{\alpha} \Delta T$ ($\hat{\alpha}$ - тензор термического расширения), существование градиента концентрации C в твердом растворе влечет за собой появление деформаций $\hat{\beta} \Delta C$ ($\hat{\beta}$ - тензор концентрационного расширения или сжатия решетки). Если концентрация изменяется по одной пространственной координате

у, то возникающие дислокации будут располагаться **слоями** и их плотность определяется выражением (Prussin, 1961):

$$\rho = \frac{\beta}{b_{\perp}} \cdot \frac{\partial C}{\partial y}, \quad (1-4)$$

где b_{\perp} - величина краевой компоненты вектора Бюргерса в направлении, перпендикулярном направлению диффузионного потока.

При зонарной и секториальной химической неоднородности твердых растворов в их кристаллах возникают сетки дислокаций - образования довольно устойчивые, не способные, как правило, к перемещению. Атомы примеси, локализованные в пределах насыщенных дислокациями зон, не в состоянии без помех диффундировать из-за упругого взаимодействия точечных дефектов с дислокациями. Таким образом, дислокации способны стабилизировать концентрационные неоднородности и служат одной из основных причин их сохранения в кристаллах твердых растворов (Современная кристаллография, 1980).

Из посткристаллизационных несовершенств наиболее широко проявлены те, которые формируются под влиянием внешних механических напряжений. Это показывает анализ данных табл. 1.1.

В природных условиях изменение реальной структуры, вызванное пластической деформацией минералов, происходит при их неравномерном всестороннем сжатии (негидростатическое давление) (Юшкин, 1971а). На глубинах порядка 1 км горизонтальная составляющая механического напряжения может достигать $1,5 \cdot 10^8$ Па, что в 6-7 раз больше, чем обусловленная весом пород вертикальная составляющая (Остапенко, 1977). К источникам таких довольно высоких негидростатических давлений относят как движение участков земной коры, так и вертикальные и горизонтальные градиенты температур, различия в коэффициентах термического расширения отдельных участков земной коры, давление интрузии на вмещающие породы (Остапенко, 1977; Чередниченко, 1964).

Благоприятная ситуация для появления структурных дефектов в минералах возникает в результате тектонических напряжений. Горизонтальные сжимающие напряжения в верхних слоях коры Земли достигают 100 МПа и более, доминируя на 95% ее площади (Кропоткин и др., 1987). Даже в осадочных породах, залегающих на глубине 10-15 м, нередко отмечается горизонтальное сжатие, достигающее 30 МПа. Предполагается, что тангенциальное сжатие вызвано контракцией (Кропоткин и др., 1987). Зоны глубинных разломов характеризуются дроблением и милонитизацией пород, обилием разрывов, вдоль которых породы сильно брекчированы,

перетерты, катаклазированы, то есть несут следы интенсивного и крупномасштабного динамического воздействия (Хаин, Михайлов, 1985; Белоусов, 1989). Следовательно, в областях активного динамического влияния разломов вещество пород испытывает значительные напряжения, вызывающие деформации кристаллических решеток слагающих их минералов. Механическая деформация вызывает образование дислокаций в реальных кристаллах, причем при повышенных температурах для их появления достаточно небольших локальных механических напряжений. Носителями пластической деформации в кристаллическом материале могут быть дефекты различной природы, обладающие либо собственными, либо наведенными полями упругих напряжений (Панин и др., 1985). Поэтому продвижение дислокации, наиболее распространенного дефекта, обладающего собственным упругим полем, должно приводить к пластической деформации. В процессе деформации плотность дислокаций в минерале может возрасти на несколько порядков величины, при этом происходит фрагментация структуры, т.е. кристалл оказывается разбитым на отдельные слегка разориентированные блоки субмикроскопических размеров. Фрагментацию считают самостоятельным каналом пластичности: повороты необходимы для осуществления деформации и являются одним из ее механизмов (Панин и др., 1985). В веществах с низкой энергией дефекта упаковки поворотные моды деформации осуществляются путем образования двойников деформации.

Согласно данным по деформации оливина в режиме стационарной ползучести, а также экспериментам в сосудах высокого давления большого объема, плотность образующихся свободных дислокаций пропорциональна квадрату приложенного девиаторного напряжения (Wang et al., 1988):

$$\rho = \frac{(\sigma_1 - \sigma_3)^2}{cC^2 \cdot b^2}, \quad (1-5)$$

где c - эмпирическая константа, b - величина вектора Бюргерса подвижных дислокаций.

Относительно однородное распределение дислокаций в оливине позволяет рассматривать его как внутренний пьезометр, измеряющий негидростатическую составляющую давления в опытах (по крайней мере, в интервале 0,1-10 кбар и соответствующих плотностей дислокаций 10^6 - 10^{10} см⁻², уравнение (1-5). Увеличение продолжительности опытов, а значит и степени деформации оливина при высоких параметрах (40 кбар, 1050°C) приводило к динамической перекристаллизации, образованию субзерен размером 0,9

мкм ($\rho=8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$) и появлению рекристаллизованных зерен (9 мкм), почти свободных от дислокаций (Wang et al., 1989). Известно, что как дислокационная микроструктура, так и размеры рекристаллизованных зерен оливина являются палеопьезометрами (Kohlstedt, Weathers, 1980; Twiss, 1977). Таким образом, при достаточно высоких степенях деформации дальнейший рост плотности хаотических дислокаций в пределах однородного по собственным деформациям во всем объеме кристалла становится энергетически невыгодным; дислокации собираются в субграницы, где их суммарная энергия понижается за счет взаимодействия друг с другом.

Условия деформации мантийных пород характеризуются высокими температурами (1300-900°C) и довольно низкими величинами напряжений ($< 1-4$ кбар), достаточных, впрочем, для того, чтобы активизировать систему скольжения (010) [100] в оливине и вызвать его динамическую перекристаллизацию, осуществляющуюся путем миграции границ зерен. Это подтверждают результаты изучения оливинов из присутствующих в базальтах ксенолитов различных мантийных минеральных ассоциаций, соответствующих лерцолиту, гарцбургиту, дуниту (Weber et al., 1989).

Условия деформации пород в пределах метаморфических поясов существенным образом зависят от температуры, но не от давления метаморфизма: переход от хрупких деформаций к пластическим происходит в интервале 300-400°C и примерно соответствует переходу от эпидот-пумпеллиитовой к эпидот-актинолитовой фазии метаморфизма (Togiumi, 1990). Таким образом, интервал температур, в котором возможны существенные пластические деформации пород и минералов, оказывается довольно широким и составляет, по меньшей мере 1000°C, охватывая большинство наиболее важных в геохимическом отношении геологических обстановок. Что касается верхней части коры Земли и условий, близких к ее поверхности, то здесь, как мы уже говорили, концентрируются значительные тангенциальные напряжения.

Таким образом, почти во всех доступных прямому или косвенному наблюдению геологических обстановках можно ожидать появления достаточно высоких плотностей дефектов, имеющих деформационное происхождение, и прежде всего дислокаций, их скоплений, а также микродвойниковых и доменных границ и других несовершенств.

Пластическая деформация может приводить и к образованию вакансий и междоузельных атомов. Оценку порядка величины концентрации точечных дефектов, рождающихся при пластической деформации, дает формула

$$C_B = A\varepsilon^p, \quad (1-6)$$

где ε - деформация, p изменяется между 1 и 2, а A - соответственно между 10^{19} и 10^{21} см⁻³ в зависимости от модели, принятой при расчетах (Ван Бюрен, 1962).

Ряд структурных несовершенств возникает при твердофазных превращениях в минералах, происходящих вследствие изменения термодинамических условий равновесия. Продуктом твердофазного превращения нередко является доменная структура (например, тонкие полисинтетические двойники), вызванная стремлением кристалла понизить энергию собственного упругого поля в этом процессе (Ройтбурд, 1968), а также модулированные структуры. Появление таких структур может быть связано как с полиморфизмом, так и с катионным упорядочением, (например, антифазные домены в анортите, плагиоклазах, андалузите (Steurer, Jagodzinski, 1987; Papendick et al., 1988; Muller, 1988). В калиевом полевоом шпате возникает характерная "твидовая" структура в виде двух ортогональных поперечных волн дисторсии, взаимодействие которых призвано понизить свободную энергию моноклинной фазы. Подобная структура возникает и в кордиерите в процессе перехода гексагональной формы в ромбическую (McConnell, 1987). Синусоидальные атомные смещения, часто значительные, установлены и в структурах многих неорганических материалов, в том числе - высокотемпературных сверхпроводников (Gao et al., 1988).

Полиморфные превращения, распад твердого раствора и позиционное упорядочение являются наиболее распространенными событиями в истории минералов любого геологического образования, испытавшего достаточно медленное охлаждение (Патнис, Макконнел, 1985; Хисина, 1987). Роль этих процессов в рождении дефектов кристаллических структур минералов представляется значительной. Если говорить о количественной стороне дела, то, например, в процессе превращения арагонит-кальцит при 400-450°C и атмосферном давлении плотность дислокаций в новообразованном кальците достигает 10^{10} см⁻² (Gillet et al., 1987). Энергия сеток дислокаций несоответствия, возникающих в результате распада твердого раствора, может составлять значительную часть полной энергии деформации гетерофазного кристалла (Таусон, Абрамович, 1988).

Высокие плотности дислокаций возникают в кристаллах со структурой оливина, испытавших под действием высокого давления частичный полиморфный переход в шпинелевую модификацию, как результат пластического течения материала в примыкающей к фазовой границе области вследствие необходимости за-

полнить недостающий объем при превращении со значительным (10%) сжатием (Remsberg et al., 1988).

Обычными постростовыми дефектами являются дислокации несоответствия, возникающие в ходе процессов, не сопровождающихся интенсивным привнесом вещества извне или определяющим участием флюидной фазы. Распад твердого раствора и различные топотаксические реакции часто происходят без кардинальной перестройки основного структурного мотива исходной фазы. При распаде дислокации несоответствия частично снимают в сопрягающихся ламеллях напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров кристаллических решеток в плоскости границы (Таусон, Абрамович, 1988). Так, например (табл. 1.1), периодически расположенные на расстояниях 100-150 нм краевые дислокации снимают несоответствие по (020) в микро- и мезопертитах трехкомпонентных полевых шпатов, формируя "истинно полукогерентную" межфазную границу (Brown, Parsons, 1984). Интересно, что на выходах этих дислокаций на разделяющую поверхность зарождаются новые микрофазы (возможно, слюды). Примером процесса образования дислокаций несоответствия в топотаксической реакции может служить замещение ламеллей, расположенных приблизительно параллельно (001) (так называемые "001"-ламелли), в кристаллах авгита из эклогитизированных феррогаббро (Otten, Buseck, 1987). Ламелли предположительно представляли собой обедненный кальцием клинопироксен, который был топотаксически замещен натриевым пироксеном в процессе метаморфизма породы в эклогитовой фации (натрий и алюминий, высвободившиеся при разложении плагиоклаза, замещают кальций и магний при одновременном окислении железа). Обилие как единичных, так и объединенных в ряды и сетки дислокаций трактуется как следствие снятия напряжений, возникающих из-за различия в параметрах решеток "старого" и "нового" пироксенов. При этом более поздние процессы, как нередко случается, искажают первичные микроструктуры, уничтожая многие из дислокаций несоответствия и приводя в итоге к низким плотностям дислокаций в субзернах. Тем не менее, детальный анализ реликтовых дефектов в авгите и Напироксене (Otten, Buseck, 1987) позволяет реконструировать пути метаморфических реакций, а также, что особенно для нас важно, раскрывать геохимическую роль этих дефектов.

В системах, охлаждавшихся относительно быстро (вулканический процесс, гидротермально-осадочное рудообразование и др.), заметную роль в рождении дефектов кристаллов должны играть термические напряжения. Кроме того, в подобных условиях

нередко образуются фазы с развитой поверхностью и формируется малая геохимическая система, т.е. система, для которой величина поверхности или характерный размер ее частей имеет первостепенное значение (подробнее см. ниже). Такие системы обычно не сохраняются в первоначальном виде, вследствие чего их роль в геохимических процессах часто недооценивается.

В отношении объемных посткристаллизационных дефектов следует заметить, что это в основном твердые включения, ламелли распада, поры. К образованию пор может приводить конденсация групп вакансий, слияние дислокационных ядер, а также массовое появление вакансий и последующая их конденсация при топомических реакциях. Интересен пример образования ограненных вакансионных пор при отжиге синтетических кристаллов сапфира (Яловец, Бородин, 1988). Вакансии кислорода возникают при кристаллизации Al_2O_3 в восстановительных условиях в присутствии графита. В природных условиях возможны и внутрикристаллические окислительно-восстановительные реакции в оксидах и силикатах, вызывающие массовое появление вакансий кислорода и, следовательно (при достаточно высокой их подвижности) - вакансионных пор. Восстановителями могут быть графитовые и металлические включения, а также углерод, находящийся в структурах некоторых порообразующих минералов предположительно в атомарной форме (Freund et al., 1980).

С агрегацией вакансий может быть связано не только образование пор, но и в определенном смысле противоположный процесс - формирование включений металлических частиц коллоидного размера. Появление подобных дефектов в щелочных галогенидах (КСI, NaCl, KI и др.) происходит при отжиге кристаллов, аддитивно окрашенных в парах соответствующего металла или подвергшихся воздействию ионизирующего излучения. Прямые наблюдения методом электронной микроскопии при гелиевой температуре подтвердили наличие в KCl включений металлического калия размером от 50 до 400 нм с объемной концентрацией порядка $10^{17} м^{-3}$ (Hobbs et al., 1974). Показано, что дислокации играют активную роль в образовании этих включений, предпочтительно зарождающихся вдоль дислокационных линий. Механизм образования коллоидов сложен. Полагают, что первоначально на основе F-центров образуются кластеры анионных вакансий, обладающих электроннозахватными свойствами и являющихся как бы заготовками для так называемых квазиметаллических или X-центров. Очевидно, участки с высокой концентрацией анионных вакансий и локализованных там электронов по-существу являются уже зароды-

шами металлической фазы. При сокращении расстояний между Х-центрами в результате роста их содержания в кристалле они взаимодействуют между собой, что в конечном итоге приводит к образованию металлических коллоидов (Tsal, Didyk, 1972).

Дефекты определенного типа возникают обычно вследствие конкретного процесса или события в истории кристалла, что вселяет надежду на возможность реконструкции последней или, по крайней мере, отдельных ее этапов. Вместе с тем, одни и те же типы несовершенств могут возникать вследствие различных причин, что осложняет проблему и ставит ее решение в зависимость от наличия дополнительной информации. Так, определенные типы ДУ в сапфирине $(\text{Mg,Al})_8(\text{Al,Si})_6\text{O}_{20}$ могут иметь трансформационное происхождение, являясь результатом смещения слоев в процессе политипного перехода, но это должно приводить к вкраплениям доменов одной структуры в матрице другой; если же однофазная матрица содержит изолированные ДУ, то они, скорее всего, являются ростовыми ошибками (Christy, Putnis, 1988). Кроме того, дефекты определенного типа могут являться следствием процессов совершенно различных, но приводящих к одному результату (конвергенция). Так, образование в ZnS деформационных ДУ, осуществляющих переход вюртцит-сфалерит (Sebastian et al., 1982), происходит как под влиянием термических напряжений в быстро охлаждающемся кристалле (Steinberger, 1983), так и в результате его механической деформации при нормальной температуре (Wierengen, 1953; Shachar et al., 1968).

1.4. Термодинамические состояния реальных минеральных систем и общие проблемы их исследования

Исследования различных минеральных ассоциаций указывают на существование ограничений на применение равновесной термодинамики к анализу природных систем (Коржинский, 1973). Действительные состояния минеральных систем часто аппроксимируются локальным и частичным равновесиями, хотя эти приближения едва ли можно признать достаточными для обоснованного применения равновесных методов. Например, область применения постулата о локальном равновесии не определяется термодинамически, а должна устанавливаться эмпирическим путем (Петров, Бранков, 1986). Несомненно также, что до сих пор, по аналогии с общей классификацией состояний термодинамических систем, в геохимии и минералогии в той или иной интерпретации использо-

вались классические понятия о состояниях стабильного, метастабильного и безразличного равновесия, а также лабильных и замороженных (т.е. находящихся под действием пассивных сил сопротивления, по Гиббсу) и других типах неравновесных состояний, которыми занимается уже термодинамика необратимых процессов. Между тем реальные минеральные системы, обязательно включающие кристаллические фазы со структурными дефектами и их комплексами, не могут быть достаточно строго отнесены ни к одному из указанных выше типов термодинамического состояния гетерогенных систем. Заметим, прежде всего, что понятие истинного (или полного) термодинамического равновесия является для природных систем, повидимому, такой же абстракцией, как и понятие идеального кристалла (см. раздел 1.1). Что же касается других традиционно рассматриваемых состояний гетерогенных систем, то будет уместно дать короткий анализ возможности их реализации в конкретных случаях.

Пусть кристалл содержит одну или несколько практически не взаимодействующих дислокаций. Легко показать, что зависимость полной энергии Гиббса от характеристик дислокации (вектора Бюргерса и единичного вектора направления дислокационной линии) не содержит даже локального минимума, поскольку для дислокации упругая энергия деформации всегда превышает энтропийный вклад в свободную энергию. Следовательно, состояние такой системы не может быть определено ни как метастабильное, ни тем более как стабильное равновесие. Но оно не является и лабильным, поскольку тогда пришлось бы признать, что упругие поля дислокации неустойчивы и любые локальные напряжения, вызванные флуктуациями температуры или состава, обязательно приведут к исчезновению дислокации. На самом же деле ситуация совершенно иная: дислокации не только обладают устойчивостью, но и имеют тенденцию ее повышать путем образования атмосфер Коттрелла или дислокационных скоплений. Замороженное состояние для описания рассматриваемой системы также неприемлемо, так как хорошо известны дислокационные реакции, явления размножения, скольжения и переползания дислокаций, которые однозначно свидетельствуют об отсутствии действия пассивных сил. Несколько иная ситуация возникает для когерентных границ, образующихся при распаде твердых растворов или присутствующих в кристаллах с доменной структурой. В этом случае полная энергия Гиббса может иметь локальный минимум, но состояние системы не является метастабильным в традиционном понимании, поскольку оно не описывается набором стандартных параметров (P, T), а требует для

своего выражения введения дополнительных параметров, характеризующих деформацию кристалла.

Все сказанное выше обосновывает необходимость выделения особого вида термодинамических состояний минеральных систем, определенного нами как вынужденное равновесие (Таусон, Акимов, 1991). Устойчивость системы в состоянии вынужденного равновесия (ВР) обеспечивается достижением локального (метастабильное ВР I типа) или абсолютного (стабильное ВР) минимума термодинамического потенциала системы при заданных внешних (условия изоляции) и внутренних, т.е. присущих самой системе, вынуждающих факторах, либо балансом определенных движущих сил или энергетическим балансом, сохраняющимся при бесконечно малых вариациях параметров состояния системы, но нарушающимся при конечных вариациях (метастабильное ВР II типа).

В табл. 7.1 (глава VII) будут представлены примеры таких ситуаций, когда на систему действует (в простейшем случае) пара сил, одна из которых приближает ее к истинному равновесию, другая удаляет от него, функционируя локально, т.е. в пределах определенного (пусть очень длительного) этапа эволюции данной системы. Компромисс достигается в некотором устойчивом промежуточном состоянии, которое и является вынужденным равновесием. В случае стабильного ВР подобного баланса движущих сил может не быть (во всяком случае в явном виде), но состояние системы отвечает абсолютному минимуму термодинамического потенциала при заданных вынуждающих факторах и устойчиво в отношении конечных флуктуаций параметров состояния.

Существование в природе подобных "инертных" состояний отмечал еще В.И.Вернадский в своих "Лекциях по физической кристаллографии", написанных в 1908-1909 гг.: "Другая группа тел, куда относится целый ряд минералов, существующих веками при условиях, им не свойственных, подвергающихся самым сильным давлениям или изменениям и все же не переходящих в ту полиморфную разность, которая отвечает t и p данного момента. Этот переход совершается при исключительных условиях... Объяснение этих явлений лабильностью, метастабильностью кристаллической частицы невозможно" (Вернадский, 1988, с.117, подчеркнуто нами).

Понятно, что пока существуют вынуждающие факторы, снять которые способен только какой-либо внешний по отношению к системе процесс, она не может перейти в другое состояние самопроизвольно и в этом смысле стабильное вынужденное равновесие есть равновесие истинное.

Стабильные вынужденные равновесия отличаются от истинных только в практическом аспекте: они, как правило, не могут быть воспроизведены при подходе с противоположных сторон, поскольку вынуждающие факторы обычно воспроизводимы лишь качественно.

Вынуждающий фактор не адекватен обычному термодинамическому фактору равновесия или параметру состояния системы (как, например, T, P, C), а вводится для более полной характеристики особенностей строения самой термодинамической системы, исходя из кристаллохимических соображений или данных эксперимента. Более того, только после установления всех действующих в системе вынуждающих факторов можно определиться с необходимым для полного описания системы набором параметров состояния. При этом различные по своей природе вынуждающие факторы нередко требуют дополнительного введения в рассмотрение одних и тех же термодинамических переменных. Например, выступающие в качестве таких факторов когерентная межфазная граница и дислокационное скопление требуют при термодинамическом анализе введения тензора напряжений (или тензора деформаций) как независимого параметра состояния. В самом широком смысле вынуждающий фактор может быть определен как физическое, химическое или кристаллографическое условие или ограничение, благодаря которому система находится в состоянии ВР, а не в каком-либо ином термодинамическом состоянии.

Будем различать внутренние вынуждающие факторы, присущие самой системе на некотором этапе ее развития и используемые для термодинамического описания особенностей внутреннего равновесия системы, и отличающиеся от них неспецифичностью внешние вынуждающие факторы. Последние представляют собой чисто внешние физические факторы, такие как закрытость системы или действующие на нее силовые поля (гравитационное, электрическое, магнитное), которые определяют условия изоляции всей системы, и следовательно, влияют как на состояние вынужденного равновесия в системе, так и на истинно равновесное ее состояние. Такое разграничение, несмотря на некоторую его условность, в целом полезно, поскольку позволяет выделить внешние вынуждающие факторы и при возможности (а также ввиду тривиальности данного случая) исключить их из рассмотрения.

Как было отмечено ранее, стабильное ВР соответствует абсолютному минимуму термодинамического потенциала при всех фиксированных параметрах состояния или, что тождественно, выполнению всех условий равновесия с учетом действующих вынуж-

дающих факторов. Метастабильное ВР II типа устанавливается за счет баланса определенных движущих сил (скажем, энергия ближнего упорядочения компенсируется энергией деформации химических связей и т.д., см.табл.7.1). Подчеркнем, что мы говорим о метастабильном ВР в том случае, если указанный баланс непосредственно не входит в условия равновесия. Надо заметить, что существуют также метастабильные вынужденные состояния иного типа, которые поддерживаются внешними по отношению к системе факторами; в настоящей работе они не рассматриваются.

Обычно применяемая при термодинамическом анализе минеральных систем методика минимизации функции свободной энергии позволяет определять составы фаз в системе, находящейся в условиях истинного термодинамического равновесия. В случае вынужденных равновесий указанная процедура без учета вынуждающих факторов (как правило, нетривиального) неправомерна, а анализ локальных минимумов нерационален, поскольку их может оказаться несколько, и не все они реализуемы по кинетическим причинам или в связи с симметричным ограничением, если речь идет о кристаллах. По-видимому, в такой ситуации наиболее продуктивным будет подход, состоящий в экспериментальном определении вынуждающих факторов и затем - в анализе равновесия в соответствии с принципами, излагаемыми в главе VII.

Рассматривая термодинамические системы, в которых действуют вынуждающие факторы, можно воспользоваться аналогией с критерием равновесия Гиббса и постулировать, что система находится в состоянии стабильного вынужденного равновесия, если термодинамический потенциал при всех возможных изменениях в системе, совместимых с условиями изоляции и с действием вынуждающих факторов, остается постоянным или возрастает. Тогда стабильным ВР должно считаться такое состояние термодинамической системы, которое строго удовлетворяет критерию равновесия. В общем случае состояния метастабильного ВР требуется только, чтобы оно удовлетворяло критерию равновесия при бесконечно малых вариациях параметров состояния системы. Если же рассматриваются метастабильные ВР, обусловленные балансом движущих сил, то для их исследования можно предложить процедуру, аналогичную применяемой при анализе частичного химического равновесия: одно из условий равновесия заменяется на условие выполнения данного баланса.

Таким образом, совершенно очевидно, что вынужденные равновесия доступны термодинамическому анализу с использованием аппарата равновесной термодинамики, что резко отличает их от со-

стояний, не подверженных действию каких-либо вынуждающих факторов, устойчивость которых определяется только кинетическими причинами.

Более частные проблемы, связанные с термодинамическим анализом вынужденных равновесий, а также конкретные примеры состояний ВР в минеральных системах и оценка их роли в различных явлениях подробно рассматриваются в главе VII. Здесь же обратим внимание на то принципиальное обстоятельство, что в рамках концепции ВР возникает возможность применения хорошо разработанного аппарата равновесной термодинамики к необратимым в целом природным процессам и неравновесным в строгом смысле минеральным системам. Это находится в русле развития термодинамики реальных кристаллов. "Мы сталкиваемся с необходимостью дальнейшего углубленного рассмотрения взаимосвязи между структурными признаками твердых тел и их макроскопическими термодинамическими свойствами. Требуется разработка специфических критериев устойчивости с учетом анизотропии, дислокаций, блоков, дефектов, распределения домен и т.п." (Никольский и др., 1976, с.3029).

Завершая это небольшое ознакомительное введение в теорию ВР, которая более полно освещена в главе VII, заметим, что необходимость в ней возникает из-за того, что классическая термодинамика не дает ответа на вопрос, может ли в принципе реальная система достигнуть того или иного экстремального состояния самопроизвольно. В случае действия только внешних факторов такой проблемы, естественно, не существует, поскольку всегда можно привести систему в нужное состояние, изменяя параметры состояния. Никаких ограничений на такие изменения из термодинамики не следует. Концепция ВР акцентирует внимание на внутренних, т.е. присущих самой системе особенностях, благодаря которым может осуществляться состояние вынужденного равновесия, не идентичное, как мы видели выше, известным из классических представлений типам термодинамического состояния гетерогенных систем.

1.5. Свойства структурно-несовершенных кристаллов, особенности фазовых отношений в содержащих их минеральных системах и ожидаемые явления, важные для геохимии твердого тела

Определяющее влияние структурных несовершенств кристаллов на многие их физические свойства и характеристики в настоящее время настолько очевидно, что может считаться аксиомой. Однако, при постановке вопроса о том, какой вклад могут вносить дефекты кристаллической структуры в термодинамические свойства вещества, возникают определенные трудности. Во-первых, на практике иногда бывает затруднительно выбрать одно и то же стандартное состояние для матричного "идеального" кристалла и присутствующего в нем компонента или квазикомпонента, представляющего определенный тип структурных дефектов. Во-вторых, зачастую неясно, соответствует ли состояние, принятое в качестве стандартного, действительному минимуму свободной энергии. Реально для многих геохимических процессов (полиморфные превращения, изоморфные замещения, реакции межфазного обмена компонентов и т.д.) важны не термодинамические функции веществ-участников, а их изменения в этих процессах, которые нередко составляют лишь доли процента от величин энергий образования реагирующих веществ. Истинное значение дефектов может быть установлено только в условиях, когда они существенно изменяют параметры подобных превращений.

Полиморфные превращения в минералах (кальцит-арагонит, пирит-марказит, гринокит-хоулит, сфалерит-вюртцит, киноварь-метациннабарит) сопровождаются очень небольшими изменениями энергии Гиббса - 0,8-2,0 кДж/моль в стандартных условиях (Plummer, Busenberg, 1982; Gronvold, Westrum, 1976; Таусон, 1990) и поэтому подвержены значительному влиянию как свободной поверхности фаз при ее общей площади на уровне $10\text{-}10^3 \text{ м}^2/\text{моль}$ (характерные значения поверхностной энергии для раздела кристалл-газ находятся в интервале $0,5\text{-}2,5 \text{ Дж}/\text{м}^2$ (Таусон, Абрамович, 1988), так и точечных дефектов при их концентрациях свыше 0,1-1,0 ат.%. В еще большей мере это справедливо и в отношении переходов между политипными модификациями. Почти столь же низки (по абсолютной величине) энергии Гиббса некоторых обменных реакций. Примером может служить реакция обмена Fe и Mn между сфалеритом и вольфрамитом со стандартной свободной энергией $-460 \text{ Дж}/\text{моль}$ (Чернышев, Пастушкова, 1977). Энергии смешения и упорядочения обычно несколько выше, хотя имеются многочисленные исключения. Например, в ряде оксидных и силикатных си-

стем теплоты смешения составляют от 0,0 до нескольких десятков кДж/моль (см. табл. 2.6-2.8 в главе II). Влияние нарушений порядка в упаковочной (слоевой) последовательности на термодинамические свойства минералов, по видимому, невелико (Clemens et al., 1987) и при изучении фазовых равновесий им обычно пренебрегают. Однако, следует учитывать, что ДУ или насыщенные ими области могут быть обогащены примесями за счет эффекта Сузуки и выступать как препятствия для прохождения дислокаций, осуществляющих твердофазные структурные превращения. В таких случаях ДУ (точнее границы соответствующих участков) могут рассматриваться как вынуждающие факторы равновесия этих областей с основным объемом кристалла, поддерживаемого наличием скачка концентрации примеси на когерентной границе (подробнее см. в главе VII). В отличие от ДУ, энергетический вклад которых в полную свободную энергию кристалла, как правило, не превышает нескольких десятков или сотен Дж/моль, нарушения в распределении атомов по неэквивалентным позициям структуры характеризуются, по-видимому, более высокими энергиями. В случае, например, щелочных полевых шпатов энthalпии упорядочения Al и Si составляют 4-7 кДж/моль (Сендеров, 1991). Эти величины уже сравнимы с энthalпиями некоторых обменных реакций с участием ЦППШ и анортита, но в то же время они достаточно низки и сопоставимы с величиной упругой энергии, связанной с образованием напряженных фаз (Eggleton, Buseck, 1980), что дает возможность осуществляться вынужденным равновесиям (табл. 7.1) и приводит, в частности, к смещениям температурных полей устойчивости структурных модификаций КППШ (Сендеров, 1991).

Энергии внутрискристаллических межзеренных границ (границ субзерен) обычно ниже, чем поверхностные энергии на границе кристалл-газ (вакуум), и составляют (например, для щелочногалогидных кристаллов, к которым относятся такие минералы как галит, сильвин и др.) приблизительно $0,2-0,3 \text{ Дж/м}^2$ (Spitzer, 1962). Того же порядка и энергии других некогерентных границ в кристаллах. Например, энергия симметричной границы наклона в металлическом висмуте - одном из наиболее распространенных в природе самородных элементов - достигает $0,14 \text{ Дж/м}^2$ вблизи температуры плавления. Эта величина сильно зависит от угла разориентации и определена для границы, представленной рядом краевых дислокаций с векторами Бюргерса, параллельными $[011]$ (Masumura et al., 1972). Хотя в сравнении с характерными для термодинамических функций минеральных превращений значениями указанные величины представляются малыми (во всяком случае, при не слишком

высокой плотности рассматриваемых несовершенств), они все же способны значимо влиять на некоторые явления и процессы, не требующие больших энергетических затрат. Как и хаотические дислокации при достаточно высокой их плотности, они способны оказывать влияние на "микроизоморфизм" (концентрации ниже 10^{-3} мол. %, энтальпии смещения $<10-100$ Дж/моль) и адсорбцию микрокомпонентов.

На основе характерных значений энтальпий и энергий Гиббса различных физико-химических превращений, происходящих в геохимических системах, можно выделить те из них, на которые структурные несовершенства фаз будут оказывать значимое влияние. Это полиморфные и политипные переходы, плавление, изоморфная смесимость (особенно микроизоморфизм, осуществляющийся на уровне кларковых концентраций примесных элементов), адсорбция, внутрикристаллическое (межпозиционное) распределение атомов, превращения с изменением дальнего порядка (образование сверхструктур и несоразмерных модулированных структур), образование псевдоморфных фаз, обменные реакции и межфазовое распределение компонентов.

Вопрос о возможности влияния дефектов на конкретные превращения должен решаться отдельно для каждого случая ввиду широкого спектра энергий даже однотипных процессов и больших различий в плотностях энергии дефектов.

Различные явления и процессы, связанные со структурными несовершенствами минеральных кристаллов, удобно систематизировать на основе типов взаимодействия между дефектами, обуславливающих эти явления, и характера изменений уже известных геохимических процессов и явлений под влиянием дефектов. Ниже кратко рассматриваются соответствующие группы явлений, обозначенные как А и Б. При этом не ставится цель анализа всех возможных случаев, а лишь тех, которые непосредственно касаются особенностей поведения химических элементов и минералов. Надо заметить, что эти особенности в термодинамическом плане могут быть интерпретированы в смысле реализации состояний вынужденного равновесия и роли различных структурных несовершенств, как вынуждающих факторов. Довольно подробная сводка примеров такого рода содержится в табл.7.1 (глава VII), поэтому задача настоящего раздела состоит лишь в том, чтобы дать общую картину "аномальных" явлений, возникающих в системах со структурно-несовершенными кристаллами фаз.

А1. Взаимодействия точечных дефектов друг с другом. Этот вопрос подробно обсуждается в последующих главах, поэтому здесь отра-

зим только принципиальные моменты. Как уже отмечалось (разд.1.2), точечные дефекты способны взаимодействовать друг с другом посредством их электростатических и упругих полей, стремясь образовать устойчивые ассоциаты. Особый интерес представляет случай взаимодействия примесных точечных дефектов с собственными дефектами матрицы - вакансиями Шоттки и френкелевскими парами. В открытой по микропримеси системе, когда существует внешний источник микроэлемента достаточной емкости, в результате этого взаимодействия неизбежно произойдет обогащение данным элементом минерала, что приведет к увеличению коэффициента его распределения в системе кристалл-расплав (раствор, флюид). Такой скачок коэффициента распределения примеси в области микроконцентраций обнаружен во многих системах. Впервые в геохимической литературе на этот эффект, названный тогда же эффектом улавливания микропримеси, обратил внимание В.С.Урусов (Урусов, Кравчук, 1978), хотя качественные соображения по этому поводу высказывались и раньше (McIntire, 1963; Ghosh-Dastidar et al., 1970); экспериментальные данные также были широко известны (см. их обзор в цитированной выше статье Урусова и Кравчук и в работе Б.О.Мисена (Mysen, 1978)). В настоящее время имеются многочисленные доказательства такого взаимодействия и самого эффекта "улавливания" микропримеси структурными дефектами (см. главу IV).

Другим следствием взаимодействия точечных дефектов (на этот раз - коллективного взаимодействия между вакансиями) может быть образование сверхструктур в результате упорядочения вакансий в определенном направлении слоевой последовательности в структуре кристалла. Это явление широко развито в нестехиометрических халькогенидах, сульфосолях и других группах веществ, обнаруживающих существенные отклонения от стехиометрии. Наиболее известным примером среди минералов является, пожалуй, пирротин (Новиков и др., 1988). Образование сверхструктур, в свою очередь, влияет на распределение примесных точечных дефектов, обуславливая более сложные взаимоотношения, которые могут рассматриваться в рамках концепции вынужденных равновесий (см. разд.2 гл.VII).

А2. Взаимодействие точечных дефектов с линейными. Ранее уже отмечалась роль дислокаций как концентраторов примесных элементов. К сожалению, далеко не всегда имеется сколько-нибудь строгое теоретическое (не говоря уже об экспериментальном) обоснование такой формы нахождения примеси. Поэтому имеющиеся в геохимической литературе примеры данного явления

(Букуров, Глазкова, 1988; Петровская, Новгородова, 1980 и др.) не всегда убедительны. По мнению П.Р.Бусека и Д.Р.Веблена (Buseck, Veblen, 1978), вхождение совместимых микроэлементов контролируется, главным образом, кристаллической структурой минерала, тогда как на распределение некогерентных элементов в большей мере влияют дислокации. Из материалов главы VI будет ясно, что это мнение, в целом, ошибочно. Дело в том, что упругие поля дислокаций могут насыщаться как совместимыми, так и несовместимыми элементами, но поскольку последние зачастую резко отличаются от ионов матрицы минерала размером или зарядом своих ионов, их нахождение вблизи дислокаций (как впрочем и вблизи некоторых точечных дефектов) предпочтительнее по сравнению с когерентными элементами. Главное отличие совместимых от несовместимых элементов по отношению их к структурным дефектам заключается в том, что в первом случае имеется как внутренний (кристаллы минерала-хозяина), так и внешний (расплав, раствор) источник элемента, тогда как во втором - преимущественно только внешний. Поэтому очень трудно аналитически установить связанную с дислокациями неоднородность распределения совместимых элементов, хотя отдельные примеры такой неоднородности уже имеются (см. табл. 7.1). Кроме примеров, рассмотренных в этой таблице, для обоснования взаимодействия точечных и линейных дефектов в минералах можно привлечь и некоторые более косвенные данные. Так, М.Т.Оттен и П.Р.Бусек (Otten, Buseck, 1987) при изучении методом ПЭМ преобразования авгита в Na-пироксен в эклогитизированном феррогаббро установили, что лишь содержащий дислокации авгит обнаруживает повышенные концентрации Na и Al, приуроченные к содержащим эти дефекты областям кристалла, тогда как свободный от дислокаций авгит характеризуется низкими содержаниями указанных элементов. Обогащение примесными элементами кристаллов, содержащих дислокации и их скопления, представляет собой явление, сходное с упомянутым выше изменением коэффициента распределения примеси вследствие ее взаимодействия с собственными точечными дефектами кристалла - тепловыми вакансиями. Примесные точечные дефекты в этом случае взаимодействуют с упругими полями дислокаций и их ансамблей, формирующих различные внутрикристаллические границы. Примеси внедрения вследствие такого взаимодействия затягиваются упругими силами в область недостающей полуплоскости, в которой решетка растянута. Примеси замещения обогащают собой либо области сжатия, либо области растяжения, в зависимости от знака объемного эффекта замещения. Ясно, что одни лишь внутренние

"ресурсы" кристалла в отношении примесного компонента обеспечат только перераспределение последнего; для проявления эффекта концентрирования необходим контакт кристалла с внешней средой, представляющей собой источник данного элемента достаточно большой емкости.

Явление концентрирования микроэлементов блочными и химически неоднородными кристаллами подробно рассматривается в главе VI. Здесь же обратим внимание на один интересный в минералогическом плане аспект взаимодействия точечных и линейных дефектов. Подвижные точечные дефекты, объединяясь в кластеры, становятся при некоторых условиях источником зарождения дислокаций, способных к легкому скольжению. Согласно данным А.К.МакЛарена с соавт. (McLaren et al., 1989), в основе известного эффекта механического разупрочнения влажного кварца лежит подобное явление: ОН-группы и, возможно, другие точечные дефекты в SiO_2 образуют кластеры молекулярной воды, на которых зарождаются микропузырьки H_2O и дислокационные петли. Их сегменты, располагающиеся в потенциально активных плоскостях скольжения, под воздействием сдвигового напряжения приходят в движение и вызывают размножение дислокаций ($>10^8 \text{ см}^{-2}$) по классическому механизму Франка-Рида. Этот пример демонстрирует также связь точечных и объемных дефектов, поскольку пузырьки могут действовать как стоки вакансий (McLaren et al., 1989). Очевидно, в общем случае дислокационные сегменты могут закрепляться также скоплениями и комплексами других точечных дефектов, в частности, - катионных примесей.

А3. Взаимодействие точечных дефектов с планарными. Этот тип взаимодействия трудно полностью отделить от предыдущего, поскольку границы в кристаллических телах часто имеют дислокационное строение, а "элементарные" плоские дефекты, такие как дефекты упаковки, ограничены частичными дислокациями.

С наличием свободной поверхности кристалла связан целый ряд явлений, вызванных как самим ее существованием, так и развитием (размерные эффекты в дисперсных системах). К первой группе следует отнести физическую и химическую адсорбцию, концентрирование примесных элементов релаксированной поверхностью и поверхностное обогащение твердого раствора, образование специфических поверхностных структур (реконструкция поверхности), образование других типов дефектов, источником которых может быть поверхность. Размерные эффекты будут рассматриваться позднее - в группе явлений Б.

На принципиальную роль адсорбции как фактора фракционирования и распределения элементов в минеральных системах уже указывали в литературе (De Vore, 1955; Dunning, 1983), однако геохимии не уделяют пока этому вопросу должного внимания. Между тем известны интересные геохимические явления, в которых адсорбция, возможно, выступает на первый план. Имеются в виду, в частности, "скачки" коэффициентов распределения микроэлементов между вкрапленниками минералов и базисом эффузивных и субвулканических пород, резкое увеличение дисперсий этих коэффициентов в области кларковых концентраций элементов (Антипин и др., 1984). Адсорбированные примеси скапливаются в границах зерен и малоугловых субграницах, имеющих дислокационное строение. Это один из наиболее вероятных путей обогащения минералов и пород несовместимыми элементами, что подтверждается современными аналитическими данными (Suzuki, 1987; Fraser et al., 1984; табл.1.1). Роль такой формы нахождения элементов не оценена в полной мере, хотя появляется все больше работ, говорящих о ее принципиальной важности для геохимического распределения микроэлементов. Например, как свидетельствуют аналитические данные (Suzuki et al., 1990), редкоземельные элементы способны накапливаться на границах зерен, а поскольку вещество в области границ, как полагают, расплавляется первым при частичном плавлении породы, то ранние порции расплава будут сохранять особенности распределения редких элементов, характерные именно для этих границ, а не для объема минералов. Экспериментально показано также, что при температурах гидротермальных и метасоматических процессов ($>200^{\circ}\text{C}$) некоторые кристаллические силикаты претерпевают селективное растворение с образованием обогащенных кремнием поверхностных гидратированных слоев, толщина которых может быть очень малой (менее 1 мкм). В щелочных полевых шпатах механизм этого процесса состоит в обмене K^+ и Na^+ на H^+ и H_3O^+ в поверхностном слое. Ряд малорастворимых компонентов, среди которых упоминаются переходные и тяжелые металлы, могут аккумулироваться в гидратированных слоях, вызывая поверхностное обогащение соответствующих минералов этими элементами (Petit et al., 1989).

Адсорбцию считают ведущим процессом при образовании Fe-Mn конкреций и других дисперсных систем с низкими и средними концентрациями малых элементов (Кронен, 1982). В некоторых случаях частицы примеси, особенно локализованно сорбированные на поверхностных дефектах, настолько прочно связываются с адсорбентом, что переходят в объем кристалла при продолжении его

роста, образуя аномальные или адсорбционные твердые растворы или концентрируясь на внутренних планарных несовершенствах. Поведение примесных элементов зависит от знака заряжения поверхности при адсорбции: одни атомы уходят в глубину кристалла, другие же диффундируют к граням. Происходящая в результате этого перестройка поверхностных слоев приводит к изменению поверхностной энергии и деформации адсорбента (Завьялов, Мясников, 1988).

Нескомпенсированность связей на поверхности микроминералов вызывает релаксацию поверхностных слоев. В случае простых веществ, например, металлов, это только расширение, т.е. увеличение расстояний между атомными слоями вблизи поверхности (Jackson, 1971); в случае бинарных и более сложных соединений сжатие и растяжение чередуются (Mackrodt et al., 1987). Более крупные по размеру примесные атомы стремятся расположиться в областях растяжения, а более мелкие - в областях сжатия. Суммарный эффект для конкретного элемента может выразиться в сильном обогащении им поверхностных слоев, если внешний или внутренний источник элемента сможет это обеспечить. Рассмотренный эффект представляет собой разновидность явления поверхностного обогащения (Williams, Nason, 1974; Groomes, Wynblatt, 1985; Plessis, Вук, 1988). Его причиной, кроме восходящей диффузии одного из основных компонентов или примеси в поле упругих напряжений, вызванных релаксацией поверхностных слоев, может быть также различие в поверхностных энергиях компонентов или в химической активности атомов твердого раствора по отношению к окружающей среде, например, к кислороду воздуха (Иванов и др., 1982).

Явление реконструкции поверхности заключается в образовании "плоских" структур вследствие насыщения оборванных связей поверхностных атомов чистых граней ближайшими соседями в поверхности. При этом атомы зигзагообразно смещаются вдоль поверхности или в перпендикулярном направлении (Большов, Вещунов, 1986). Реконструкция граней элементарных полупроводников интенсивно изучалась методами электронной спектроскопии поверхности. В последнее время появились данные о поверхностных структурах сульфидных минералов (Vaughan et al., 1987; Tossell, Vaughan, 1987), показавшие, что даже при небольшой атомной релаксации могут происходить существенные изменения состава и дефектности поверхностного слоя, например, галенита (PbS). В данном случае проявляется способность свободной поверхности быть источником дефектов. "Захват пустоты" особенно характерен

для ультрадисперсных систем, в которых точечная дефектность фаз бывает резко повышенной (Петрунин и др., 1987). Поверхность является также источником дислокаций, зарождающихся при небольших внешних напряжениях или самопроизвольно путем ликвидации поверхностных ступенек роста моноатомной высоты вследствие понижения при этом поверхностной энергии кристалла (Орлов, 1972).

Взаимодействие точечных дефектов с дефектами упаковки ранее уже рассматривалось в связи с явлением образования фаз Сузуки (см. разд. 1.2). Перемещение точечных дефектов (например, атомов примеси) в области ДУ, где симметрия кристалла локально нарушена, приводит к обогащению этих областей примесными элементами вплоть до выделения их собственных фаз в плоскости ДУ. Исследования методами ЭПР и ПЭМ синтетического стронцианита SrCO_3 показывают, что как примесные точечные дефекты (Mn^{2+} , Li^+), так и собственные (анионный радикал CO_2^-) стабилизированы в его решетке вблизи протяженных дефектов - ДУ, дислокаций и границ зерен (Stoyanova et al., 1990). Происходящая вследствие взаимодействия дефектов сегрегация примесей на ДУ, доменных и межблочных границах влияет на фазовые превращения реальных кристаллов (полиморфизм, распад твердых растворов и т.д.). Более подробно особенности этого влияния рассматриваются в главах VI и VII. Здесь же, завершая описание группы явлений А, вызванных взаимодействием дефектов¹, обратим внимание на главное, по всей видимости, обстоятельство - обилие возможностей для концентрирования микроэлементов в системах, содержащих реальные кристаллы фаз. Надо полагать, что геохимическое значение рассмотренной группы явлений велико, но полностью оно может быть раскрыто только путем количественного анализа равновесий в соответствующих системах. В целом, проблема должна ставиться в широком плане как разработка способов оценки возможных концентраций микропримесей (прежде всего - элементов-индикаторов) на дефектах различных типов в широкой области термодинамических параметров, отвечающей наиболее важным геохимическим процессам. Учитывая обилие дефектов в природных фазах (табл. I.1), можно полностью согласиться с мнением В.С. Антипина и соавт. (1984, с.10) о том, что "...межфазное распределение элементов в области сверхнизких концентраций требует дополнительных экспериментальных исследований и строгого теоретического анализа".

¹Напомним, что мы не рассматривали более сложные взаимодействия, например, плоских и линейных дефектов с объемными, поскольку они имеют лишь косвенное отношение к поведению химических элементов в реальных минеральных системах.

Устойчивость кларков редких и рассеянных элементов в породах и минералах не имеет пока надежного физико-химического обоснования. Парадоксально, что иногда совершенно различные по своим свойствам элементы характеризуются близкими уровнями содержаний как в подобных, так и в существенно различных по минеральному и химическому составу породах. В.С.Урусов и И.Ф.Кравчук (1978) допускают, что чрезвычайно малые колебания кларков таких редких и рассеянных элементов, как Se, Te, Sb, Bi, Mo, W, Ag, Au и некоторых других, связаны не в последнюю очередь с эффектом улавливания микропримесей дефектами кристаллической структуры минералов, особенно обильными в области температур их плавления. Поскольку достаточно строго был рассмотрен только один из возможных способов "улавливания" - взаимодействие микропримесей с точечными дефектами - значительный интерес представляет вопрос о возможном эпигенетическом характере указанного явления, по крайней мере, в отношении некоторых элементов, способных к внешней или внутренней адсорбции.² В главах V и VI будет продолжено изучение вопроса о факторах, нарушающих простые (типа закона Генри) кристаллохимические закономерности распределения микроэлементов.

Теперь перейдем к рассмотрению явлений группы Б, свойственных большинству минеральных систем и подверженных влиянию структурных несовершенств кристалла.

Б1. Полиморфизм и политипия. Точечные дефекты способны существенно сдвигать параметры полиморфных и политипных превращений. Примем во внимание, что структурные модификации с различными концентрациями точечных дефектов не полиморфны в строгом смысле. Будем, однако, придерживаться традиционной терминологии, тем более что различия в составах нередко оказываются очень малыми, а кинетическое влияние точечных дефектов наблюдается и при строго постоянном составе. Существуют (по крайней мере теоретически) ситуации, когда образование "полиморфной" модификации требует присутствия определенной примеси. Такие формы предложено называть стабилизированными (Смирнова, Белов, 1969). Возможно, к ним относятся модификации TiO_2 - брукит и анатаз (Грунин и др., 1983). Однако, необходимо проявлять осторожность при отнесении той или иной модификации к стабилизированной, поскольку первопричина ее образования может быть иной (например, фазовый размерный эффект,

²Термин "внутренняя адсорбция" для явления обогащения примесью дислокаций, их ансамблей, формирующих субграницы, а также других структурных неоднородностей кристаллов используется вслед за В.И.Архаровым (1958).

см. ниже), тогда как роль примеси сводится к затормаживанию перестройки структуры в стабильную в данных *РТ* условиях.

Полиморфные превращения нередко сопровождаются резким повышением плотности линейных дефектов, а также дефектов упаковки, что как правило является следствием высоких дифференциальных напряжений, сопровождающих превращения со значительным объемным эффектом (см. раздел 1.3). Очевидно, сильное возрастание плотности дислокаций не может не отразиться на поведении точечных дефектов. Превращающиеся кристаллы будут "затягивать" примесные элементы, стремясь компенсировать ими упругие напряжения, создаваемые дислокациями. Они будут проявлять и другие особенности, характеризующиеся в целом так называемым принципом Хедвелла, согласно которому "твердое вещество, испытывая какое-либо превращение, сопровождающееся изменением расположения атомов, проходит промежуточное состояние, в котором оно много более реакционноспособно, чем в исходном и конечном состояниях" (Реми, 1966, с.788). За счет указанного эффекта, а также адсорбции и поверхностной сегрегации могут наблюдаться существенные аномалии в константах межфазного распределения примесных элементов. Примером могут служить аномальные значения коэффициентов распределения цинка и меди между раствором и CaCO_3 на ранних стадиях образования карбонатного осадка, содержащего арагонит (Kitano et al., 1980).

Примеси, в свою очередь, затормаживают полиморфные переходы. При движении межфазной границы она увлекает за собой "примесную атмосферу", которая осуществляет эффективное торможение самой границы (Нечаев, Рошупкин, 1988). Торможение проявляется особенно четко в случаях, когда примесь несовместима со структурой вновь образующейся модификации (например, влияние Sb , Fe и других примесей на переход металлического белого олова в полупроводниковое серое с ковалентным типом химической связи). В таких случаях примесь "отстывает" вместе с фазовой границей (Стыркас, 1989) и, находясь в достаточно высокой концентрации, может существенно затормозить превращение, сведя почти к нулю вероятность образования нового зародыша в обход затормозившего переход скопления примеси.

Особый интерес представляют превращения мартенситного типа, в которых спонтанная деформация структуры играет определяющую роль. Характерным примером является сдвиговый переход в моноклинном альбите, происходящий путем мгновенного сжатия алюмосиликатного каркаса вокруг атомов Na с понижением симметрии структуры до триклинной. Причиной мартенситных пре-

вращений является потеря устойчивости кристаллической структуры высокотемпературной фазы по отношению к сдвиговым волнам определенного типа (Жданов, Хунджуа, 1988). Мартенситные превращения не могут быть пресечены закалкой, что связано, главным образом, с их бездиффузионностью. Более того, увеличение скорости охлаждения может способствовать ускорению превращения вследствие роста термических напряжений, приводящих к образованию дислокаций и деформационных ДУ, осуществляющих превращение. Тормозящие факторы мартенситных превращений - это аккомодация напряжений, наличие в структуре точечных дефектов (междоузельных и крупных изоморфных атомов), а также несовершенств, препятствующих распространению сдвиговых волн (скопление дислокаций с другой системой скольжения, ДУ, фазы Сузуки; зоны Гинье-Престона и т.д.).

Механизм превращения иногда зависит от условий его протекания. Установлено, например, что важнейший для динамики мантии переход оливин-шпинель, с которым традиционно отождествляют 400-км сейсмическую границу, зависит от типа аппарата высокого давления, в котором проводят эксперимент (Green, 1984; Remsberg et al., 1988), и может быть как мартенситным, так и типа зарождение-рост с отсутствием когерентной межфазной границы в последнем случае. П.К.Барнли и Г.В.Грин (Burnley, Green, 1989) показали, что в зависимости от уровня негидростатических напряжений трансформация может осуществляться по двум механизмам. При низких напряжениях или в гидростатических условиях новая фаза зарождается некогерентно и ее образование контролируется диффузией, тогда как при высоких негидростатических напряжениях зарождение γ -шпинели происходит когерентно по контролируемому сдвигом мартенситному механизму. Таким образом, при определенных условиях мартенситный переход может быть заблокирован, и тогда будет происходить более медленное реконструктивное превращение. Это обстоятельство имеет важное значение, поскольку до недавнего времени не находил естественного объяснения факт присутствия в различных природных образованиях политипных или полиморфных форм, например, вюртцита 2H, метациннабарита β -HgS, связанных почти мгновенными сдвиговыми превращениями с низкотемпературными модификациями соответствующих веществ, в данном случае - сфалеритом 3C и киноварью (Таусон, Чернышев, 1981; Таусон, Абрамович, 1985;1988). Можно, таким образом, предполагать, что существуют вынуждающие факторы, благодаря которым высокотемпературные формы не только образуются вне своих полей устойчивости, но и сохраняются в ме-

тастабильном состоянии или состоянии вынужденного равновесия в течение длительного времени. Эти факторы связаны с реальной структурой кристаллов. Из них одним из наиболее существенных является развитая поверхность фазы. Механизм действия этого вынуждающего фактора - фазовый размерный эффект (ФРЭ) - рассматривался в последнее время применительно к полиморфизму и полиитипии в ряде работ (Таусон, 1983;1985; Таусон, Абрамович, 1982; 1985; 1986). ФРЭ представляет собой изменение параметров физико-химических превращений под влиянием размера фаз или другого связанного с размером параметра, полагаемого независимым. С ним традиционно связывают вариации температур плавления малых металлических частиц, параметров полиморфных превращений в тонких пленках и ультрадисперсных системах (Мейер, 1972; Бублик, Пинес, 1952; Морохов и др., 1978). ФРЭ является, возможно, главной особенностью тех геохимических систем, для которых поверхности раздела фаз существенны. Более подробный его анализ будет сделан в главе VII применительно к конкретным превращениям и системам.

Б2. Изоморфная смесимость. Относительно простые конденсированные рудные системы в настоящее время считаются достаточно хорошо изученными. Вместе с тем, накопилось немало фактов противоречия между экспериментальными данными и природными наблюдениями. Например, среди сульфидных минералов можно отметить такие парадоксы, как существование широкой, по сути дела непрерывной смесимости в системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2\text{-NiS}_2$ (Craig, Vaughan, 1979; Vaughan, 1979; Vaughan, 1969; Riley, 1968; Springer et al., 1964; Махмудов, 1982 и др.) при наличии экспериментальных данных (Klemm, 1962;1965; Lundqvist, 1947; Clark, Kullerud, 1959), указывающих на неполную или даже сильно ограниченную смесимость (<2 мол.% CoS_2 в пирите в системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, Moh, 1980), высокие содержание меди в безжелезистом сфалерите (до 15 и даже 23,5 мас.сод%), галените (14,5%), вюртците (до 3-4%), пирите (10%) (Clark, Sillitae, 1970; Покровская и др., 1980; Frenzel et al, 1973; Таусон и др., 1988; Frenzel, Ottemann, 1967), находящиеся в глубоком противоречии как с экспериментом, так и с большинством природных данных, указывающих на отсутствие сколько-нибудь значительной растворимости меди в этих минералах (Бундель и др., 1970; Hutchison, Scott, 1981; Таусон и др., 1988; Craig, Kullerud, 1968;1973; Jarkovsky, 1980 и др.). С другой стороны природные твердые растворы обнаруживают разрывы смесимости, противоречащие экспериментальным данным о неограниченной взаимной растворимости их компонентов при любой геологически реальной температуре об-

разования смешанных кристаллов. Таковы, например, системы Ag-Au (Сахарова и др., 1982; Моисеенко, Сафронов, 1980; Петровская, Новгородова, 1980; Конеев и др., 1988), $\text{FeWO}_4\text{-MnWO}_4$ (Чернышев и др., 1976; Buhl, Willgallis, 1986; Максимюк и др., 1972), ZnS-CdS (Таусон, Чернышев, 1977; Augustithis, Vgenopoulos, 1982; Tarkian, Breskovska, 1989). Многие необычные минеральные ассоциации и неординарные по составу минералы образуются в эпитермальных условиях, и можно предполагать, что тогда (как и вообще в условиях малоглубинного минералообразования (Петровская, 1986)) на первый план выступает такой своеобразный двумерный дефект кристаллической структуры, как внешняя поверхность; в этих случаях необходимо принимать во внимание возможность капиллярных (размерных) явлений. В зависимости от размера частиц изменяются не только температуры плавления и полиморфных переходов, но и положение линий фазовых равновесий на T - x диаграммах. В.Б.Федоров с соавт. (1981) подчеркивают, что для ультрадисперсных систем диаграммы состояния становятся пространственными, причем третьей координатой является размер частиц, а топология зависит от того, какой из компонентов формирует дисперсную фазу (например, переход от эвтектического к перитектическому типу диаграммы состояния в системе Al-Si). Размер частиц может оказывать сильное влияние и на положение максимума кривых несмесимости компонентов в бинарных системах (Ollis, 1971), что укрепляет в предположении о влиянии ФРЭ на изоморфизм в минералах дисперсных геохимических систем (или в микроминералах). Такая возможность вытекает из данных экспериментальных исследований смесимости компонентов в малых частицах и тонких пленках металлических, сульфидных, оксидных и других систем (Осипов, 1972; Комник, 1979; Sood et al., 1978). Кроме поверхности, на изоморфную смесимость может оказывать влияние состояние упорядочения фаз, а в некоторых случаях и такие протяженные дефекты как дислокации и ДУ, особенно если наблюдается неравномерное вхождение примеси в различные участки кристаллических зерен. Примеров такой неоднородности множество, но их интерпретация часто затруднительна. Указанные причины, наиболее вероятно, и вызывают расхождения природных и экспериментальных данных, а нередко и противоречивость последних. Это следует учитывать при апробации теории изоморфной смесимости.

В3. Формирование габитуса кристаллов минералов. Возникновение химических неоднородностей в растущем кристалле оказывает глубокое влияние на его макрохарактеристики. Примерами могут служить явления скручивания кристаллов кварца, которое связы-

вают с неравномерным захватом микропримеси Al^{3+} , и искривления кристаллов гипса под воздействием примесей Mg^{2+} и Cd^{2+} (Кузьмина и др., 1987; Rinaudo et al., 1989). Структурная примесь алюминия в кварце, увеличивая параметр c его решетки, приводит к напряжениям несоответствия (гетерометрии) на границах секторов роста с разной концентрацией Al^{3+} . Оценки величины напряжений на границах секторов дают значения, близкие к пределу прочности кварца, а распределение напряжений может быть таким, что вызовет появление крутящего момента (Кузьмина и др., 1987). Секториальная зональность, отражающая неэквивалентность граней как адсорбентов примесных компонентов (в том числе изоморфных атомов), четко фиксируется во многих природных и синтетических минералах. Из имеющихся в литературе многочисленных примеров упомянем хорошо выраженную зональность распределения примесей Mg , Mn , Fe и Sr в кальците и доломите (Reeder, 1990). Интересны также ранние данные С.А.Бородина (1963), которому удалось связать скручивание природных низкотемпературных кристаллов пирита с неоднородным распределением в них дислокаций. Как полагал этот автор, взаимодействие дислокаций с определенными изоморфными примесными атомами стабилизирует формирующуюся дислокационную структуру.

Б4. Реакционность. Напряженные области кристалла вблизи дислокаций, благодаря наличию запасенной энергии упругой деформации структуры, являются активными центрами протекания химических реакций, включая растворение. На поверхности минералов образуются так называемые ямки травления, которые могут быть индикаторами степени недосыщенности раствора в отношении слагающего данный минерал вещества (Lasaga, Blum, 1986). Исследования по гидротермальному травлению кварца показывают, что дислокации вносят заметный вклад в общую скорость растворения кристалла за счет образования ямок травления при концентрациях SiO_2 в растворе много ниже некоторой критической величины, составляющей $3/4$ от равновесной концентрации насыщения (Brantley et al., 1986). Надо однако, заметить, что повышенной реакционностью обладают не только области кристалла, содержащие дислокации, но и ребра кристаллитов, края микротрещин, границы зерен и доменов (двойников), точечные дефекты и т.д. Они могут ускорять процесс растворения при небольших недосыщениях. По-видимому, по этой причине не устанавливается однозначной связи между дислокациями и ямками травления в санидине (Murphy, 1989).

Сложную проблему представляет разделение вкладов от различных типов дефектов в наблюдаемой суммарное увеличение скорости химической реакции. В последнее время такие данные начали появляться (Casey et al., 1988), причем было показано, что скорость растворения в HF рутила, деформированного взрывом и затем определенным образом термообработанного, возрастает в сравнении с "бездефектным" образцом в среднем в 2,3 раза при увеличении плотности дислокаций на 5 порядков, росте среднеквадратичных микроискажений решетки на 2 порядка или концентрации парамагнитных точечных дефектов на 3 порядка величины. В отношении влияния дислокаций сходные данные получены при изучении скорости растворения халькопирита в бихромате калия (Murr, Hiskey, 1981). Вместе с тем, реакционная способность касситерита, механически активированного в планетарной мельнице, возрастает в 5-10 раз, что связывают с нарушением его кристаллической структуры (Кириллова и др., 1983). К сожалению, из данных этой работы не ясно, какие именно дефекты ответственны за столь резкое увеличение скорости процесса.

Механизмы повышения реакционной способности кристаллов, содержащих определенные типы дефектов, в настоящее время почти не изучены. Сложность этой проблемы состоит в том, что необходимо учитывать роль поверхностного слоя, дефектность и состав которого могут существенно отличаться от объема кристаллической частицы. Необходимо принимать во внимание, что такой, например, фактор, как взаимодействие поверхности минерала с продуктом реакции, которое может выражаться в образовании устойчивых псевдоморфных систем (см. главу VII), способен полностью изменить кинетику процесса и тем более - исказить картину влияния отдельных типов дефектов на его интенсивность.

Большой интерес вызывает проблема ускорения твердофазных минеральных реакций под воздействием дефектов структуры кристаллов. Как мы видели выше на примере полиморфных превращений, такая возможность связана, прежде всего, с появлением подвижных дислокаций. Необычная ситуация может возникнуть в случае, когда структурное превращение сопряжено с изменением химического состава фазы. Движение дислокаций сквозь исходную структуру обеспечивает подходящие условия для изоморфного вхождения примесных атомов, кристаллохимически более совместимых с новообразованной структурой (т.е. остающейся за фронтом продвижения дислокации). Но изоморфное замещение почти всегда сопряжено с известным размерным несоответствием (см. главу II), компенсация которого может стимулировать рожде-

ние большего количества дислокаций, в свою очередь облегчающих изоморфное замещение. Возможно, такой саморазвивающийся (до определенной степени замещения) процесс имеет место при трансформации авгита в натрийсодержащий пироксен путем замещения кальция и магния на натрий и алюминий в структуре первого из названных минералов (Otten, Buseck, 1987).

Б5. Диффузия и транспортные явления. Линейные и планарные дефекты традиционно считаются структурными несовершенствами, обеспечивающими пути ускоренной атомной диффузии в кристаллах. Атомы, располагающиеся на краю экстраллоскости, сильно смещены из своих регулярных положений, вследствие чего могут легко сдвигаться в направлении ближайших вакантных узлов. По этой причине энергия их миграции понижается и возрастает скорость диффузии вдоль дислокационной линии (Lasaga, 1981). Такой механизм диффузии преобладает при высоких плотностях дислокаций и достаточно низких концентрациях точечных дефектов. При этом возможны ситуации, когда диффузия в разных подрешетках определяется различными механизмами. Например, в форстерите диффузия кислорода контролируется дислокациями, тогда как катионная диффузия, скорее всего, определяется точечными дефектами (Lasaga, 1981). Обращаясь к количественной стороне дела, заметим, что коэффициенты диффузии кислорода по дислокационным трубкам могут быть на 4-5 порядков величины выше значений, характерных для свободных от дислокаций кристаллов. Об этом можно судить на основе данных для периклаза (Yurimoto, Nagasawa, 1989) и альбита (Yund et al., 1981). Однако, рассматриваемый механизм приобретает практически существенное значение только при достаточно высоких плотностях дислокаций, превышающих 10^{10} см⁻², так как частицы, передвигающиеся в пределах дислокационных трубок, составляют лишь небольшую долю от общего числа диффундирующих частиц данного сорта. Поэтому заметного ускорения объемной диффузии за счет атомных перемещений по дислокациям можно ожидать, по-видимому, только в условиях высокотемпературного динамического воздействия (например, при метаморфизме), когда способны активизироваться сразу многие системы скольжения. В области преобладания пластических деформаций это приведет к высоким плотностям дислокаций (в области хрупких деформаций появятся новые пути облегченной диффузии, такие как микротрещины).

Таким образом, присутствие дислокаций ускоряет диффузию и массоперенос в кристаллах. Аналогичное явление ускоренной диффузии может быть связано с границами зерен и блоков, имею-

щими дислокационную природу (Harris, Schlederer, 1971). Геохимические следствия такого влияния дефектов разнообразны. Исследования стабильных изотопов показывают, что границы зерен являются проводниками метаморфических флюидов (Arita, Wada, 1990). Согласно экспериментальным данным, в условиях частично плавления пород верхней мантии Земли расплавы будут в основном находиться в сетках взаимосвязанных каналов, располагающихся вдоль межзеренных границ (Von Bargen, Waff, 1988). Едва ли можно сомневаться в том, что структура и свойства границ зерен будут оказывать влияние не только на динамику флюидной или расплавной фазы, прилегающей к этим границам, но и на перенос вещества в этих фазах, а следовательно, и на химический состав как расплавов (флюидов), так и самих минералов.

Другая проблема состоит в сохранности первоначального состава кристаллов, содержащих дислокации и их ансамбли в качестве посткристаллизационных дефектов, возникших в процессах фазовых превращений и деформации минералов. Эти дефекты могут способствовать потере кристаллом ряда компонентов, являясь проводниками, выводящими их из кристалла. Например, в щелочных полевых шпатах происходит потеря радиогенного аргона (Zeitler, FitzGerald, 1986; Parsons et al., 1988), что приводит к искажению определений возраста К-Аг методом.

Говоря об увеличении подвижности компонентов вдоль границ зерен минералов, нельзя не отметить противоречие, возникающее в этом вопросе с пунктом АЗ, где рассматривалось диаметрально противоположное явление - адсорбция компонентов на дислокационных границах, ограничивающая их подвижность. Следует, впрочем, иметь в виду, что если зернограницные дислокации участвуют в формировании равновесной структуры границы, образуя устойчивые ансамбли, в которых они сильно взаимодействуют между собой и стабилизированы примесными атмосферами из синкристаллизационных точечных дефектов, то упругие поля таких дислокаций насыщены и они не должны проявлять активности в отношении компонентов внешней среды. Такую активность могут обнаруживать лишь более подвижные дислокации, не принадлежащие к равновесной дислокационной структуре и способные к восхождению к плоскости границы, выступая как стоки точечных дефектов (Комен, 1972). Таким образом, заключения о предпочтительной диффузии ионов вдоль границ зерен в конкретных случаях должны учитывать структуру находящихся в этих границах дислокаций и характер их взаимодействия с ионами.

Б6. Рекристаллизация и деформация. Все предыдущие примеры, описанные под рубрикой Б, свидетельствуют о том, что упругая, химическая и электрическая энергии дефектов могут проявляться не только при их взаимодействии с примесями, как мы видели на примере явлений группы А, но и в иных формах. Одним из каналов реализации упругой энергии, запасенной в дислокациях, является рекристаллизация зерен минералов. При этом вновь образованные зерна, например, биотита, рекристаллизованного после пластической деформации, обнаруживают, наряду с пространственной разупорядоченностью ДУ, отсутствие дислокаций, что объясняют реализацией в данном процессе упругой энергии, запасенной в дислокационных границах (Bell, Wilson, 1981). В рекристаллизации большую роль играют поверхностные и точечные дефекты, причем влияние этих структурных несовершенств многообразно и касается всех сторон рассматриваемого явления. Присутствие в природных системах фаз с развитой поверхностью (например, тонкодисперсных продуктов метаморфических реакций) способствует увеличению деформируемости пород. Так, возникающий при дегидратации серпентинита в условиях деформации дисперсный оливин (0,1 мкм) вызывает зернограничное проскальзывание в узких сдвиговых зонах деформируемой породы (Rutter, Brodie, 1988). Следовательно, связь между процессами деформации и метаморфизмом может состоять в механическом ослаблении пород путем образования промежуточных продуктов метаморфических реакций. Это подтверждают находки тонкозернистых минералов, псевдоморфных по отношению к крупным зернам минералов материнской породы (Rutter, Brodie, 1988), однако следует иметь в виду, что в большинстве случаев подобные следы бывшей дисперсной системы, очевидно, не сохраняются.

В системах дисперсных частиц осуществляется собирательная рекристаллизация, доминирующая роль которой обусловлена кинетическим эффектом образования неравновесных вакансий мигрирующими границами. В обычных условиях это весьма быстрый процесс, но при высоких гидростатических давлениях, увеличивающих работу дисперсной системы по образованию избыточных вакансий, он затруднен. Эксперименты с малыми (20 и 70 нм) частицами никеля показывают, что при нормальном давлении и $T=600-900^{\circ}\text{C}$ они увеличиваются в размерах в 10-40 раз за несколько минут, тогда как при 5 ГПа практически не укрупняются (Таусон и др., 1990). Понятно, что в таких устойчивых к рекристаллизации фазах может проявляться фазовый размерный эффект и другие явления, свойственные дисперсным системам. По-видимому, дис-

персное вещество может иметь большее распространение на глубоких уровнях Земли, где оно находится под высоким литостатическим давлением, чем полагали до сих пор. В таком случае размер минеральных частиц (точнее, развитая поверхность минеральных фаз), межзеренные и межблочные границы следует рассматривать как важнейшие внутренние вынуждающие факторы фазовых равновесий в подобных системах.

Свойства твердых тел, и минералов в частности, существенно меняются под действием деформации, особенно при сильном сжатии и сдвиге; в таких условиях отмечено протекание с высокой скоростью твердофазных химических реакций и процессов, неосуществимых при нормальных условиях (Попов и др., 1989). Это связывают с обусловленными деформацией структурными изменениями, состоящими прежде всего в образовании дислокаций. Плотность дислокаций может возрастать вплоть до величин порядка 10^{13} см⁻²; дальнейшему ее увеличению препятствует процесс образования трещин и пор, означающий фактически слияние ядер дислокаций. В условиях структурных изменений оказывается весьма эффективным и диффузионный перенос вещества. Наряду с сокращением межатомных расстояний и возникновением предельно больших плотностей дислокаций, при сжатии-сдвиге осуществляются пластические повороты смежных монослойных "пластин" в кристаллитах, образуются трещины и поры, распадающиеся на монослойные диски вакансий, переходящие затем в подвижные дивакансии со стационарной концентрацией порядка 10^{-2} ат.доли, контролируемой дислокациями-стоками (Попов и др., 1989). В этих условиях высокой оказывается эффективность сопряженной диффузии атомов по вакансиям, что обеспечивает быстрое протекание в такой слоисто-мозаичной структуре диффузионно-контролируемых процессов, например, образования твердых растворов. Весьма вероятным при этом оказывается не только появление пересыщенных твердых растворов, но и формирование фаз, не характерных для соответствующих систем в обычных условиях. Дальнейшая их эволюция может привести к состоянию метастабильного, а затем и стабильного вынужденного равновесия: в первом случае будут вовлечены во взаимодействия дислокации, вакансии, модуляции состава и межплоскостных расстояний, во втором - чаще всего те или иные планарные несовершенства кристаллической структуры минералов - когерентные внутрикристаллические границы (например, междоменные), некогерентные малоугловые границы блоков (границы наклона и кручения), сетки дислокаций несоответствия в структурах распада и т.д. (см.табл. 7.1).

Сходным образом могут меняться состояния осадочных дисперсных систем, где добавочные напряжения в кристаллитах вызваны поверхностными силами. Для начальных стадий эволюции подобных геохимических систем наиболее важным фактором ВР является развитая поверхность минеральных частиц (см. выше).

В итоге развития многих дисперсных или деформированных природных систем появляются простые или сложные минеральные образования с развитыми межзеренными границами. Заслуживают внимания представления о том, что переход от малоугловых к высокоугловым ($\Theta > 10^\circ$) границам осуществляется расщеплением дислокаций, приводящим к дальнейшему понижению энергии системы (Андреева, Фирсова, 1987). Таким образом, сформировавшаяся путем множественного двойникования высокоугловая межзеренная граница может быть вынуждающим фактором наиболее поздних (с минимально повышенной свободной энергией по отношению к состоянию полного равновесия) ВР в поликристаллических минеральных образованиях. Хотя это предположение нуждается в более строгом обосновании, оно, по-видимому, отражает, в определенной степени, реальную ситуацию, поскольку двойники и дефекты упаковки широко проявлены в минералах различного генезиса (табл. 1.1).

Подводя итог этой главе, подчеркнем некоторые наиболее важные моменты.

1. Геохимия и космохимия твердого тела представляет собой науку об основных закономерностях рассеяния, миграции и концентрирования атомов химических элементов в твердом веществе Земли и других планет, а также о физико-химических особенностях геологических процессов, в которых участвуют вещества в твердом состоянии. Главным объектом исследования геохимии твердого тела являются структурно-несовершенные кристаллы и содержащие их минеральные системы.

2. Вопрос о геохимической роли дефектов минеральных кристаллов наиболее важен для геохимии твердого тела и в то же время наименее изучен. Другой актуальной проблемой является создание геохимического аналога онтогенического направления минералогии, а также изучение дефектности кристаллических структур минералов для нужд технологической минералогии.

3. Для минералов характерны, в целом, те же типы несовершенств структуры, которые присущи и неорганическим кристаллам. Нет принципиальных отличий ни в классификации, ни в способах их образования. Однако, особенности реальных геохимических систем, прежде всего, их многокомпонентность и широкие

вариации термодинамических параметров в них, а также длительная и сложная история минеральных образований создают более благоприятные условия для возникновения дефектов и их устойчивых ансамблей, что выражается в нередком обилии дефектов различных типов в одном и том же образце минерала. Характерной чертой природных кристаллов является формирование их дефектной структуры в результате твердофазных процессов и динамических воздействий в посткристаллизационный период, а также довольно широкие вариации концентраций и энергий образования дефектов даже в однотипных в структурном отношении минералах. Обнаруживается геохимически активная роль структурных несовершенств, их способность влиять на распределение и формы нахождения химических элементов, а также стремление дефектов образовывать устойчивые скопления.

4. В генетическом плане различаются синкристаллизационные и посткристаллизационные элементы реальной структуры минеральных кристаллов. Наиболее важными факторами образования первых являются дефекты роста кристаллов, связанные с его механизмом и величиной отклонения от равновесия, термические и механические напряжения на фронте кристаллизации и в объеме растущего кристалла, градиенты интенсивных параметров, неоднородный захват примесей. Факторами образования посткристаллизационных несовершенств являются внешние механические напряжения, вызывающие пластические деформации в широком температурном интервале, а также различные твердофазные превращения в минералах: распад твердого раствора и топоксические реакции, полиморфные превращения и позиционное упорядочение атомов. Это наиболее распространенные события в истории минералов любого геологического образования, испытывавшего достаточно медленное охлаждение. Роль термических напряжений и развитой свободной поверхности фаз важна, в основном, для систем, охлаждавшихся относительно быстро (вулканический, гидротермально-осадочный и другие процессы). Наличие внутренних и внешних восстановителей и окислителей, а также радиационные воздействия являются факторами образования объемных несовершенств (пор, микровключений), формирующихся посредством агрегации вакансий или других точечных дефектов.

5. Главные объекты исследования геохимии твердого тела - минеральные системы, включающие кристаллические фазы со структурными дефектами и их комплексами - не находятся ни в одном из традиционно выделяемых типов термодинамического состояния

гетерогенных систем. Их состояние во многих случаях может быть определено как вынужденное равновесие (ВР). Устойчивость системы в состоянии ВР обеспечивается достижением локального (метастабильное ВР I типа) или абсолютного (стабильное ВР) минимума термодинамического потенциала системы при заданных внешних (условия изоляции) и внутренних, т.е. присущих самой системе, вынуждающих факторах, либо балансом определенных движущих сил или энергетическим балансом, сохраняющимся при бесконечно малых вариациях параметров состояния системы, но нарушающихся при конечных вариациях (метастабильное ВР II типа). Вынуждающий фактор, в самом широком смысле этого понятия, есть физическое, химическое или кристаллографическое условие, благодаря которому система находится в состоянии ВР. ВР доступны термодинамическому анализу с использованием аппарата равновесной термодинамики, что отличает их от состояний, не подверженных действию каких-либо вынуждающих факторов, устойчивость которых определяется только кинетическими причинами.

б. Структурные несовершенства фаз могут оказывать значимое влияние на следующие явления и процессы: полиморфные и политипные переходы, плавление, изоморфную смесимость (особенно микроизоморфизм), адсорбцию, внутрикристаллическое (межпозиционное) распределение атомов, превращения с изменением дальнего порядка (образование сверхструктур и несоизоморфных модулированных структур), образование псевдоморфных фаз, обменные реакции, межфазовое распределение компонентов. Особые явления, возникающие в системах со структурно-несовершенными кристаллами, вызваны взаимодействием дефектов различных типов. Взаимодействие точечных дефектов друг с другом, а также с линейными и планарными несовершенствами (прежде всего, дислокациями, их ансамблями, а также поверхностью кристалла) может приводить к эффекту концентрирования микропримесей, увеличению коэффициентов их распределения в системе кристалл-расплав (раствор, флюид) в области малых концентраций. Это явление заслуживает широкого изучения, поскольку имеет отношение к важным геохимическим проблемам, таким как устойчивость кларков редких и рассеянных элементов в породах и минералах, перераспределение в них примесных элементов на постмагматической стадии. Точечные дефекты способны существенно сдвигать параметры полиморфных и политипных превращений, влиять на их механизмы. Аналогичное влияние способна оказывать развитая поверхность фазы, выступая в качестве вынуждающего фактора по-

лиморфного равновесия. Действию этого фактора подвержены и другие явления в минеральных системах, в частности, изоморфная смесимость. Механизм его действия - фазовый размерный эффект - является важной особенностью дисперсных геохимических систем, то есть тех природных систем, для которых поверхности раздела фаз наиболее существенны. Дефекты кристаллической структуры увеличивают реакционную способность минеральных кристаллов, проявляют активность в процессах рекристаллизации и деформации минералов, в явлениях диффузии и массопереноса.

Глава II

КРИСТАЛЛ С ИЗОМОРФНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

Под изоморфными примесями обычно понимают атомы "чужого" сорта, занимающие позиции атома-хозяина в кристаллической структуре. Изоморфные примеси являются наиболее обычным типом точечных дефектов как минералов, так и неорганических материалов. Именно этим объясняется постоянное и пристальное внимание со стороны экспериментаторов и теоретиков к такому типу дефектов, во многом определяющих свойства и поведение кристаллов.

В этой главе рассматривается современное состояние учения об изоморфных смесях, или твердых растворах замещения. Читатель сможет убедиться в том, что за 20 лет, прошедшие со времени предыдущей монографической сводки (Урусов, 1977), был достигнут новый, более глубокий, уровень понимания этой проблемы. Основные успехи в области изоморфизма сводятся к более точному описанию реальной структуры твердого раствора, релаксации кристаллической структуры кристалла - матрицы вокруг примесного дефекта иного, чем атом-хозяин, размера, валентности (заряда) или электронного строения. Для случаев гетеровалентных замещений, когда необходима компенсация заряда за счет появления в структуре других точечных дефектов - вакансий или междоузельных атомов, открылись возможности более точно определить важную роль последних в общем балансе взаимодействий в твердом растворе. Кроме того, в двух последующих главах (Гл. 3 и 4) знания о реальной структуре и свойствах кристалла изоморфной смеси будут использованы для решения одной из центральных проблем геохимии твердого тела - задачи о равновесных коэффициентах распределения изоморфной примеси в процессах кристаллизации. Эта последняя проблема, точнее, целый круг задач, полностью еще оставалась за рамками тех вопросов, которые рассматривались в упомянутой выше монографии (Урусов, 1977).

2.1. Правило Вегарда и релаксация структуры твердого раствора

После обнаружения Л. Вегардом (Vegard, 1921) линейной зависимости параметров ячейки твердого раствора от состава

$$a(x) = x_1 a_{AC}^0 + x_2 a_{BC}^0 \quad (2-1)$$

(x_1 и x_2 , a_{AC}^0 и a_{BC}^0 - мольные доли и параметры ячейки чистых компонентов смеси ($A_{x_1}B_{x_2}$)С довольно долгое время господствовало представление о так называемом виртуальном кристалле. В таком кристалле все индивидуальные длины связи равны их средним значениям, отвечающим правилу Вегарда (2 - 1):

$$R_{AC}(x) = R_{BC}(x) = x_1 R_{AC}^0 + x_2 R_{BC}^0 \quad (2-2)$$

Если ввести параметр релаксации λ в форме

$$\lambda = \frac{R_{BC} - R_{AC}^0}{R_{BC}^0 - R_{AC}^0}, \quad (2-3)$$

то для виртуального кристалла АС с очень малой долей примеси ВС ($x_1=1$, $x_2=0$), релаксация отсутствует ($\lambda=0$) и все межатомные расстояния имеют одинаковую длину. Иначе говоря, модель виртуального кристалла в большой степени напоминает идеальный кристалл, в котором все атомы занимают "правильные" положения кристаллической решетки (понятие об идеальном кристалле было введено ранее (см.гл. 1) в качестве некоторого стандартного состояния).

С другой стороны, если допустить, что все атомы в твердом растворе сохраняют свои стандартные радиусы, то длина связи примеси ВС в кристалле АС всегда будет иметь свою исходную величину R_{BC}^0 . Иными словами, в таком кристалле релаксация максимальна, $\lambda=1$, и длины связей приобретают только два значения: R_{AC}^0 и R_{BC}^0 . Это предположение приводит к модели "чередования связей" в твердом растворе.

Очевидно, две рассмотренные выше возможности представляют собой гипотетические крайние случаи. Схематически изменение длин связей компонентов в обоих вариантах показано на рис. 2.1. Ясно также, что действительное изменение длин связей разного сорта может находиться только между указанными пределами. Иначе говоря, релаксация структуры в реальном кристалле твердого раствора оказывается неполной, и определение ее действительного масштаба представляет самостоятельную экспериментальную задачу.

Ранние рентгенографические исследования твердых растворов щелочных галогенидов со структурой типа NaCl, проведенные

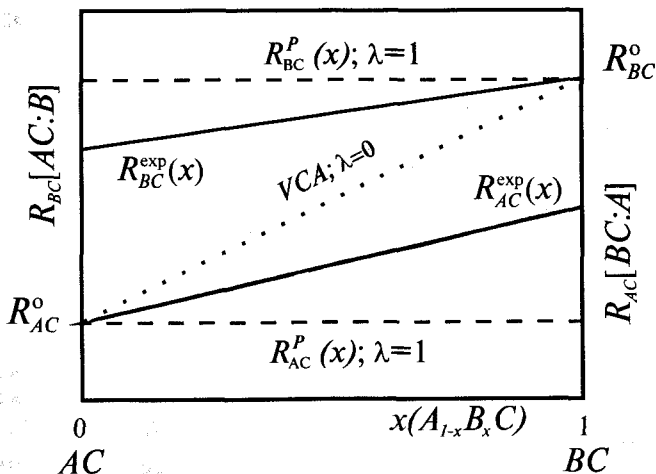


Рис 2.1. Схематическое изменение межатомных расстояний в зависимости от состава твердого раствора по моделям виртуального кристалла, $\lambda=0$ (пунктир), чередования связей $\lambda=1$ (штриховые линии) и данным опыта (сплошные линии).

А.Вазашерной (Wasastjerna 1939, 1944, 1946) обнаружили значительные смещения ионов из идеальных позиций, которые не могут быть объяснены только тепловыми колебаниями.

Позже рентгенографическое изучение сплавов (Иверонова, 1954) также показало, что несмотря на сохранение смешанным кристаллом (А,В) пространственной симметрии чистых компонентов, ослабление интенсивности отражений и появление областей диффузного рассеяния вблизи них указывает на локальную деформацию структуры сплава на расстоянии нескольких длин связей вокруг примесного атома.

Различные спектроскопические исследования (методами ЭПР, ЯГР, ЯКР и т.п.) также неоднократно давали указания на смещения соседних атомов вокруг атома примеси, однако эти данные носят косвенный характер и не имеют строгой количественной интерпретации.

2.2. Средняя структура твердого раствора замещения

Если взаимное замещение атомов происходит в позициях с высокой локальной симметрией, т.е. в частных положениях без свободных параметров, то, несмотря на локальные сдвиги соседей примеси, усредненные по всему кристаллу позиции всех атомов структуры сохраняют свои координаты. Это полностью относится к таким кубическим кристаллам, как галогениды или оксиды со структурами типа NaCl, CsCl или CaF₂, типичные полупроводниковые кристаллы со структурой сфалерита ZnS или металлические сплавы на основе гранцентрированной или объемноцентрированной упаковок (структуры типа Cu и α -Fe) и т.п. Иначе обстоит дело, если в структуре имеются атомы с низкой локальной симметрией или в общих положениях. В таком случае возможно смещение атома-примеси из правильного (для атома-хозяина) положения. Подобное поведение примеси Cr (0,6 вес.%) в рубине Al₂O₃:Cr³⁺ было установлено экспериментально с помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа (Tsirelson et al., 1985). Пик деформационной электронной плотности, который связывается с присутствием Cr, смещен от положения Al в направлении тройной оси на 0,13 Å. Это соответствует различию координат Al и Cr и разности средних межатомных расстояний Al-O в корунде Al₂O₃ (1,91) и Cr-O в эсכולаите Cr₂O₃ (2,00 Å).

Если в рассмотренном выше примере сдвиг из "правильного" положения испытывает атом примеси, то в других случаях возможно смещение средних координат соседних атомов, общих для компонентов смеси. Таково, например, поведение атомов кислорода в смешанных шпинелях, занимающих наименее симметричные позиции в этой структуре: тетраэдрические и октаэдрические катионы занимают частные позиции с точечной симметрией $\bar{4}3m$ и $m\bar{3}m$ соответственно, а анионы - позицию u, u, u , с симметрией $3m$. Для идеальной структуры шпинели, в которой атомы кислорода образуют регулярную плотнейшую кубическую упаковку, $u=3/8$, в реальных структурах u может быть как больше, так и меньше $3/8$. Если в структурах чистых компонентов твердого раствора двух шпинелей AB₂O₄-A'B₂O₄ или AB₂O₄-AB'₂O₄ кислородные параметры различны, то в процессе замещения A на A' или B на B' атом кислорода сдвигается вдоль тройной оси (телесной диагонали элементарной кубической ячейки), что отражается концентрационной зависимостью параметра u . Такое смещение неизбежно захватывает целую цепочку связей вокруг примеси, затухая на некотором расстоянии от нее (порядка нескольких параметров ячейки). Однако опреде-

лить смещения ближайших соседей можно из простых геометрических соображений (Talanov, 1981). Так, уменьшение расстояния октаэдрический катион-анион (В-О) на величину δ одновременно связано с увеличением соответствующего тетраэдрического расстояния А-О на величину $\sqrt{3}\delta$. Если исходить из некоторых стандартных длин связей для различных катионов в кислородных октаэдрах и тетраэдрах, то можно рассчитать как концентрационную зависимость кислородного параметра u , так и параметра ячейки смешанной шпинели (Таланов, 1986).

Более сложный случай представляет одновременное смещение на различные расстояния кристаллографически неэквивалентных соседей замещающих друг друга атомов. Такая ситуация возникает, например, при катионных замещениях в структуре оливина. В ней имеются две неэквивалентных октаэдрических позиции M1 (точечная симметрия $\bar{1}$) и M2 (m). Октаэдры M1 и M2 в разной степени искажены и величину искажения (дисторсии) можно оценить, например, по критерию отклонения углов θ_i связей О-М-О от идеального значения 90° (Robinson et al., 1971):

$$\sigma_0^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90)^2 / 11$$

На рис.2.2 показано близкое к линейному увеличение степени дисторсии октаэдров M1 и M2 в оливиновом твердом растворе $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ с ростом размера катиона от Mg^{2+} к Fe^{2+} . Дисторсия октаэдров становится еще больше при замещении Mg^{2+} на более крупный ион Ca^{2+} , и заметно уменьшается при замещении на более мелкий ион Ni^{2+} .

Своеобразны изменения средней структуры при гетеровалентных замещениях с электростатической компенсацией валентности. Классическим примером такого рода является

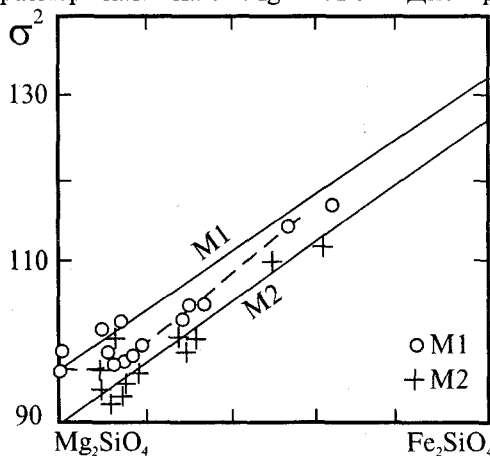


Рис 2.2. Концентрационная зависимость параметра дисторсии октаэдров M1 и M2 в структуре оливина

"изоморфизм с заполнением пространства" в системах $\text{CaF}_2\text{-LnF}_3$. Согласно первоначальной модели В.М.Гольдшмидта, компенсирующий избыточный заряд иона лантаноида Ln^{3+} дополнительный ион F^- помещается внутри свободных кубических пустот в структуре флюорита CaF_2 . Впрочем, эта позиция привела бы к слишком коротким расстояниям F-F, около 2,35 Å (сумма двух радиусов F^- 2,66Å) и сильным межионным отталкиваниям. Однако, как показали многочисленные экспериментальные исследования (например, Максимов и др., 1986) дополнительные ионы фтора и примерно такое же количество сдвинутых из основных позиций ионов фтора располагаются не в центре пустого куба, а со смещением из него либо вдоль оси 2-го порядка (48-кратная позиция), либо вдоль оси 3-го порядка (32-кратная позиция) в направлении вакантных узлов.

2.3. Локальные смещения атомов в структуре твердого раствора (экспериментальные данные)

Если симметрия кристалла и заселенных правильных систем точек такова, что средняя структура твердого раствора сохраняется такой же, как и чистых компонентов, то обычные диффракционные методы не дают точных сведений о локальных сдвигах соседей вокруг примесных атомов.

Лишь примерно десять лет назад появился прямой метод определения индивидуальных длин связей разного сорта в смешанных кристаллах. Это спектроскопия EXAFS - рентгеновская спектроскопия тонкой структуры края поглощения в расширенном диапазоне. В эксперименте, использующем синхротронное излучение, спектр EXAFS наблюдается как модуляция рентгеновского края поглощения от внутренних уровней элемента - мишени, обязанная интерференции между волной излучаемого поглощающим энергией элементом фотоэлектрона и возвращенной волной, отраженной окружающими атомами. В спектрах EXAFS доминирует вклад от ближайшими соседей.

Периодичность осцилляций EXAFS определяется длинами связи между атомом-поглотителем и его окружением, а амплитуды зависят в основном от числа и типа соседей и от их относительных тепловых колебаний. После Фурье-преобразования, поправки на фон и нормировки спектр EXAFS может быть интерпретирован как функция радиального распределения, несущая принципиальные сведения о характере окружения излучающего электрон атома. Важной особенностью метода является и то, что в качестве мишени - поглотителя могут быть последовательно выбраны разные атомы в

одном и том же кристалле. В 1978 – 1980 г.г. методом EXAFS обнаружены заметные локальные смещения атомов вокруг примеси в металлических сплавах (Mg, Fe, Cr в Al) (Fontaine et al., 1978; Hayes et al., 1980), а затем в 1982 г. в халькогенидах $\text{Sm}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{S}$ и $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Sb}$ ($x = 0,05$ и $0,10$) (Azoulay et al., 1982). Более подробно, в широком ряду составов, были изучены локальные окружения атомов в твердых растворах со структурой типа ZnS: $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ (Mikkelsen, Boyce, 1983), $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ (Boyce, Barber-Schke, 1981), $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Balzarotti et al., 1984), $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (Motta et al., 1985).

На рис. 2.3, 2.4 показаны экспериментально измеренные зависимости от состава ближайших расстояний катион-анион в таких системах. Можно видеть, что максимальное изменение длины связи, достигающееся для весьма малых концентраций примеси в кристалле-хозяине, составляет лишь 20-25% от разности длин связей чистых компонентов $\Delta R = R^{\text{O}}_{\text{AC}} - R^{\text{O}}_{\text{BC}}$. Например, при 2 мол. % GaAs в InAs значение $R_{\text{Ga-As}}$ увеличивается по сравнению с $R^{\text{O}}_{\text{Ga-As}}$ только на $0,044\text{\AA}$, что равно примерно 25% разности $\Delta R = R^{\text{O}}_{\text{In-As}} - R^{\text{O}}_{\text{Ga-As}}$. В то же время $R_{\text{In-As}}$ уменьшается на ту же величину. Очевидно, что реальные ин-

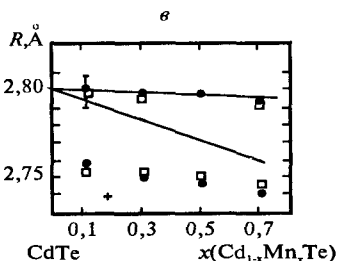
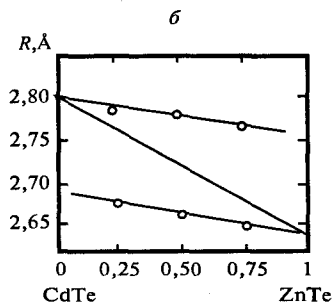
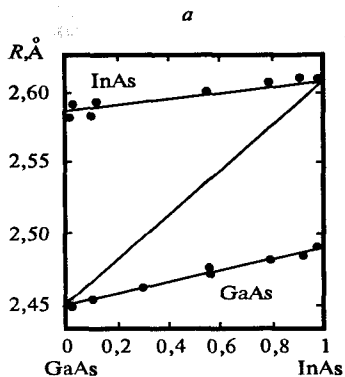


Рис 2.3. Экспериментальные зависимости кратчайших межатомных расстояний в твердых растворах со структурой сфалерита: GaAs-InAs(a), CdTe-ZnTe(б), CdTe-MnTe(в)

дивидуальные межатомные расстояния весьма отличаются от представлений о виртуальном кристалле, хотя взвешенное среднее этих расстояний практически точно равно расстояниям в виртуальном кристалле и описывается правилом Вегарда.

Авторы этого эксперимента (Mikkelsen, Boyce, 1983) замечают также, что ширина распределений расстояний Ga-As и In-As в твердом растворе практически такая же, как и в чистых кристаллах, в соответствии с тем, что окружение обоих катионов однородно и состоит только из атомов As.

В отличие от этого при исследованиях тонкой структуры К-края поглощения As, когда этот атом выступает в роли мишени, обнаруживается бимодальное распределение расстояний, соответствующее смешанному катионному (Ga,In) окружению As. Экспериментальные данные указывают на почти случайное распределение катионов в "смешанной подрешетке".

Если четыре ближайших катионных соседа As в твердом растворе разного сорта, то двенадцать вторых соседей представлены только атомами As. Данные EXAFS отчетливо указывают на существование в твердых растворах разного состава двух различных As-As расстояний: более короткие R_{As-As} соответствуют конфигурациям As-Ga-As и более длинные - конфигурациям As-In-As (рис.2.4а). Эти расстояния, возможно, несколько изменяются с составом, что согласуется с небольшим (порядка 0,044 Å) изменением, наблю-

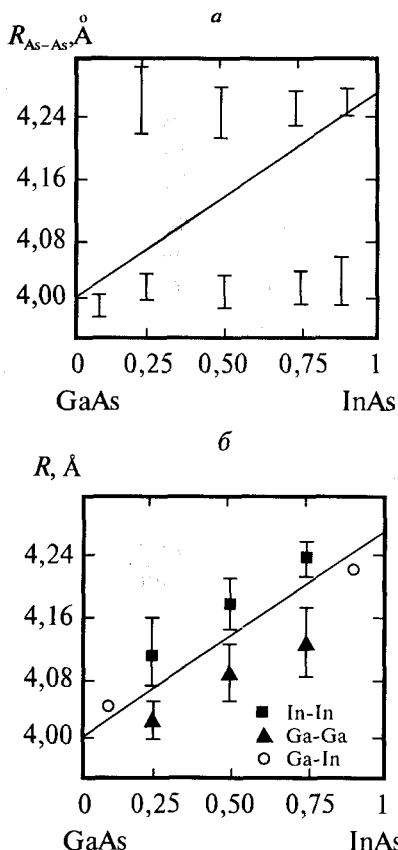


Рис. 2.4. Экспериментальные зависимости расстояний между вторыми соседями в твердом растворе GaAs-InAs: расстояния As-As - а, In-In, Ga-Ga и In-Ga - б

даемым для расстояний $R_{\text{Ga-As}}$ и $R_{\text{In-As}}$ (рис. 2.3). Взвешенное среднее из двух расстояний As-As соответствует правилу Вегарда, что показано на рис. 2.4а сплошной линией. Тем не менее, ясно, что анионная упаковка в твердом растворе сильно искажена по сравнению с регулярной кубической плотнейшей упаковкой анионов в чистых компонентах.

В резком контрасте с бимодальным характером распределения As-As расстояний находятся расстояния вторых соседей катион-катион. Как показывает рис. 2.4, межатомные расстояния Ga-Ga, In-In, In-Ga все изменяются по правилу Вегарда (в пределах отклонений порядка $0,05\text{\AA}$), как следует из модели виртуального кристалла. Это означает, что в смешанной по составу (катионной) подрешетке, в отличие от анионной, атомы занимают почти правильные позиции и искажения идеальной упаковки относительно малы. Тем не менее они фиксируются экспериментально, поскольку расстояния In-In систематически на $\sim 0,08\text{\AA}$ больше, чем расстояния Ga-Ga для тех же составов, в то время как расстояния Ga-In и In-Ga имеют промежуточные значения и весьма близки к предсказанным по правилу Вегарда (сплошная линия на рис. 2.4б).

Во многом подобные результаты получены методом EXAFS и для ионных твердых растворов со структурой типа NaCl: $(\text{K,Rb})\text{Br}$ и $\text{Rb}(\text{Br,I})$ (Boyce, Mikkelsen, 1985). На рис. 2.5 показаны зависимости расстояний ближайших соседей от состава раствора. Можно видеть, что в этих двух случаях максимальное изменение расстояний больше, чем в существенно ковалентных кристаллах со структурой ZnS: вместо 20-25% для последних, 45% для $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Br}$ и 35% для $\text{RbBr}_{1-x}\text{I}_x$. Подобного характера относительно крупные изменения расстояний около 40% наблюдались и для Sr- замещенного флюорита CaF_2 (Vernon, Stearns, 1984). Средневзвешенные межатомные расстояния снова подчиняются правилу Вегарда (рис. 2.5).

Взаимное распределение вторых соседей в ионных кристаллах типа NaCl более сложное, чем в полупроводниковых кристаллах типа ZnS. Дело в том, что в последних вторые соседи связаны через один атом в промежутке между ними - общую вершину соседних тетраэдров: например, два атома S связаны через один Zn. Поэтому в случае замещения Zn на атом другого размера возникает бимодальное распределение расстояний S-S. В структурах типа NaCl вторые соседи, например, ионы Cl^- , связаны через два катиона Na^+ - общее ребро соседних октаэдров. И поэтому в случае замещения Na^+ на ион другого размера, например, K^+ , возникают три возможные конфигурации связей между вторыми соседями:

Cl-(Na,Na)-Cl ; Cl-
(K,K)-Cl ; Cl-(K,Na)-Cl

Наблюдаемые методом EXAFS расстояния Br-Br в (K,Rb)Br не противоречат предполагаемому тримодальному распределению. Смешанная (катионная в этом случае и анионная для Rb(Br,I)) подрешетка может быть тем не менее успешно представлена как слегка искаженная плотнейшая кубическая упаковка.

В целом из изучения локальной структуры твердых растворов методом EXAFS могут быть сделаны два основных вывода:

1) Смешанная по составу подрешетка образует почти правильную упаковку, а смещения атомов из регулярных позиций происходят в общей подрешетке (в случае смешанного ближайшего окружения).

2) Величина локальных смещений, то есть степени релаксации, зависит от типа кристаллической структуры (первого координационного числа).

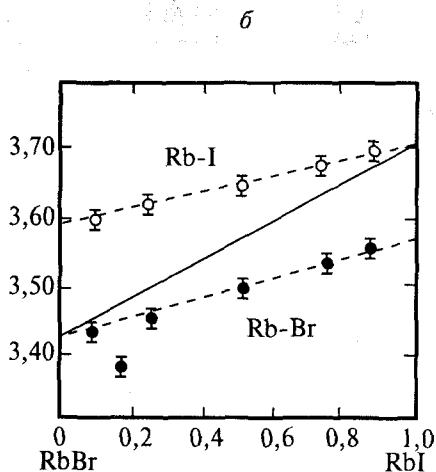
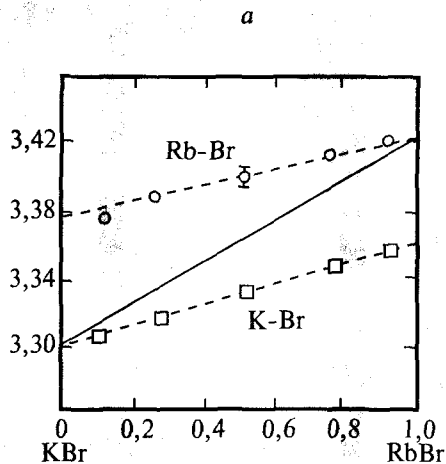


Рис. 2.5. Измеренные методом EXAFS зависимости межатомных расстояний от состава в твердых растворах со структурой типа NaCl: KBr-RbBr (a) и RbBr-RbI (б)

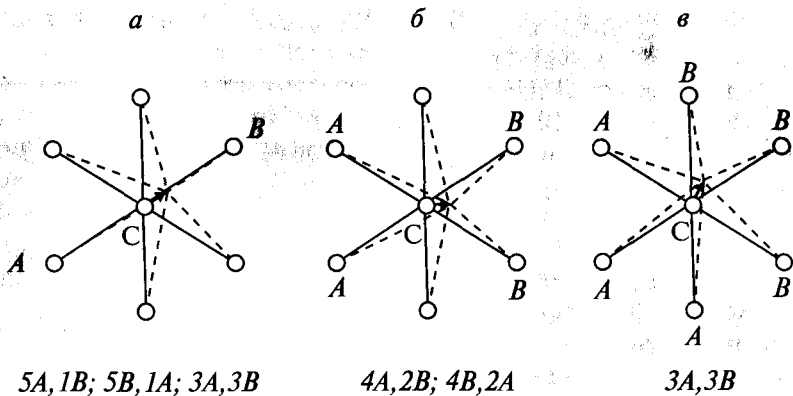


Рис. 2.6. Варианты (а, б, в) смещения центрального атома в смешанных октаэдрических окружениях

2.4. Локальная структура твердых растворов замещения (теория)

В результате своих рентгенографических исследований щелочно-галлоидных твердых растворов (см. раздел 2.1) А.Вазашерна (Wasastjerna, 1949) пришел к выводу, что в них существуют заметные локальные смещения части ионов из идеальных положений. Согласовать такие смещения с сохранением исходной средней структуры (А,В)С можно было только при допущении, что замещающие друг друга ионы А и В находятся практически точно в правильных позициях структуры, а общие ионы С смещаются из центра правильного октаэдра, образованного ионами (А,В) согласно закону случая (рис. 2.6).

Другими словами, расстояния между замещающими друг друга ионами вдоль осей координат октаэдра всегда равны $2R = 2(x_1R_1 + x_2R_2)$. Если друг другу противостоят ионы одного сорта (А или В), то общий ион будет находиться посередине между ними. Если же против друг друга оказываются атомы разного сорта А и В, то общий атом С смещается из середины линейной связи А-С-В в сторону атома меньшего размера (рис. 2.6а). Расстояние А-В Вазашерна разделил на расстояния А-С и В-С пропорционально их расстояниям в чистых компонентах R^{0_1} и R^{0_2} соответственно:

$$R_1(x) = \frac{R_1^0}{R_1^0 + R_2^0} 2R = R_1^0 + \frac{R_1^0(x_2 - x_1)\Delta R}{R_1^0 + R_2^0}, \quad (2-4)$$

$$R_2(x) = \frac{R_2^0}{R_1^0 + R_2^0} 2R = R_2^0 + \frac{R_1^0(x_1 - x_2)\Delta R}{R_1^0 + R_2^0},$$

где $\Delta R = R_2^0 - R_1^0$, $R_1^0 < R_2^0$.

Оценивая эти расстояния с точностью до членов первого порядка малости, найдем приближенно (с ошибкой 1-5% для $\Delta R/R \leq 0,01$):

$$R_1(x) = R - \frac{\Delta R}{2} = R_1^0 + (x_2 - 1/2)\Delta R,$$

$$R_2(x) = R + \frac{\Delta R}{2} = R_2^0 - (x_1 - 1/2)\Delta R. \quad (2-5)$$

При случайном распределении замещающих друг друга атомов вероятность того, что два противоположных соседа иона С окажутся одного типа (например, А), есть x_1^2 , вероятность того, что они оба другого типа (В) - x_2^2 , а того, что он окружен ионами разных сортов, - $2x_1x_2$. Полная вероятность: $x_1^2 + 2x_1x_2 + x_2^2 = (x_1 + x_2)^2 = 1$.

Это дает нам возможность сделать оценки средневзвешенных расстояний А-С и В-С, общее число которых пропорционально x_1 и x_2 соответственно:

$$\bar{R}_1 = \left\{ x_1^2 (R_1^0 + x_2 \Delta R) + x_1 x_2 [R_1^0 + (x_2 - 1/2)\Delta R] \right\} / x_1 = R_1^0 + x_2 \frac{\Delta R}{2}, \quad (2-6)$$

$$\bar{R}_2 = \left\{ x_2^2 (R_2^0 - x_1 \Delta R) + x_1 x_2 [R_2^0 - (x_1 - 1/2)\Delta R] \right\} / x_2 = R_2^0 - x_1 \frac{\Delta R}{2}.$$

Этот результат означает, что как максимальное возрастание длины А-С, так и уменьшение длины связи В-С в разбавленном растворе ($x_2 \rightarrow 1$, $x_1 \rightarrow 0$) составляет 50% величины разности расстояний чистых компонентов ΔR , если верно исходное предположение (2-4). Эти оценки весьма напоминают измеренные с помощью EXAFS изменения длин связи двух типов в щелочногалоидных твердых растворах (рис.2.5), составляющие в среднем около 40%.

Несколько позже, чем Вазашерна, и более подробно рассмотрели задачу о локальных смещениях атомов в структуре твердого раствора типа NaCl Дарэм и Хоукинс (Durham, Hawkins, 1951). Возможные варианты смещений атома С из центра октаэдра со смешанными лигандами двух типов А и В показаны на рис. 2.6. Под каждым из трех вариантов смещений С приведены те конфигурации октаэдрических окружений, которым они соответствуют. Направления смещений указаны стрелками.

В предложении полностью случайного распределения замещающих друг друга атомов А и В вероятности конфигураций октаэдрической группы при заданном составе выражаются следующим образом:

$$P = m x_1^{\omega_A} x_2^{\omega_B} , \quad (2-7)$$

где ω_A и ω_B - числа ионов каждого сорта в октаэдре вокруг общего иона С, m - число эквивалентных конфигураций данного состава. Полученные по формуле (2-7) вероятности приведены в табл. 2.1. Если учесть также вероятности конфигураций, представленных только ионами одного сорта, только А или только В, а также некоторых конфигураций типа \bar{b} , не дающих смещений центрального атома (четыре иона одного сорта в экваториальной плоскости, а два другого сорта - по вертикальной оси), то полные вероятности для каждого состава будут равны, как и требуется, единице.

Таблица 2.1

Вероятности конфигураций октаэдрической группы с замещением атомов лигандов

x(BC)	Конфигурация <i>a</i>			Конфигурация <i>b</i>		Кон- фигурация <i>v</i>
	5A, 1B ($m=6$)	5B, 1A ($m=6$)	3A, 3B ($m=12$)	4A, 2B ($m=12$)	4B, 2A ($m=12$)	3A, 3B ($m=8$)
0,1	0,354	0,000	0,009	0,079	0,001	0,006
0,3	0,303	0,010	0,111	0,259	0,047	0,074
0,5	0,094	0,094	0,188	0,188	0,188	0,125
0,7	0,010	0,303	0,111	0,047	0,259	0,074
0,9	0,000	0,354	0,009	0,001	0,079	0,006

Авторы (Durham, Hawkins, 1951) нашли, что для исследованных ими систем KCl-RbCl и KCl-KBr минимум энергии достигается при локальных смещениях атомов порядка 2,5-3% от среднего значения межатомных расстояний, разность которых для чистых компонентов в этих системах 4,5-5%R. Другими словами, локальные смещения атомов составляют около 50% (или чуть больше) от $\Delta R = R_2 - R_1$.

К подобному результату пришел несколько позже и Хиетала (Hietala, 1963), минимизировавший энергию смешения твердых растворов типа NaCl относительно локальных смещений ионов в структуре твердого раствора. В тех тройках атомов, в которых окружение центрального атома представлено атомами разного сорта, происходит смещение первого относительно средней позиции, так

что два расстояния до соседей будут $\bar{R}_1 = R - u$, $\bar{R}_2 = R + u$, где R - среднее расстояние, u - сдвиг. Он нашел, что приближенно локальный сдвиг $u = \Delta R/2$ и почти не зависит от состава раствора.

В 1962-66 г.г. Дик и Дас (Dick, Das, 1962; Dick, 1966) подробно разработали свою микроскопическую (на атомном уровне) модель разбавленного твердого раствора щелочных галогенидов (концентрация растворенного вещества $< 1\%$). В этой модели рассматриваются только изолированные (не взаимодействующие между собой) атомы примеси.

Модель предполагает наличие смещений разного порядка в радиальном направлении от примесного атома: ближайших соседей (А) а также соседей второго (В) и четвертого (С) порядков (рис.2.7). Направления смещений, обозначенных соответственно $a\xi$, $a\eta$, $a\delta$, указаны на рис.2.7 стрелками. Соседи третьего порядка (D) (в углах куба с ребром $a = 2R$, расстояние от центрального атома $R\sqrt{3}$) не имеют ближайших к ним соседей, которые испытывали бы радиальное смещение в их направлении, и потому их сдвигом пренебрегают.

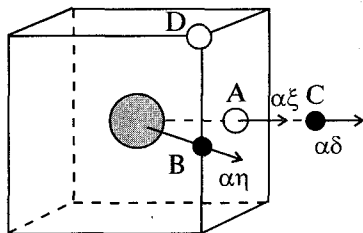


Рис. 2.7. Схема смещения атомов первой (А), второй (В) и четвертой (С) координационных сфер вокруг примеси (заштрихованный кружок) в структуре типа NaCl.

Энергия растворения примеси в этой модели минимизируется относительно всех смещений и всех дипольных моментов, которые возникают в результате сдвигов атомов. Полученные в результате расчета смещения ближайших соседей ξ оказались вдвое меньше, чем разность радиусов ионов примеси и хозяина. Например, в случае Вг в NaCl и Cl в NaBr ξ были около $0,03$ и $-0,03 \bar{R}$, тогда как разность радиусов Cl и Вг составляет для этих кристаллов $0,06 \bar{R}$ (\bar{R} - среднее межатомное расстояние). Смещения вторых соседей η примерно втрое меньше, а более далеких соседей δ - в 9-10 раз меньше, чем ξ .

Используя подобную модель, в более детальных расчетах Дуглас (Douglas, 1966) установил, что смещения первых двух координационных оболочек вокруг иона-примеси всегда имеют одинаковый знак (плюс или минус в зависимости от соотношений размеров примеси и хозяина), а смещение третьей координационной сферы,

хотя оно и мало, но всегда характеризуется противоположным знаком.

Деформация структуры вблизи изовалентной примеси в структуре типа NaCl рассматривалась в ряде работ Харди (Hardy, 1960; 1962) и его последователей (Журков, Оскотский, 1962) с помощью известной модели Мотта-Литтлтона. В ней решается задача об изменении потенциала ионной решетки и соответствующих смещениях атомов вокруг примеси. Так, вычисленные (Журков, Оскотский, 1962) сдвиги ближайших соседей вокруг различных примесей (Ag^+ , Vr^- , Li^+ , K^+ , I^- , Vr^-) в кристалле NaCl составляют в среднем 46% от разности расстояний чистых компонентов смеси. Близкие результаты получаются из эмпирических оценок сдвигов вокруг тех же примесей методом ЯМР ^{23}Na и из простой модели упругого континуума (Корнфельд, Леманов, 1962).

Существует ряд расчетов локальных деформаций и для гетеровалентных примесей в ионных кристаллах. Так, в работе (Иваненко, Малкин, 1969) оценены параметры деформации структуры флюорита CaF_2 с примесями Pr^{3+} , Pr^{2+} , Tu^{3+} , Tu^{2+} , а в работе (Ugusov et al., 1980) - сдвиги соседей вокруг двухвалентных примесей в щелочных галогенидах. Любопытно, что средняя величина сдвига соседей примеси и в этом случае составляет 46%, как для изовалентных примесей в структуре типа NaCl.

Объяснение релаксации длин связи вокруг примесного атома в существенно ковалентных кристаллах со структурой сфалерита ZnS может быть дано в рамках очень простой модели радиальных сил (Shih et al., 1985). Рассмотрим, например, для системы GaAs:In кластер, состоящий из тетраэдра атомов As вокруг примесного атома In и 12 ближайших вторых соседей - атомов Ga (рис.2.8). Если предположить в первом приближении, что вторые соседи фиксированы в своих позициях, то в результате замещения Ga на более

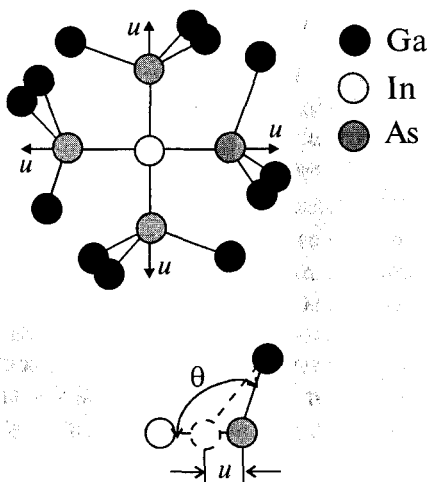


Рис. 2.8. Схема смещения первой и второй координационных сфер вокруг примеси в кристалле со структурой сфалерита (GaAs:In)

крупный In произойдет релаксационное смещение атомов As от In на величину u в направлениях всех четырех тетраэдрических связей (рис.2.8). Общее изменение длины связи In-As по сравнению с ее длиной в чистом кристалле R^0_{In-As} составит:

$$\Delta R_{In-As} = R^0_{Ga-As} - R^0_{In-As} + u .$$

При таком сдвиге первых соседей длины всех соседних связей Ga-As должны уменьшиться на величину $-u \cos \theta$, где θ - угол связи Ga-As-In. С хорошей точностью можно положить это уменьшение равным $u/3$.

Если, кроме того, допустить, что силовые константы связей Ga-As и In-As одинаковы и равны k , тогда изменение энергии (энергия релаксации связей) будет равно:

$$\Delta E = 4[(k/2)(R^0_{Ga-As} - R^0_{In-As} + u)^2 + 3(k/2)(u/3)^2].$$

Минимизируя эту энергию по отношению к параметру u , получим равновесное значение u :

$$u = (3/4)(R^0_{In-As} - R^0_{Ga-As}), \quad (2-8)$$

или изменение длины связи In-As по сравнению с ее длиной в чистом кристалле:

$$\Delta R_{In-As} = (1/4)(R^0_{Ga-As} - R^0_{In-As}).$$

Совершенно аналогично для разбавленного раствора Ga в InAs получаем:

$$\Delta R_{Ga-As} = (1/4)(R^0_{In-As} - R^0_{Ga-As}).$$

Иначе говоря, параметр релаксации $\lambda = 3/4$. Этот результат практически точно совпадает с экспериментальными наблюдениями в работе (Mikkelsen, Воусе, 1983), рассмотренной в предыдущем разделе (рис.2.4).

Более детальный анализ в рамках модели валентных сил, учитывающей силовые константы не только изменения длин связей, но и их изгиба (т.е. изменения углов связи), а также различие силовых констант чистых кристаллов - хозяина и примеси - дает следующее приближенное выражение для параметра релаксации (Martins, Zunger, 1984):

$$\lambda \approx 1 / \left[1 + \left(\frac{R^0_{BC}}{R^0_{AC}} \right)^3 \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{2} f_i \right) \right], \quad (2-9)$$

где f_i - степень ионности связи по шкале Филлипса-Ван-Вехтена (Phillips, 1973).

Для большинства полупроводниковых кристаллов со структурой алмаза-сфалерита $\left(\frac{R_{BC}^0}{R_{AC}^0}\right)^3$ находятся в пределах 0,7-1,4, а степень

ионности связи f_i изменяется в пределах 0,0-0,78. Тогда из уравнения (2-9) находим, что для большинства таких смешанных кристаллов параметр релаксации $\lambda=0,6-0,8$, или изменение длин связей вокруг примесей происходит в пределах 20-40%. В частности для системы GaAs:In $\lambda=0,62$, а для InAs:Ga $\lambda=0,73$, что близко отвечает как экспериментальным данным (Mikkelsen, Boyce, 1983), так и более простой модели (Shih et al., 1985), описанной выше, а также модели валентных сил без учета изменения углов связи и влияния вторых соседей на релаксацию первых (Podgorny et al., 1985).

Это близкое совпадение различных приближений объясняется взаимной компенсацией двух противоположно направленных эффектов: влияние оболочки вторых соседей уменьшает релаксацию ("feedback" эффект), в то время как некоторая свобода изменения углов связи увеличивает ее.

Более общий и чисто геометрический подход к поиску параметров релаксации структуры твердого раствора замещения основан на оптимизации длин связей методом ДЛС (Meier, Villiger, 1969). В этом методе размещение атомов производится путем МНК-подгонки межатомных расстояний к некоторым априорно заданным расстояниям, типичным для данной связи. Такой путь оптимизации индивидуальных длин связей в твердых растворах различного типа был применен Долласом (Dollase, 1980; 1987). Метод ДЛС в применении к твердым растворам в некотором смысле проще, чем для моделирования неизвестных заранее структур, так как в качестве оптимальных могут быть выбраны просто длины связей в чистых кристаллах.

ДЛС дает результаты, весьма близкие к тем, которые были получены намного раньше для изовалентных замещений в ионных кристаллах с помощью расчетов изменения энергии взаимодействий ионов вокруг примесных дефектов (Hardy, 1960; 1962). В таблице 2.2 сравниваются атомные смещения в структуре NaCl вокруг примесного атома K^+ , помещенного в начало координат (0,0,0), полученные как методом ДЛС (Dollase, 1980), так и в двух вариантах указанной выше модели.

Из таблицы можно сделать вывод, что согласие результатов особенно хорошее, если сравнивать метод ДЛС с вариантом расчетов

по модели Харди с учетом поляризации ионов в результате их смещений (Hardy, 1962).

Таблица 2.2

Сравнение смещений соседних атомов $\xi(\text{\AA})$ вокруг примеси K^+ в NaCl , рассчитанных методом ДЛС (Dollase, 1980) и по теории Мотта-Литтлтона (Hardy, 1960; 1962).

Координаты позиции атома	R в долях R^0	ξ (Dollase, 1980)	ξ (Hardy, 1960)	ξ (Hardy, 1962)
1/2 0 0	1	0,150	0,170	0,168
1 0 0	2	0,038	0,091	0,071
3/2 0 0	3	0,015	0,025	0,027
2 0 0	4	-	0,020	-
1/2 1/2 0	$\sqrt{2}$	0,049	0,052	0,023
1 1/2 0	$\sqrt{3}$	0,032	-	0,017
2 1 0	$2\sqrt{3}$	0,013	0,018	0,007
1/2 1/2 1/2	$\sqrt{3}$	0,004	0,007	0,002
1 1 1	$2\sqrt{3}$	0,001	0,004	0,001

Модель упругого континуума вокруг примесного дефекта приводит к существенно изотропным радиальным смещениям, которые уменьшаются по величине приблизительно пропорционально квадрату расстояния от источника возмущения (Eshelby, 1956). Более точный анализ в "микроскопических" приближениях показывает, что такое возмущение на самом деле заметно анизотропно. При близких расстояниях от замещающего атома смещения его соседей, ориентированных вдоль направления $[100]$, значительно больше, чем вдоль $[111]$ (табл.2.2). Промежуточные направления характеризуются промежуточными смещениями.

Для других структурных типов анизотропия смещений может быть еще более отчетливой. Действительно, для всех структурных типов, изовалентные замещения в которых моделировались методом ДЛС (кроме NaCl , также структуры типа ZnS , CsCl , CaF_2 , Li_2O и ReO_3), смещения атомов, лежащих вдоль направления кратчайших связей, оказались много больше, чем для тех, чей радиус-вектор находится между связями (Dollase, 1980). Так, для структур типа ZnS , CsCl , CaF_2 , Li_2O (с замещениями в катионных позициях) наибольшие смещения ориентированы вдоль $[111]$. В структуре типа CsCl атомы, находящиеся вдоль $[100]$, даже испытывают слабое смещение в направлении к более крупной примеси, а не от нее.

Это происходит в результате небольшого вращения координационных полиэдров, что позволяет им сохранить оптимальные углы связей.

Подобный подход дает возможность в принципе различить даже более тонкие детали распределения длин связи в твердом растворе, чем современные экспериментальные методы. Например, рис.2.9 показывает распределение длин связи вокруг некоторых средних значений в твердом растворе магнезиовюстита состава $Mg_{0,7}Fe_{0,3}O$. Можно видеть, что каждое из распределений как для Mg-O, так и для Fe-O, состоит по крайней мере из двух компонент, близко расположенных друг к другу, но вполне разделимых. Одна из них относится к длинам связи в симметричном А-О-А или В-О-В, другая - в асимметричном А-О-В окружениях кислорода атомами металла. В первом случае расстояния близки к средним в твердом растворе, во втором - значительно от них отличаются, причем связь А-О короче, а В-О - длиннее, чем средняя, если размер В больше размера А (например, радиус Fe больше, чем Mg).

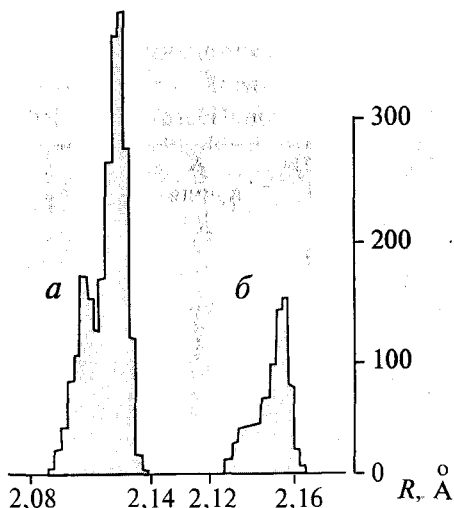


Рис. 2.9. Результаты ДЛС - моделирования расстояний Mg-O (а) и Fe-O (б) в твердом растворе $Mg_{0,7}Fe_{0,3}O$.

Теперь вновь обратимся к исходному постулату Вазашерны, который представлен выражением (2-5) и делит расстояние А-О-В пропорционально расстояниям в чистых компонентах. На рис.2.10б показаны эти расстояния для той же системы $MgO-FeO$, отвечающие приближению (2-5). Можно видеть, что они близко соответствуют внешним (асимметричным) длинам связи, полученным методом ДЛС (рис.2.10а), хотя имеют и более крутые зависимости от состава. Симметричные расстояния (А-О-А или В-О-В), отвечающие в случае модели Вазашерны правилу Вегарда (рис.2.10б), сопоставляются с внутренними штрих-пуктирными прямыми метода ДЛС (рис.2.10а). Таким образом, даже самый простой подход, использованный в одной из первых теоретических работ по струк-

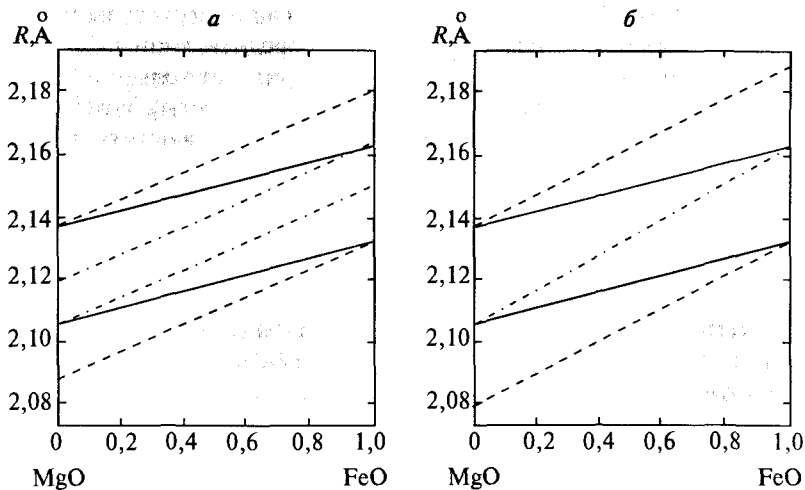


Рис. 2.10. Зависимость длин связи от состава в твердом растворе MgO-FeO: а - ДЛС-моделирование; б - простая геометрическая модель. Сплошные линии - средние расстояния Mg-O и Fe-O; пунктир - индивидуальные межатомные расстояния в асимметричном окружении Mg-O-Fe, штрих-пунктир - в симметричном окружении Mg-O-Mg и Fe-O-Fe.

туре и свойствам твердых растворов, во многом превосходил результаты более поздних и гораздо более детальных построений.

Отметим также, что результаты моделирования вполне подтверждают картину распределения расстояний в смешанной (в данном случае катионной) подрешетке, которая наблюдается экспериментально. Действительно, расстояния Mg-Mg, Fe-Fe и Mg-Fe оказываются близки друг к другу при любом составе смеси (и близки, хотя и отличимы от них, к средним расстояниям по правилу Вегарда).

В отличие от этой простой картины, распределение расстояний в общей (кислородной) подрешетке представляет собой наложение нескольких (до 15) субкомпонент, которые соответствуют различным 15 окружениям ребра O-O октаэдра соседними атомами металлов, замещающих друг друга. Этот результат моделирования также качественно согласуется с экспериментальными наблюдениями (Boyce, Mikkelsen, 1985).

Доллас (Dollase, 1980) ввел понятие "податливости" позиции (site compliance) c_s , под которой подразумевается реальная доля увеличения (или уменьшения) длины связи в пределе бесконечного разбавления (очень малое количество примесных атомов) относительно разности длин связи чистых компонентов. Например, связь

Fe-O длиннее Mg-O на 0,058 Å, но релаксация структуры приводит к тому, что действительное увеличение средней длины Fe-O в периклазовом твердом растворе MgO:Fe составляет только 0,03 Å, или 52% от разности межатомных расстояний в чистых компонентах, т.е. $c_s = 52\%$. Подобным образом вблизи чистого вюститита, т.е. в разбавленном растворе FeO:Mg, среднее расстояние Mg-O не на 0,058 Å короче, чем Fe-O, а только на 0,03 Å, т.е. значение c_s для структуры FeO также 52%. Более того, различие в средних длинах связи для всех составов составляет $c_s \Delta R(x)$, где $\Delta R(x)$ - изменение длины связи по правилу Вегарда для состава раствора x .

Нетрудно понять, сравнивая определение податливости позиции c_s с параметром релаксации λ из (2-3), что между ними существует простое соотношение:

$$c_s = 1 - \lambda. \quad (2-10)$$

Другими словами, чем больше податливость позиции, тем меньше релаксация связей вокруг примесного атома, находящегося в ней, т.е. тем ближе они остаются по величине к своим расстояниям в чистом кристалле примесного компонента.

Анализируя свои расчеты (Dollase, 1980), Доллас сделал вывод, что параметр податливости позиции c_s находится в обратной зависимости от координационного числа ближайших к примеси соседей, поскольку именно они испытывают наибольшее смещение. Рис.2.11 иллюстрирует сказанное. Можно видеть, что антиизоструктурные флюорит CaF_2 и Li_2O действительно характеризуются разными значениями c_s (см. также табл. 2.3).

Таким образом, большими изменениями длин связи характеризуются менее плотные структуры (ZnS , ReO_3), а малыми - более плотные (NaCl , CsCl). К этому можно еще добавить, что наименьшее значение параметра податливости c_s , вероятно, относится к плотнейшим упаковкам. Например, для кубической гранецентрированной структуры ($\text{КЧ} = 12$) $c_s = 0,24$ (Dollase, 1980).

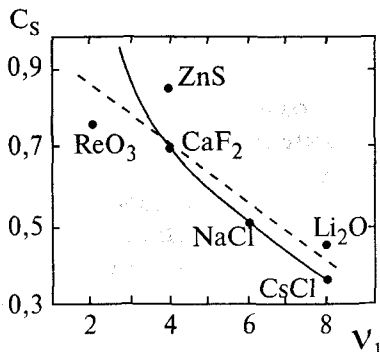


Рис. 2.11. Параметр податливости c_s в зависимости от координационного числа v . Кривая - уравнение (2-21)

Таблица 2.3

Параметр податливости позиции c_s и координационные числа атомов

Структурный тип	c_s	Координационные числа		
		Катион	Анион	Среднее
ZnS	0,84	4	4	4
ReO ₃	0,75	6	2	3
CaF ₂	0,69	8	4	5,33
NaCl	0,51	6	6	6
Li ₂ O	0,46	4	8	5,33
CsCl	0,38	8	8	8

Это позволяет связать параметры податливости и релаксации с плотностью упаковки. Известно, что коэффициент компактности плотнейших упаковок одинаковых атомов составляет $\gamma=0,74$ (74%). Доля "пустого" пространства, таким образом, составляет 0,26, что близко отвечает значению параметра податливости ($c_s=0,24$). С другой стороны, плотность упаковки в структуре алмаза $\gamma=0,34$. Это значение находится в согласии с параметром релаксации $\lambda=0,65$, найденным для этой структуры (Martins, Zunger, 1984).

Однако, известно (Урусов, 1987), что компактность упаковки для кристаллов из сферических атомов (ионов) неодинаковых размеров зависит от реального соотношения радиусов партнеров. Так, для структуры типа CsCl $\gamma=0,68$ при условии одинакового размера обоих сортов атомов и $\gamma'=0,73$ для максимально допустимого геометрически их различия. Еще больше диапазон этого свойства для структуры типа NaCl: если при одинаковых размерах атомов разного сорта $\gamma=0,52$, то для максимально возможного их различия $\gamma'=0,79$. Для структуры типа сфалерита ZnS соответствующие значения $\gamma=0,34$ и $\gamma'=0,75$.

Это как будто объясняет факты различия параметров релаксации (или податливости позиции), как наблюдаемые экспериментально (Boyce, Mikkelsen, 1985), так и вычисленные теоретически (Martins, Zunger, 1984). Например, если для (K,Rb)Br экспериментальное значение $c_s=0,51-0,54$, то для Rb(Br,I) оно составляет 0,62 - 0,67. Это можно связать с увеличением радиуса катиона во втором случае, что ведет к уменьшению компактности упаковки.

Широкий диапазон изменений параметров релаксации $\lambda=0,35-0,80$ (или $c_s=0,65-0,20$) для твердых растворов со структурой алмаза-сфалерита также можно сопоставить с большим интервалом компактности упаковки в этой структуре. Если наименьшей компакт-

ностью обладают простые вещества типа алмаза ($\gamma=0,34$), то в случае халькогенидов Zn, Hg и галогенидов Si она может достигать значений $\gamma=0,6-0,7$. Этому соответствует рост параметров релаксации λ до 0,80 (или уменьшение параметров податливости до 0,20).

2.5. Атомные смещения первого порядка в простых структурах

Рассмотренные в предыдущем разделе экспериментальные и теоретические данные свидетельствуют, что наибольшие смещения в структуре твердого раствора (A_xB_{1-x}) испытывают атомы С в той подрешетке, в которой происходит смещение, тогда как атомы А и В образуют почти неискаженную упаковку. Дальнейшие следствия этого положения таковы.

Если окружение общего атома С однородно, т.е. состоит только из атомов типа А или только из атомов типа В, то все расстояния А-С или В-С одинаковы и равны средним значениям $R(x)$ (2-4). Если же окружение атома С смешанного типа, т.е. состоит из некоторого количества атомов А и некоторого количества атомов В, то в структуре возникают цепочки связей типа А-С-В и сдвиг атома С из его идеального положения посередине между соседями в сторону атома меньшего размера. Пусть, например, атом А крупнее атома В. Тогда атом С сдвинется из центра цепочки А-С-В в сторону В и расстояние А-С станет равным $R+u$, где u - некоторый сдвиг атома С.

Изменение расстояния С-В в цепочке А-С-В будет зависеть от угла связи А-С-В и в первом приближении (с точностью до эффектов первого порядка) может быть представлено в виде:

$$u_1 = u \cos \theta, \quad (2-11)$$

где $\theta = \angle A-C-B$.

В структуре типа NaCl (октаэдрическое окружение) цепочка А-С-В линейная, $\theta = 180^\circ$, и следовательно, $u_1 = -u$.

В структуре типа ZnS (тетраэдрическая координация) $\theta = 109^\circ 28'$ и поэтому $u_1 = -(1/3)u$.

В структуре типа CsCl с кубическим окружением центрального атома появляются три системы цепочек связей с углами 180° , $109^\circ 28'$ и $70^\circ 32'$. Из уравнения (2-11) следует, что в этом случае.

$$u_1 = -u,$$

$$u_1 = \pm \frac{1}{3}u.$$

Попытаемся теперь оценить величину сдвигов первого порядка, используя простую модель радиальных сил (Урусов, 1993; Urusov,

1993). Обозначим $\varepsilon(R)$ энергию некоторой пары связанных друг с другом атомов, находящихся на расстоянии R . Число связей А-С в цепочках типа А-С-А будет пропорционально вероятности встретить в твердом растворе эти пары связей, т.е. x_1^2 , число связей А-С в цепочках типа А-С-В - пропорционально x_1x_2 . Подобным образом число связей В-С в цепочках типа В-С-В пропорционально x_2^2 , а в цепочках типа В-С-А - x_2x_1 .

Теперь изменение энергии при образовании твердого раствора может быть представлено в виде:

$$\Delta E = N\nu\{x_1^2[\varepsilon_1(R) - \varepsilon_1(R_1)] + x_2^2[\varepsilon_2(R) - \varepsilon_2(R_2)] + x_1x_2[\varepsilon_1(\bar{R}_1) - \varepsilon_1(R_1)] + x_2x_1[\varepsilon_2(\bar{R}_2) - \varepsilon_2(R_2)]\}. \quad (2-12)$$

Здесь N - число Авогадро, ν - координационное число, $\varepsilon_1(R_1)$ и $\varepsilon_2(R_2)$ - энергии парных взаимодействий в чистых компонентах, $\varepsilon_1(R)$ и $\varepsilon_2(R)$ - энергии связи двух типов (А-С и В-С) на среднем расстоянии R в симметричных цепочках связей, $\varepsilon_1(\bar{R}_1)$ и $\varepsilon_2(\bar{R}_2)$ - энергии тех же связей в несимметричных цепочках связей.

Расстояния \bar{R}_1 и \bar{R}_2 зависят от сдвигов атомов С в соответствии с величиной угла связи, как следует из уравнения (2-11). Например, для структуры типа NaCl:

$$\begin{aligned} \bar{R}_2 &= R + u, \\ \bar{R}_1 &= R - u. \end{aligned}$$

Разложим энергию в ряд Тейлора, ограничиваясь членами второго порядка и учитывая, что в состоянии равновесия первая производная $\varepsilon'(R)=0$ (при $T=0^\circ\text{K}$):

$$\varepsilon(R) - \varepsilon(R_0) = \frac{1}{2} \varepsilon''(R_0)(R - R_0)^2.$$

Если допустить также, что свойства компонентов близки, т.е. $\varepsilon_1'(R_1) \approx \varepsilon_2'(R_2) \approx \varepsilon''(R)$, то получим из (2-12):

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{1}{2} N\nu\varepsilon_2''(R_2)[x_1^2(R - R_1)^2 + x_2^2(R - R_2)^2 + x_1x_2(R - R_1 - u)^2 + x_2x_1(R - R_2 + u)^2]. \end{aligned} \quad (2-13)$$

Используя правило Вегарда в форме:

$$R(x) = R_2 - x_1\Delta R = R_1 + x_2\Delta R,$$

перепишем (2-13) в виде:

$$\Delta E = \frac{x_1x_2}{2} N\nu\varepsilon''(R)[2x_2x_1(\Delta R)^2 + (x_2\Delta R - u)^2 + (-x_1\Delta R + u)^2]. \quad (2-14)$$

Минимизируя изменение энергии ΔE относительно сдвига u , получим условие:

$$\frac{d\Delta E}{du} = \frac{x_1 x_2}{2} N\nu\epsilon''(R)[-2x_2\Delta R + 2u - 2x_1\Delta R + 2u] = 0.$$

Отсюда

$$4u = 2\Delta R(x_1 + x_2).$$

Поскольку $x_1 + x_2 = 1$, имеем окончательно

$$u = \frac{1}{2} \Delta R. \quad (2-15)$$

Этот результат означает, что для структуры типа NaCl сдвиг общего атома составляет половину разности межатомных расстояний в чистых компонентах. А эта оценка близко совпадает с экспериментальными данными метода EXAFS (раздел 2.3), параметром податливости метода ДЛС и другими теоретическими предсказаниями (раздел 2.4).

В твердых растворах со структурой типа ZnS сдвиг общего атома С в случае его несимметричного окружения, т.е. в цепочке А-С-(В), на величину u сопряжен с одновременным изменением длин трех других связей типа В-С на $-(1/3)u$. Следовательно, индивидуальные длины связей равны:

$$\begin{aligned} \bar{R}_2 &= R + u = R_2 - x_1\Delta R + u, \\ (3\times) \bar{R}_1 &= R - \frac{1}{3}u = R_1 + x_2\Delta R - \frac{1}{3}u. \end{aligned}$$

Используя прежнее приближение, найдем для изменения энергии твердого раствора:

$$\Delta E = \frac{x_1 x_2}{2} N\nu\epsilon''(R)[2x_1 x_2 (\Delta R)^2 + (-x_1\Delta R + u)^2 + 3(x_2\Delta R - \frac{1}{3}u)^2]. \quad (2-16)$$

Минимизация (2-16) относительно u дает условие:

$$\frac{d\Delta E}{du} = \frac{x_1 x_2}{2} N\nu\epsilon''(R)[-2x_1\Delta R + 2u - 2x_2\Delta R + \frac{2}{3}u] = 0.$$

Отсюда

$$u = \frac{3}{4} \Delta R. \quad (2-17)$$

Полученное значение первичного сдвига согласуется с наблюдаемыми методом EXAFS смещениями атомов (на 20-25% от длины связи в чистом компоненте), с предсказаниями метода ДЛС (параметр податливости $c_s = 0,84$) и предыдущим теоретическим анализом (Shih et al., 1985), см. уравнение (2-8).

В твердых растворах со структурой типа CsCl каждый первичный сдвиг величины $\pm u$ сопровождается тремя сдвигами величины $\pm(1/3)u$. Значит, общее изменение энергии в приближении радиальных сил может быть выражено в виде:

$$\Delta E = \frac{x_1 x_2}{2} N\nu\epsilon''(R)[2x_1 x_2 (\Delta R)^2 + (x_1\Delta R - u)^2 + (-x_2\Delta R + u)^2 + 6(\frac{u}{3})^2]. \quad (2-18)$$

Минимизация (2-18) относительно u дает:

$$\frac{d\Delta E}{du} = \frac{x_1 x_2}{2} N v \epsilon''(R) [-2x_1 \Delta R + 2u - 2x_2 \Delta R + 2u + \frac{4}{3}u] = 0.$$

Отсюда
$$u = \frac{3}{8} \Delta R. \quad (2-19)$$

Этот результат снова хорошо согласуется с оценкой податливости позиции в структуре типа CsCl: $c_s = 0,38$ (Dollase, 1960), $\text{cr. } 3/8 = 0,374$.

Обобщая оценки первичных сдвигов центрального атома координационного полиэдра в случае его несимметричного окружения, можно записать выражение:

$$u = \frac{3}{v} \Delta R, \quad (2-20)$$

где v - первое координационное число. Это полностью соответствует выводу Долласа (Dollase, 1980), что податливость позиции обратно пропорциональна числу лигандов, иначе говоря, мы получаем следующую простую связь между c_s и v :

$$c_s = 3 / v. \quad (2-21)$$

На рис.2.11 сравниваются оценки c_s по методу ДЛС и по (2-21). Можно видеть хорошее согласие между собой этих двух независимых подходов.

2.6. Отклонения от правила Вегарда (данные опыта)

За 70 лет, прошедших после обнаружения Л.Вегардом линейной зависимости параметров ячейки твердого раствора от состава (2-1), было найдено как много подтверждений этого правила, так и большее число отклонений от него. Вообще же с увеличением точности экспериментальных определений количество наблюдаемых отклонений от правила Вегарда возрастает.

Предпринимались многочисленные попытки объяснить и предсказать отклонения от правила Вегарда (Fouquet, 1953; Gschneider, Vineyard, 1962; Eshelby, 1951; Munoz, 1966). Большая часть из этих попыток основана на теории упругости первого и второго порядков и применялась для объяснения отклонений от правила Вегарда в бинарных металлических сплавах. Как показывает анализ этих моделей (Пирсон, 1977), доля правильных предсказаний невелика, в среднем около 40%. Однако в работе (Park et al., 1975) модель, основанная на теории упругости, была успешно использована, чтобы объяснить наблюдаемые отклонения от правила Вегарда для системы рутил TiO_2 - касситерит SnO_2 . Несколько ранее (Steinwehr,

1967) причины отклонений от правила Вегарда для существенно ионных твердых растворов (галогениды, оксиды и т.п.) были разделены на геометрические и химические факторы.

Если замещение атомов происходит в нескольких неэквивалентных позициях структуры, то отклонения от правила Вегарда (в том числе, отрицательные и знакопеременные) часто могут быть объяснены предпочтительным заполнением одной или нескольких позиций (Newton, Wood, 1980). Условия выполнения правила Вегарда для многоподрешеточных твердых растворов типа перовскита (Дергунова и др., 1978; Sakhnenko et al., 1988) или шпинели (Таланов, 1980; Talanov, 1981, 1983) были найдены с помощью модели квазиупругих связей.

Знакопеременные отклонения от правила Вегарда часто объясняются частичной (или в крайнем случае, полной) упорядоченностью структуры. Например, в твердом растворе ульвошпинель Fe_2TiO_4 - магнетит Fe_3O_4 *s*-образная (или сигмоидальная) кривая зависимости параметра ячейки (или мольного объема) от состава (Lindsley, 1976) может быть легко понята с точки зрения предпочтительного размещения атомов Fe разной валентности и разного размера в октаэдрических и тетраэдрических позициях структуры шпинели. В $\text{Fe}_2^{2+}\text{TiO}_4$ атомы Ti занимают половину октаэдрических позиций, а двухвалентное железо распределится поровну между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. В $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, атомы двухвалентного железа занимают только октаэдрические позиции, тогда как трехвалентное железо распределяется поровну между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями. Таким образом, в промежуточных составах этого твердого раствора более крупные атомы двухвалентного железа проявляют тенденцию оставаться в октаэдрических позициях, вытесняя более мелкое трехвалентное железо в тетраэдры. Это приводит к отчетливому сигмоидальному поведению параметров ячейки при изменении состава.

В твердом растворе геленит $\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$ - акерманит $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ наблюдаются небольшие отрицательные отклонения параметров ячейки (и объема) от состава (Neuvonen, 1952). Это объясняется стремлением Mg занимать одну из тетраэдрических позиций при всех составах, что увеличивает ее размер, но одновременно Si вытесняет более крупный Al из других тетраэдрических позиций, что и приводит к общему небольшому уменьшению объема смещения (Сандомирский и др., 1985).

В более простых случаях, когда существует только одна или несколько, но почти эквивалентных, как M1 и M2 в структуре оли-

вина, позиций, в которых происходит замещение, обычно наблюдаются положительные отклонения от правила Вегарда. Они фиксируются в ионных щелочногалоидных твердых растворах (Аhteе, 1965), в оксидных и халькогенидных твердых растворах (Киркинский, 1965) и силикатах (Newton, Wood, 1980).

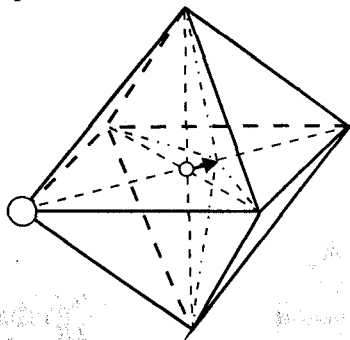
В таких случаях, как показано в работах (Урусов, 1969; Steinwehr, 1967), в первом приближении отклонение параметров ячейки и межатомных расстояний от правила Вегарда может быть с хорошей точностью представлено следующей эмпирической зависимостью:

$$\Delta a(x) = x_1 x_2 d, \quad (2-22)$$

где $d > 0$. Например, для твердых растворов NaCl-KCl при $d = 0,050 \text{ \AA}$ уравнение (2-22) передает наблюдаемые значения Δa в пределах ошибки эксперимента (Урусов, 1969; 1977).

2.7. Вторичные атомные смещения и отклонения длин связи от аддитивности (простая геометрическая модель)

Хотя первичные сдвиги соседей центрального атома смешанного по составу координационного полиэдра, которые можно оценить по формуле (2-11), полностью компенсируют друг друга, однако, они влекут за собой смещения второго и более высоких порядков. Действительно, рассмотрим более внимательно конфигурацию с одним замещенным атомом в вершине правильного октаэдра, если исходить из допущения о правильной неискаженной упаковке смешанной по составу подрешетки (рис.2.12). Можно видеть, что сдвиг атома С из центра октаэдра вдоль направления связи вызывает не только изменения двух длин связей на величины $+u$ и $-u$ соответственно, но и остальных четырех связей. Легко найти, что изменение длины связи симметричного типа будет составлять $\delta_1 = \sqrt{R^2 + u^2} \approx R + u^2/2R$ (с точностью до членов второго порядка). В случае двух замещенных атомов в

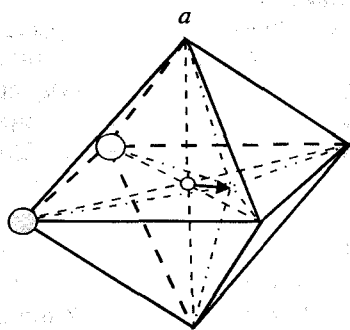


$$\delta R = 2 \frac{u^2}{2R}$$

$$P = 6(x_1 x_2^5 + x_2 x_1^5)$$

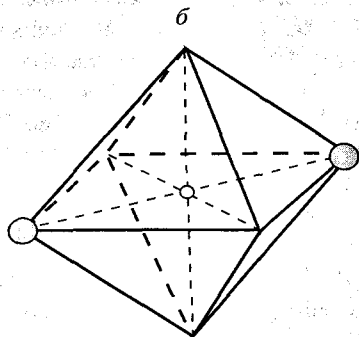
Рис. 2.12. Октаэдрическое окружение с одним замещенным лигандом. δR - изменение расстояний между вторыми соседями, P - вероятность конфигурации

вершинах октаэдра все связи испытывают дополнительные вторичные сдвиги на $\delta_2 = u^2/R$, а в случае трех замещенных атомов - на $\delta_3 = 3u^2/2R$ (рис.2.13).



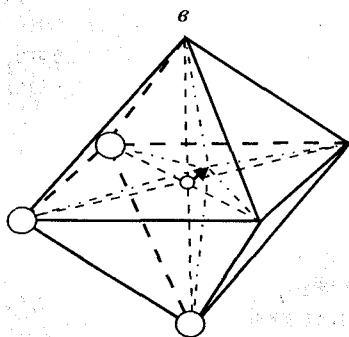
$$\delta R = 2 \frac{u^2}{R}$$

$$P = 12(x_1^2 x_2^4 + x_1^4 x_2^6)$$



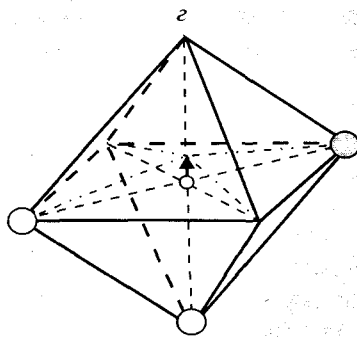
$$\delta R = 0$$

$$P = 3(x_1^2 x_2^4 + x_1^4 x_2^6)$$



$$\delta R = 2 \frac{3u^2}{2R}$$

$$P = 8x_1^3 x_2^3$$



$$\delta R = 2 \frac{u^2}{2R}$$

$$P = 12x_1^3 x_2^3$$

Рис. 2.13. Октаэдрическое окружение с двумя (а,б) и тремя (в,г) замещенными лигандами. δR и P - те же, что и на рис. 2.12

Общее выражение для вторичных сдвигов следующее: $\delta_i = iu^2/2R$ ($i = 1,2,3$). Удвоенные и утроенные значения сдвигов для $i = 2$ и $i = 3$ связаны с тем, что все лиганды становятся вторыми соседями двух ($i = 2$) или трех ($i = 3$) замещающих атомов.

Доля конфигураций разного типа для различных составов может быть легко подсчитана по формуле бинома Ньютона:

$$P = (x_1 + x_2)^V. \quad (2-23)$$

Вероятности отдельных конфигураций определяются выражением:

$$P_i = m_i x_1^{V-\omega} x_2^\omega, \quad (2-24)$$

где ω - число атомов другого сорта в вершинах полиэдра, m_i - кратность данной конфигурации (соответствующий коэффициент бинома Ньютона). Кратности могут быть легко найдены по очевидному соотношению:

$$m_i = \frac{n_i}{n}, \quad (2-25)$$

где n - порядок симметрии правильного координационного полиэдра, n_i - порядок симметрии i - конфигурации ("замещенного" полиэдра). Например, кратность конфигурации первого типа на рис. 2.6 составляет (см. также рис. 2.12)

$$m_i = \frac{48}{8} = 6,$$

так как 48 - порядок симметрии ($m\bar{3}m$) правильного октаэдра, 8 - порядок симметрии ($4mm$) "однозамещенного" октаэдра.

Следует учесть также, что вторичные сдвиги относятся к расстояниям между центральным атомом и вторыми соседями дефекта замещения, а (2-23) и (2-24) подсчитывают относительные вероятности первичных сдвигов. Число вторичных сдвигов относится к числу первичных сдвигов как $l = v_2/v_1$, где v_1 и v_2 - первое и второе координационные числа соответственно. Отсюда вероятности вторичных сдвигов можно вычислить по формуле:

$$P'_i = m_i l x_1^{V-\omega} x_2^\omega. \quad (2-26)$$

Теперь можно получить окончательное уравнение:

$$\delta R = \sum_i P'_i \delta_i. \quad (2-27)$$

Учитывая, что для структуры типа NaCl (B1) $l=12/6=2$ и используя полученные ранее значения $\delta_i = iu^2/2R$ ($i=1,2,3$), после ряда преобразований суммы (2-27) получим:

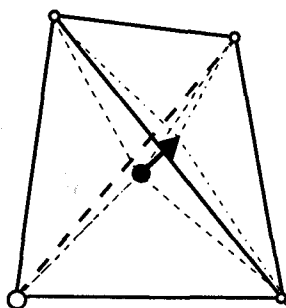
$$\delta R_{B1} = 6x_1 x_2 \frac{u^2}{R}. \quad (2-28)$$

Как было найдено в предыдущем разделе для структуры типа NaCl, $u = \Delta R/2$. Поэтому

$$\delta R_{B1} = \frac{3}{2} x_1 x_2 \frac{(\Delta R)^2}{R} \quad (2-29)$$

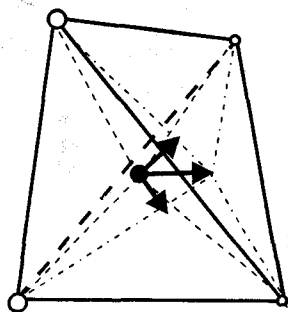
В случае тетраэдрического окружения возникают две конфигурации, с одним и двумя замещающими атомами, рис.2.14. Соответствующие первичные и вторичные сдвиги и их вероятности указаны на рис.2.14. Отношение числа вторичных и первичных сдвигов $l=3$ в соответствии с отношением $v_2/v_1=12/4=3$. Суммирование (2-27) дает в этом случае выражение:

$$\delta R_{B3} = 4x_1x_2 \frac{u^2}{R} \quad (2-30)$$



$$\delta R = u + 3\left(-\frac{u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right)$$

$$P = 4(x_1^3 x_2 + x_1 x_2^3)$$



$$\delta R = 2\left(\frac{2u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right) + 2\left(-\frac{2u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right)$$

$$P = 6x_1^2 x_2^2$$

Рис. 2.14. Тетраэдрическое окружение с одним и двумя замещенными лигандами и соответствующие δR и P

и с учетом того, что для структуры типа $ZnS(B3)$ $u=(3/4)\Delta R$, получаем

$$\delta R_{B3} = \frac{9}{4} x_1 x_2 \frac{(\Delta R)^2}{R} \quad (2-31)$$

Кубическое окружение в структуре типа $CsCl (B2)$ допускает 13 различных конфигураций с замещениями одной, двух, трех и четырех вершин куба. Соответствующие первичные и вторичные сдвиги и их вероятности приведены на рис.2.15-2.18. Для структуры типа $B2$ отношение числа вторичных сдвигов к числу первичных сдвигов $l=3,25$ в соответствии с тем, что в них принимают участие вторые

($v_2=6$), третьи ($v_3=12$) и четвертые ($v_4=8$) соседи примесных дефектов. Суммирование (2-27) в этом случае дает:

$$\delta R_{B2} = 8x_1x_2 \frac{u^2}{R}. \quad (2-32)$$

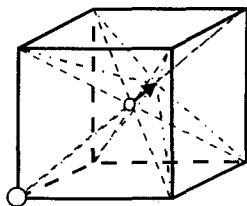
Вспомня, что для структурного типа $B2$ $u=(3/8)\Delta R$, имеем

$$\delta R_{B2} = \frac{9}{8} x_1x_2 \frac{(\Delta R)^2}{R}. \quad (2-33)$$

Уравнения (2-28), (2-30) и (2-32) можно записать в общей форме

$$\delta R = vx_1x_2 \left(\frac{u^2}{R}\right), \quad (2-34)$$

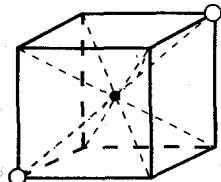
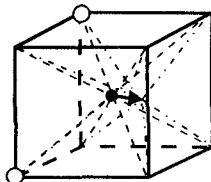
а уравнения (2-29), (2-31) и (2-33) в форме:



$$\delta R = u + 3\left(-\frac{u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right)$$

$$P = 8(x_1^7x_2 + x_1x_2^7)$$

Рис. 2.15. Кубическое окружение с одним замещенным лигандом; смещения атомов δR и их вероятности P



$$\delta R = 2\left(\frac{4u}{3} + \frac{2u^2}{3R}\right) + 2\left(-\frac{4u}{3} + \frac{2u^2}{3R}\right)$$

$$P = 12(x_1^6x_2^2 + x_1^2x_2^6)$$

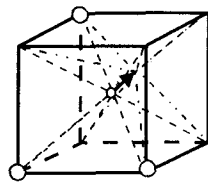
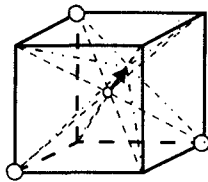
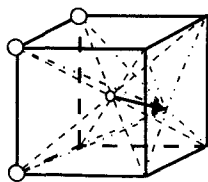
$$\delta R = 2\left(\frac{2u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right) + 2\left(-\frac{2u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right)$$

$$P = 12(x_1^6x_2^2 + x_1^2x_2^6)$$

$$\delta R = 0$$

$$P = 4(x_1^6x_2^2 + x_1^2x_2^6)$$

Рис. 2.16. Кубическое окружение с двумя замещенными лигандами; смещения атомов δR и их вероятности P



$$\delta R = u + \frac{5u^2}{6R} + \left(\frac{2}{3}u + \frac{7u^2}{6R}\right) + \left(-\frac{2}{3}u + \frac{1u^2}{6R}\right)$$

$$P = 24(x_1^5x_2^3 + x_1^3x_2^5)$$

$$\delta R = u + 3\left(-\frac{u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right) = \frac{u^2}{R}$$

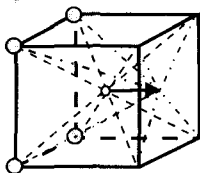
$$P = 8(x_1^5x_2^3 + x_1^3x_2^5)$$

$$\delta R = u + 3\left(-\frac{u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right)$$

$$P = 24(x_1^5x_2^3 + x_1^3x_2^5)$$

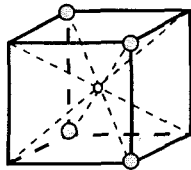
Рис. 2.17. Кубическое окружение с тремя замещенными лигандами; смещения атомов δR и их вероятности P

$$\delta R = \frac{9}{v} x_1 x_2 \frac{(\Delta R)^2}{R}, \quad (2-35)$$



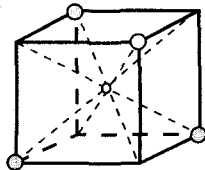
$$\delta R = 2\left(\frac{4u}{3} + \frac{2u^2}{R}\right) + 2\left(-\frac{4}{3}u + \frac{2u^2}{R}\right)$$

$$P = 6x_1^4 x_2^4$$



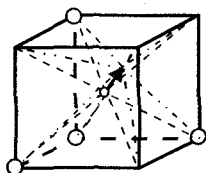
$$\delta R = 0$$

$$P = 6x_1^4 x_2^4$$



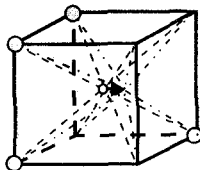
$$\delta R = 0$$

$$P = 2x_1^4 x_2^4$$



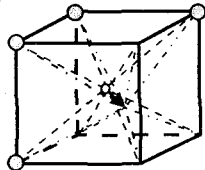
$$\delta R = 2u + 3\left(-\frac{2}{3}u + \frac{4u^2}{3R}\right)$$

$$P = 8x_1^4 x_2^4$$



$$\delta R = 2\left(\frac{2u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right) + 2\left(-\frac{2u}{3} + \frac{u^2}{3R}\right)$$

$$P = 24x_1^4 x_2^4$$



$$\delta R = 2\left(\frac{4u}{3} + \frac{2u^2}{3R}\right) + 2\left(-\frac{4u}{3} + \frac{2u^2}{3R}\right)$$

$$P = 24x_1^4 x_2^4$$

Рис. 2.18. Кубическое окружение с четырьмя замещенными лигандами; смещения атомов δR и их вероятности P

2.8. Сравнение геометрической модели отклонений от правила Вегарда с опытом

Для твердых растворов со структурой типа CsCl имеется лишь очень небольшое число измерений зависимости параметра решетки состава. Так, для системы CsCl - CsBr измеренные отклонения от правила Вегарда не превышает $\pm 0,002 \text{ \AA}$ для всех составов (Novi, 1957; Link, Wood, 1940). Расчет по формуле (2-33) приводит к следующему результату: максимальное отклонение для состава $x_1 = x_2 = 0,5$ составляет $\pm 0,0017 \text{ \AA}$, что не противоречит опыту.

В работе (Callahan, Smith, 1966), были изучены зависимости от состава параметров ячейки низкотемпературных (структура B2) твердых растворов $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{Br}$. Положительное отклонение

межатомных расстояний от правила Вегарда для среднего состава ($x=0,5$) низкотемпературной серии составляет около $0,004 \pm 0,002 \text{ \AA}$ (высокоугловые измерения). По формуле (2-31) получаем $0,002 \text{ \AA}$, что также не противоречит опыту.

Значительно большее число измерений имеется для твердых растворов со структурой типа NaCl. В табл.2.4 приводятся сравненные рассчитанных по уравнению (2-29) и измеренных для четырех систем отклонений от правила Вегарда. Можно видеть, что согласие теоретических оценок с опытом очень хорошее.

Таблица 2.4

Измеренные и вычисленные отклонения от правила Вегарда (\AA)

x_1	NaCl-KCl		NaCl-NaBr		KCl-KBr		RbI-RbBr	
	эксп. ¹	расчет	эксп. ²	расчет	эксп. ³	расчет	эксп. ⁴	расчет
0,1	0,0045	0,0048	0,0020	0,0013	0,0010	0,0010	-	0,0020
0,3	0,0111	0,0110	0,0035	0,0031	0,0016	0,0023	0,0050	0,0050
0,5	0,0127	0,0133	0,0040	0,0037	0,0023	0,0027	0,0080	0,0060
0,7	0,0105	0,0110	0,0027	0,0031	-	0,0023	0,0040	0,0050
0,9	0,0053	0,0048	0,0012	0,0013	0,0008	0,0010	-	0,0020

¹Barret, Wallace, 1954; ²Nickels et al., 1944; ³Slagle, McKinsty, 1966; ⁴Ahtee, 1969

Менее точные измерения были сделаны, кроме того, для систем KCl-RbCl (Novi, 1950) и KBr-KI (Teatum, Smith, 1957). Положительные отклонения межатомных расстояний от аддитивности для первой из этих систем находятся в пределах $0,001 - 0,008 \text{ \AA}$, а теоретические значения заключены в более узком интервале $0,001 - 0,003 \text{ \AA}$. Для второй системы разброс экспериментальных отклонений больше и составляет интервал от $-0,001$ до $0,017 \text{ \AA}$. Вычисленные по уравнению (2-29) отклонения не превышают $0,006 \text{ \AA}$.

Очень много измерений зависимости параметров ячейки от состава сделано для твердых растворов со структурой сфалерита (B3) и вюртцита (B4). Результаты этих измерений, проведенных с разной степенью точности, иногда противоречат друг другу. Так, для системы вюртцит ZnS- гринокит CdS (B4) наблюдались как положительные, так и отрицательные отклонения от правила Вегарда, хотя большинство измерений согласуется с правилом Вегарда в пределах экспериментальных ошибок ($\pm n \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$) (Чичагов, Сипавина, 1982; Таусон, Чернышев, 1981). Расчеты с использованием геометрической модели (уравнение (2-31)) показывают, что максимальное положительное отклонение параметров a и c от линейности для средних составов не должно превышать $0,006 - 0,008 \text{ \AA}$.

Многочисленные измерения зависимости параметров кубической ячейки (B3) твердых растворов сфалерит ZnS - метациннабарит

HgS показывает согласие с правилом Вегарда в пределах, во всяком случае, не больше $\pm 0,02 \text{ \AA}$ (Таусон, Чернышев, 1981). Расчеты по уравнению (2-31) предсказывают максимальное положительное отклонение для средних составов $0,008 \text{ \AA}$.

Однако для параметра c в серии твердых растворов ZnS- γ -MnS (структура B4) наблюдалось (Таусон, Чернышев, 1981) заметное положительное отклонение от аддитивности, достигающее $0,03 \text{ \AA}$ для средних составов. Геометрическая модель предсказывает гораздо меньшие положительные отклонения. Вообще, с уменьшением плотности упаковки геометрическая модель становится менее точной. Вероятно, это связано с заметным нарушением регулярности смешанной подрешетки в твердых растворах (см. рис. 2.46 и пояснение к нему в тексте), что ставит под сомнение одну из основных предпосылок модели.

2.9. Энергетические эффекты образования твердых растворов замещения

Ранняя история развития энергетики твердых растворов уже была подробно рассмотрена (Проблемы изоморфных замещений..., 1971; В.С. Урусов, 1977) и мы не будем здесь к ней возвращаться.

Напомним лишь, что во всех случаях решается задача отыскания энтальпии смещения $\Delta H_{\text{см}}(x)$ в соответствии со следующим уравнением:

$$\Delta H_{\text{см}} = H(x) - x_1 H_1 - x_2 H_2 \quad (2-37)$$

Здесь значком $H(x)$ обозначена энтальпия образования ΔH_f , энергия решетки U или энергия атомизации E для твердого раствора состава x_1 мольных долей первого компонента, x_2 мольных долей второго компонента, значками H_1 и H_2 - соответствующие функции чистых компонентов изоморфной смеси при $T=0 \text{ K}$. Например, для ионных (щелочногалоидных) твердых растворов уравнение (2-37) переписывается в виде:

$$\Delta H_{\text{см}} = U(x) - x_1 U_1 - x_2 U_2 \quad (2-37)$$

Чтобы найти решение (2-37), Хиетала (Hietala, 1963 а,б) ввел предположение о смещении иона X в общей подрешетке твердого раствора ($A_{x_1}B_{x_2}$)X со структурой типа NaCl, когда этот ион оказывается между соседями разного сорта, А и В. Тогда расстояния от X до А и В становятся следующими:

$$\bar{R}(X-A) = R + u,$$

$$\bar{R}(X-B) = R - u,$$

где R - среднее межатомное расстояние по правилу Вегарда ($R = x_1 R_1 + x_2 R_2$), а u - смещение. Далее, решая систему уравнений

$$\frac{d\Delta H_{\text{с.м.}}}{du} = 0; \quad \frac{d\Delta H_{\text{с.м.}}}{dR} = 0,$$

Хиетала нашел, что смещение $u \approx 1/2\Delta R$, а энтальпия смещения

$$\Delta H_{\text{с.м.}} = \frac{1}{4} x_1 x_2 U''(R_1)(\Delta R)^2. \quad (2-38)$$

Здесь $\Delta R = R_2 - R_1$, $U''(R)$ - вторая производная энергии решетки по межатомному расстоянию.

Такое же значение смещения u было получено нами в разделе 2.5 из простой модели радиальных сил для твердых растворов со структурой типа NaCl, см. уравнение (2-15). Теперь, подставляя (2-15) в уравнение (2-14), получим

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{x_1 x_2}{2} \right) E''(R)(\Delta R)^2 \right], \quad (2-39)$$

что совпадает с уравнением Хиеталы (2-38), если $U''(R)$ заменить на более общее обозначение $E''(R)$.

Для твердых растворов со структурой типа CsCl значение первичного смещения найдем из (2-19): $u = 3/8\Delta R$. Подставляя это значение u в уравнение (2-18), находим:

$$\Delta H_{\text{с.м.}} = \frac{5}{8} \left[\frac{x_1 x_2}{2} E''(R)(\Delta R)^2 \right]. \quad (2-40)$$

И снова (2-40) совпадает с результатом Хиеталы (1963 в), полученным гораздо более громоздким путем для твердых растворов со структурой типа CsCl.

В структурах типа NaCl или CsCl все возможные тройные атомные конфигурации А-Х-А, В-Х-В, А-Х-В или В-Х-А могут быть учтены без повторов линейными цепочками соответствующего типа. Для структуры типа ZnS это условие не выполняется, так как в ней каждая цепочка связей переходит в тройной "хвост": А-Х-ЗА(В). Поэтому для структур такого типа необходимо более полно учесть вероятности всех возникающих в твердом растворе геометрических конфигураций. В частности, две возможные в структурах сфалеритового типа тетраэдрические конфигурации смешанного типа (с одной или двумя замещенными вершинами) показаны на рис.2.14. Кроме них, имеются еще две конфигурации с вершинами одного (того или другого) сорта. Вероятности соответствующих конфигураций можно подсчитать по формуле (2-23):

$$1 = (x_1 + x_2)^4 = x_1^4 + 4x_1^3x_2 + 6x_1^2x_2^2 + 4x_2^3x_1 + x_2^4.$$

Чтобы найти энтальпию смешения, нужно сопоставить длины связей в твердом растворе и в смеси чистых компонентов, для чего потребуется представить длины связей в чистых компонентах с помощью аналогичных степенных рядов по составу изоморфной смеси:

$$x_1 = x_1(x_1 + x_2)^3 = x_1^4 + 3x_1^3x_2 + 3x_1^2x_2^2 + x_1x_2^3$$

$$x_2 = x_2(x_1 + x_2)^3 = x_2^4 + 3x_2^3x_1 + 3x_2^2x_1^2 + x_2x_1^3.$$

После ряда упрощений теперь можно выразить изменение энергии твердого раствора типа ZnS в виде:

$$\Delta E(x) = \frac{x_1x_2}{2} E''(R)[x_1^3x_2(\Delta R)^2 + x_2^3x_1(\Delta R)^2 + 3x_1^2(x_2\Delta R - \frac{1}{3}u)^2 + x_1^2(-x_1\Delta R + u)^2 + 3x_2^2(-x_1\Delta R + \frac{1}{3}u)^2 + x_2^2(x_2\Delta R - u)^2 + 3x_1x_2[(x_2\Delta R - \frac{2}{3}u)^2 + (-x_1\Delta R + \frac{2}{3}u)^2]. \quad (2-41)$$

Минимизируя эту энергию в отношении атомных смещений u , находим:

$$\frac{\partial \Delta E}{\partial u} = \frac{8}{3}u - 2\Delta R = 0.$$

Отсюда следует, что $u = (3/4)\Delta R$ в согласии с более простыми, но недостаточно строгими предыдущими трактовками: уравнения (2-8) и (2-17).

Подставив найденное значение u в уравнение (2-41), получаем следующее выражение для энтальпии смешения твердого раствора типа ZnS:

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta E(x) = \frac{1}{4} \left[\frac{x_1x_2}{2} E''(R)(\Delta R)^2 \right]. \quad (2-42)$$

В квадратные скобки в правой части уравнений (2-39), (2-40) и (2-42) заключено значение энтальпии смешения виртуального кристалла, в котором по определению отсутствует релаксация структуры. Обобщая полученные выше результаты и обозначая энтальпию смешения виртуального кристалла $\Delta H^{\circ}_{\text{см}}$, можно записать в общем виде:

$$\Delta H_{\text{см}} = \Delta H^{\circ}_{\text{см}} - \Delta H^{\text{P}}_{\text{см}} = \left(1 - \frac{3}{v}\right) \Delta H^{\circ}_{\text{см}} = (1 - c_s) \Delta H^{\circ}_{\text{см}}. \quad (2-43)$$

В этом выражении энергия релаксации $\Delta H^{\text{P}}_{\text{см}} = c_s \Delta H^{\circ}_{\text{см}}$ пропорциональна параметру податливости структуры c_s . Иными словами, чем легче структура "подстраивается" под нарушение ее геометрической правильности примесным дефектом, тем больше энергия релаксации и тем меньше затраты энергии на образование твердого раствора.

Используя известное термодинамическое определение второй производной энергии по расстоянию

$$E''(R) = 9V / R^2 \beta,$$

где V - мольный объем, β - коэффициент сжимаемости кристалла, получим из уравнения (2-43) основную формулу для вычисления энтальпии смешения:

$$\Delta H_{\text{см}} = \left(1 - \frac{3}{v}\right) \left(\frac{x_1 x_2}{2}\right) \frac{9V}{\beta} \delta^2. \quad (2-44)$$

Здесь $\delta = \Delta R / R$. Для твердых растворов со структурой типа NaCl ($v=6$) из (2-44) имеем

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 \frac{9V}{4\beta} \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 = x_1 x_2 \frac{9V}{4\beta} \delta^2. \quad (2-45)$$

Это уравнение почти точно совпадает с основным энергетическим уравнением Хиеталы (Hietala, 1963 б), за тем исключением, что размерный параметр в последнем имеет форму $\delta_1 = (\Delta R / R_1)$, где R_1 - межзатомное расстояние в чистом компоненте 1 ($R_1 < R_2$). Хиетала показал, что для всех щелочных галогенидов со структурой типа NaCl значение V/β является почти постоянным и равным 630 кДж/моль с ошибкой не более нескольких процентов. Тогда уравнение (2-45) сводится к следующему:

$$\Delta H_{\text{см}} = 1420 x_1 x_2 \delta^2 = x_1 x_2 Q_1, \quad (2-46)$$

где параметр взаимодействия регулярного твердого раствора $Q_1 = 1420 (\Delta R / R_1)^2$ кДж/моль. Для твердых растворов со структурой типа CsCl ($v=8$) из (2-44) получим

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 \frac{45V}{16\beta} \delta^2. \quad (2-47)$$

Это уравнение также совпадает с итоговым уравнением Хиеталы (Hietala, 1963 в), если вместо размерного параметра δ подставить δ_1 . Такая форма размерного параметра, которую использовал Хиетала, приводит к строго симметричной параболической зависимости $\Delta H_{\text{см}}$ от состава. Чтобы учесть асимметрию этой зависимости, Хиетала (Hietala, 1963 б) предложил включить члены третьего порядка в разложение энергии в ряды Тэйлора (2-13). В этом случае вместо (2-46) можно записать следующее выражение:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 Q [1 + B(x_1 - x_2)], \quad (2-48)$$

где $B = 0,6 (\text{\AA}^{-1}) \Delta R$. Второй член в квадратных скобках в (2-48) приводит к скашиванию функции $\Delta H_{\text{см}}(x)$ и переходу от приближения строго регулярной теории растворов к более точному приближению теории так называемых субрегулярных растворов. Действительно, значение $\Delta H_{\text{см}}$ (2-48) относительно больше при $x_1 > x_2$, если $\Delta R = R_2 - R_1 > 0$, т.е. когда мольная доля компонента 1 с более коротким меж-

атомным расстоянием больше 0,5. Этот вывод находится по крайней мере в качественном согласии с экспериментальными наблюдениями.

Используя уравнение (2-48), можно определить параметр асимметрии в следующей форме :

$$\eta_H = 1 + 1,2(A-1)\Delta R. \quad (2-49)$$

С другой стороны, в основной формуле (2-44) размерный параметр δ изменяется с составом от $\delta_2 = \Delta R/R_2$ при $x_1=0, x_2=1$ до $\delta_1 = \Delta R/R_1$ при $x_1=1, x_2=0$. Отсюда простая линейная интерполяция дает следующее полезное приближение:

$$\Delta H_{см} = (1 - \frac{3}{v}) (\frac{x_1 x_2}{2}) \frac{9V}{\beta} (x_2 \delta_1^2 + x_1 \delta_2^2) = x_1 x_2 (x_2 Q_1 + x_1 Q_2), \quad (2-50)$$

которое выражает энергетическую асимметрию в явной форме, подобной хорошо известному выражению для избыточной свободной энергии в субрегулярной модели:

$$\Delta G_{см}^{ex} = x_1 x_2 (x_2 W_1 + x_1 W_2),$$

где W_1 и W_2 - параметры Маргулеса. Последние, таким образом, близко отвечают параметрам взаимодействия Q_1 и Q_2 из уравнения (2-50).

Уравнение (2-50) позволяет дать другое определение параметра асимметрии:

$$\eta = Q_1/Q_2 = (R_2/R_1)^2. \quad (2-51)$$

В таблице 2.5 приводится сравнение параметров асимметрии η и η_H с имеющимися экспериментальными данными, позволяющими найти отношение параметров взаимодействия Q_1/Q_2 для некоторых щелочногалогенидных твердых растворов (Davies, Navrotsky, 1983). Можно отметить удовлетворительное согласие между теоретическими предсказаниями и наблюдениями. Результаты вычислений по уравнению (2-51) могут быть несколько улучшены с помощью учета индивидуальных значений V/β для каждого из чистых компонентов твердых растворов (η' в таблице 2.5).

Вообще же нужно подчеркнуть, что по условиям и предпосылкам вывода основного энергетического уравнения (2-44) оно не содержит принципиальных ограничений на тип химической формулы и характер химической связи. Поэтому его можно распространить на иные, чем щелочные галогениды, группы химических соединений. Здесь важен также тот факт, что значение эмпирического параметра V/β оказываются почти постоянными не только для щелочных галогенидов, но и для других групп соединений. Этот вывод был сделан в работах Андерсона (Anderson, Nafe, 1965; Anderson,

Anderson, 1970) для щелочно-земельных галогенидов, оксидов и халькогенидов типа MX , а в работе (Урусов, 1970) для галогенидов, оксидов других стехиометрических типов, а также карбидов и некоторых простых веществ. Например, значение V/β составляет около 750 кДж/моль для щелочных галогенидов со структурой типа CsCl , 630 для галогенидов и 1950 для оксидов структурного типа NaCl , 1200 для халькогенидов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (тип NaCl), 820 и 1900 для халькогенидов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ соответственно (структурный тип ZnS).

Таблица 2.5

Теоретические и эмпирические оценки параметра асимметрии η

Система	η_H	η	η'	Q_1/Q_2 эксп
KI-RbI	1,17	1,08	1,10	1,22
KCl-RbCl	1,17	1,19	1,20	1,21
NaCl-NaBr	1,20	1,13	1,16	1,15
NaBr-KBr	1,37	1,22	1,22	1,38
NaBr-NaI	1,30	1,18	1,22	1,48

Требует отдельного рассмотрения вопрос об отсутствии зависимости значений V/β от величины межатомных расстояний в отдельных группах кристаллов. Так, к примеру, межатомные расстояния изменяются почти в 2 раза (1,8) от LiF (2,01 Å) до RbI (3,67 Å) в группе щелочных галогенидов, тогда как значения V/β остаются почти постоянными: например, 608 и 626 кДж/моль для LiCl и RbI соответственно.

Из уравнения энергии решетки Борна-Ланде можно легко получить следующее соотношение (Урусов, 1975):

$$V/\beta = -\frac{n}{9}U,$$

где n - параметр отталкивания. В частности, n для LiF равен 6, а для RbI - 11, т.е. в 1,8 раз больше. Таким образом, значения n возрастают практически параллельно с ростом R . Поскольку $U = kR^{-1}$, то произведение nU и на самом деле почти не зависит от R . С другой стороны, известно, что постоянная k в только что приведенном соотношении пропорциональна произведению валентности катиона и аниона z_+z_- , числа атомов в формуле m , и несколько уменьшается с уменьшением координационного числа ν (так как приведенная константа Маделунга меньше для структур с меньшим КЧ¹, см.

¹ Константа Маделунга для кристаллов со средним КЧ = 4 приблизительно на 10% меньше, чем для кристаллов со средним КЧ = 8.

Урусов, 1975). Учитывающий релаксацию множитель $(1-3/\nu)$ в основной энергетической формуле (2-44) может быть представлен в виде произведения νq , где q лишь относительно немного уменьшается с уменьшением КЧ (от 0,078 для $\nu=8$ до 0,062 для $\nu=4$). Поэтому в окончательной форме можно записать :

$$\left(1 - \frac{3}{\nu}\right) V/\beta = m z_+ z_- \nu c .$$

В этом выражении c является единственным эмпирическим параметром, который должен быть найден из опыта. Ранее было показано (Урусов, 1970; 1977), что эмпирические значения c находятся в очень тесной связи с характером химической связи f_i , или с разностью электроотрицательностей $\Delta\chi = \chi_- - \chi_+$. Эти соотношения можно представить в следующем виде:

$$c(\kappa\text{Дж}) \approx 20(2\Delta\chi + 1)$$

или

$$c(\kappa\text{Дж}) \approx 15(10f_i + 1),$$

если принять, что в среднем для галогенидов $\Delta\chi = 3,0$, $f_i = 0,8$, для оксидов $\Delta\chi = 2,0$, $f_i = 0,6$, для карбидов $\Delta\chi = 0,5$, $f_i = 0,2$.

Таблица 2.6

Вычисленные и экспериментальные оценки параметра взаимодействия (кДж) для некоторых щелочногалогенидных и оксидных твердых растворов

Система	$Q_{\text{экс.}}$	$Q_{\text{выч.}}$	Система	$Q_{\text{экс.}}$	$Q_{\text{выч.}}$
CsCl-CsBr	4,40	3,65	CoO-MgO	0	0,62
CsBr-CsI	8,78	8,04	CoO-NiO	0	0,31
TlCl-TlBr	3,31	2,93	FeO-MgO	5,02	2,49
KI-RbI	2,41	2,17	CoO-MnO	6,01	7,88
KCl-RbCl	3,37	2,97	MgO-MnO	17,08	12,87
KBr-KCl	4,03	3,38	MnO-NiO	9,99	17,74
NaBr-NaCl	5,27	5,07	CaO-SrO	28,80	30,38
KBr-KI	7,44	7,07	SrO-BaO	37,45	33,44
NaBr-KBr	12,27	15,40	SrTiO ₃ -BaTiO ₃	9,53	8,36
NaI-KI	10,61	11,92	γ -Mg ₂ SiO ₄ - γ -Fe ₂ SiO ₄	7,8	6,5
NaBr-NaI	7,98	9,76			
KCl-NaCl	18,48	19,04			

После этих упрощений мы приходим к так называемой кристаллохимической форме уравнения для $\Delta H_{\text{см}}$ (Урусов, 1977):

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 c m \nu z_+ z_- \delta^2 . \quad (2-52)$$

Используя (2-52), можно предсказать, по крайней мере, полуколичественно значение энтальпии смешения или параметра взаимодействия $Q = \Delta H_{\text{см}} / x_1 x_2$. Вычисленные значения Q (для среднего состава $x_1 = x_2 = 0,5$) сравниваются в табл.2.6 с имеющимися экспериментальными данными (Урусов, 1977; Davies, Navrotsky, 1983) для твердых растворов со структурами NaCl и CsCl, а также некоторых титанатов (структура перовскита) и силикатов (структура шпинели). В таблице 2.7 для твердых растворов со структурой ZnS дается сравнение расчетов по формуле (2-52) с экспериментальными и иными теоретическими оценками. Если принять во внимание значительные погрешности экспериментальных оценок, особенно для оксидов и халькогенидов, следует констатировать весьма удовлетворительное согласие расчетов с помощью кристаллохимической модели (2-52) как с экспериментом, так и с независимыми теоретическими оценками.

Очевидно, что для всех кубических кристаллов, в частности, тех структурных типов, которые приведены в таблицах 2.6 и 2.7, размерный параметр δ может быть одинаково успешно выражен с помощью относительной разности параметров решетки a :

$$\delta_a = (a_2 - a_1) / (x_1 a_1 + x_2 a_2) = \Delta a / a$$

или кубических корней из мольного объема V :

$$\delta_V = (\sqrt[3]{V_2} - \sqrt[3]{V_1}) / (x_1 \sqrt[3]{V_1} + x_2 \sqrt[3]{V_2}).$$

Эти соотношения не выполняются достаточно строго для кристаллов более низкой симметрии. В таком случае оценка размерного параметра как δ_V может оказаться полезной для грубых расчетов $\Delta H_{\text{см}}$ в рамках псевдоизотропного приближения. Например, точное значение размерного параметра для кубических твердых растворов $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (структура шпинели) $\delta_a = \Delta a / a = 0,21$. С использованием этого значения δ_a и $m=3$, $v=6$, $z_+=2$, $z_-=4$ (SiO_4^{4-}) получим из уравнения (2-52) $Q=6,5$ кДж. Это значение неплохо согласуется с экспериментальной оценкой: $Q=7,8$ кДж (Akaogi et al., 1989). Практически те же значения "объемного" размерного параметра $\delta_V=0,020$ и $Q=6,0$ кДж получаются для ромбических оливиновых твердых растворов $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$. Однако экспериментальная оценка параметров взаимодействия почти вдвое больше и указывает на значительную асимметрию: $Q=16,8$; $Q_2=8,4$ кДж, $\eta=2,0$ (Wood, Клэрра, 1981). Более хорошую оценку размерного параметра можно получить из относительной разности межатомных расстояний: $\delta_{\text{M1-Si}}=0,018$; $\delta_{\text{M2-Si}}=0,029$. С этими значениями δ находим из

уравнения (2-52) $Q_1 = 13,0$, $Q_2 = 5,0$ кДж, $\eta = 2,6$, что лучше согласуется с величиной и асимметрией экспериментальных оценок.

Таблица 2.7

Сравнение экспериментальных оценок и теоретических предсказаний параметра взаимодействия Q (кДж) для некоторых бинарных полупроводниковых систем

Система	$Q_{\text{эксп.}}$	Q^a	Q^b	Q^c	Q^d	Q^f
ZnSe-ZnTe	6,5	12,4	13,0	8,9	11,1	10,0
ZnTe-HgTe	12,5	6,6	7,6	6,2	5,0	6,9
ZnTe-CdTe	5,6	7,3	8,2	6,8	6,5	-
HgSe-HgTe	2,9	8,0	7,8	6,8	-	7,8
AlAs-GaAs	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
AlSb-GaSb	0,00	0,01	0,09	0,13	-	0,09
AlAs-InAs	10,5	14,6	9,9	11,7	-	10,03
AlSb-InSb	2,5	9,2	5,8	6,1	-	6,1
GaP-GaAs	1,6;4,2	3,8	4,1	2,7	4,8	3,0
GaP-InP	13,6;14,6	14,6	14,9	12,3	16,3	13,3
GaAs-GaSb	16,7;18,8	18,8	14,0	11,5	17,7	12,3
GaAs-InAs	6,9;8,3;12,5	12,5	11,7	10,1	16,3	14,9
GaSb-InSb	6,1;7,9	7,9	7,5	7,7	-	7,3
InAs-InSb	9,6;12,1	14,6	9,4	9,1	10,6	9,3
InP-InAs	1,7	2,5	2,4	2,4	2,1	2,3
Si-Ge	5,0	5,0	5,0	3,7	-	3,7
Ge-Sn	31,6	55,0	43,5	32,0	-	36,5
Si-Sn	81,6	90,0	77,4	71,5	-	65,6

a -Урусов, 1977 (уравнение (2-52)); b -Stringfellow, 1973; c -Fedders, Muller, 1984; d -Suh, Talwar, 1989; f -Martins, Zunger, 1984

Ранее было дано доказательство (Урусов, 1969,1977) того, что общая форма основного уравнения (2-44) сохраняется при условии равенства (или достаточной близости) характеров химической связи компонентов: $f_1=f_2$, $\Delta f=f_2-f_1=0$. Это условие выполняется, если разность электроотрицательностей атомов, замещающих друг друга, мала; во всяком случае должно быть справедливо неравенство: $\Delta\chi \leq 0,4$.

Кроме того, напомним, что другим условием получения уравнения (2-44) было допущение о равенстве или приблизительном равенстве эмпирического параметра V/β для обоих компонентов: $V_1/\beta_1=V_2/\beta_2=V/\beta$. Если отказаться от этого допущения, то в уравнении (2-44) появляется поправочный множитель вида:

$$2s/(1+s), \text{ где } s = \frac{R_2\beta_1}{R_1\beta_2} \text{ (Hietala, 1963 б).}$$

Рассмотрим примеры такого рода, к которым несомненно относятся твердые растворы NaCl-AgCl и NaBr-AgBr: параметры ячеек и межатомные расстояния компонентов обеих смесей очень близки ($\delta_1 = 0,017$ и $0,035$ соответственно), однако их сжимаемости отличаются почти вдвое ($\beta_{\text{NaCl}}=4,26$, $\beta_{\text{AgCl}}=2,28$, $\beta_{\text{NaBr}}=5,08$, $\beta_{\text{AgBr}}=2,74$ Мбар⁻¹). Таким образом, поправочные множители $2s/(1+s)$ значительно меньше 1 для обеих рассматриваемых систем: 0,55 для NaCl-AgCl и 0,56 для NaBr-AgBr. В таблице 2.8 сравниваются результаты расчета по уравнению (2-44) с поправкой на неравенство свойств компонентов смесей и термодимические определения $\Delta H_{\text{см}}$ в системах NaCl-AgCl и NaBr-AgBr (Kleppa, Meschel, 1965). Очевидно очень большое расхождение этих двух рядов значений. Это значит, что другие взаимодействия, кроме короткодействующего отталкивания, должны быть включены в рассмотрение, чтобы объяснить указанное расхождение.

Таблица 2.8

Сравнение между теоретическими и экспериментальными значениями энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$ (Дж/моль) в системах NaCl-AgCl и NaBr-AgBr.

NaCl-AgCl				NaBr-AgBr			
xNaCl	Ур. (2-44)	Ур. (2-53)	эксп.	xNaCl	Ур. (2-44)	Ур. (2-53)	эксп.
0,85	41	1450	1465±400	0,87	145	1090	1130±300
0,75	68	2130	2430±330	0,77	230	1720	1845±375
0,60	76	2730	2640±200	0,70	270	2050	2175±275
0,50	82	2850	2720±200	0,65	300	2225	2510±420
0,35	73	2595	2430±200	0,50	330	2460	2135±210
0,15	41	1455	1420±80	0,45	235	2430	2135±170
				0,27	260	1950	1880±125

Нет сомнения в том, что характеры химической связи различны в галогенидах натрия и серебра. Другими словами, предыдущее допущение о близости степеней ионности (или ковалентности) обоих компонентов ($\Delta f_i \approx 0$) не пригодно для этих случаев, поскольку разность электроотрицательностей Na и Ag слишком велика ($\Delta\chi=0,9$).

Предполагая, что характер связи $f_i(x)$ в твердом растворе подчиняется простому правилу аддитивности (Урусов, 1968):

$$f_i(x) = x_1 f_{i1} + x_2 f_{i2}, \quad \Delta f_i = f_2 - f_1,$$

Получим следующее выражение для энтальпии смешения:

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 (Q_d + Q_c), \quad (2-53)$$

где Q_d - деформационная энергия, совпадающая с параметром взаимодействия из (2-44), а Q_c - химический вклад, связанный с изменением электростатической энергии и выражаемый в следующей форме:

$$Q_c = (Az_+ z_- / R)(\Delta f_i)^2. \quad (2-54)$$

Здесь A - константа Маделунга данного структурного типа, z_+ и z_- - формальные заряды катиона и аниона.

Уравнение (2-54) обеспечивает прекрасное совпадение с экспериментальными данными для систем NaCl-AgCl и NaBr-AgBr при выборе $\Delta f = 0,113 \pm 0,002$ и $0,101 \pm 0,005$ соответственно (таблица 2.8). Эти значения Δf_i могут быть сопоставлены с оценками разностей степеней ионности по шкале Полинга ($\Delta f_i = 0,067$ и $0,068$, Pauling, 1960) и по теории Филлипса ($\Delta f_i = 0,079$ и $0,084$; Phillips, 1970).

До сих пор обсуждался лишь случай изоструктурных компонентов смеси. Если же их структуры различны, то теоретический анализ приводит к новой форме $\Delta H_{\text{см}}$ (Урусов, 1969):

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 (Q_d + Q_c) + x_2 \Delta H_{\text{пр}}, \quad (2-55)$$

где $\Delta H_{\text{пр}}$ - энтальпия полиморфного перехода структуры компонента 2 в структуру типа компонента 1. Если соответствующий фазовый переход сопровождается изменением координационного числа, то $\Delta H_{\text{пр}}$ может быть названа энергией предпочтения позиции. С помощью уравнения типа (2-55) были вычислены энергии предпочтения октаэдрической и тетраэдрической координации из экспериментальных значений предельной растворимости в бинарных оксидных и халькогенидных системах со структурами NaCl или NiAs ($\nu=6$) для компонента 1 и сфалерита или вюртцита ($\nu=4$) для компонента 2 (Урусов, 1969; Davies, Navrotsky, 1982).

2.10. Энергетическая специфика гетеровалентных изоморфных замещений

Целый ряд новых проблем возникает, если примесные дефекты отличаются своей валентностью от атомов, которые замещаются ими в кристаллической матрице. В этой задаче приходится различать два основных случая: 1) замещение без изменения общего числа атомов в структуре; 2) замещение с уменьшением (вычитанием) или увеличением (заполнением свободных позиций) числа атомов в структуре. В первом случае баланс валентностей достигается за счет атома - компенсатора с дополнительной (большей или меньшей) валентностью, во втором - за счет удаления избыточных зарядов

или привноса недостающих зарядов в те позиции структуры, которые сами становятся дефектами (типа вакансий или внедрений), наряду с примесными.

Примерами замещений первого рода являются сопряженный катион - анионный изоморфизм типа $ZnS - GaAs$, когда избыточная валентность Ga , замещающего Zn в катионной позиции, компенсируется избыточной валентностью As , замещающего S в анионной позиции, или связанный изоморфизм некоторой пары (или группы) атомов на другую пару (или группу) атомов с той же суммарной валентностью, как в системах гематит Fe_2O_3 -ильменит $FeTiO_3$ ($2Fe^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$) или альбит $NaAlSi_3O_8$ - анортит $CaAl_2Si_2O_8$ ($Na^+ + Si^{4+} = Ca^{2+} + Al^{3+}$). Примеры замещений с образованием вакансий в качестве компенсаторов валентности также хорошо известны: $NaCl - CaCl_2$ ($2Na^+ = Ca^{2+} + v_{Na}$), $ZrO_2 - Ln_2O_3$ ($2Zr^{4+} = 2Ln^{3+} + v_o$) и др.. Следующий случай относится к компенсации валентности при замещении в основной позиции с помощью дополнительного иона в интерстициальном положении (вакантной позиции): $CaF_2 - LnF_3$ ($Ca^{2+} = Ln^{3+} + F_i^-$).

В соответствии с этой классификацией теоретическое решение также распадается на два варианта. При гетеровалентном замещении без изменения числа атомов в структуре энтальпия смешения может быть оценена по формуле (Урусов, 1977):

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 q c v (x_1 \xi_2 + x_2 \xi_1) (\Delta R/R)^2, \quad (2-56)$$

где q - число позиций, в которых происходит замещение, ξ_i - коэффициенты, зависящие от числа атомов m и зарядов z атомов для соответствующего компонента смеси. Например, для гематита Fe_2O_3 $\xi = mz + z_- = 5 \cdot 3 \cdot 2 = 30$, для ильменита $FeTiO_3$ $\xi = 32$ (сумма значений ξ для простых оксидов FeO , $\xi = 8$, и TiO_2 , $\xi = 24$). Величина ξ всегда больше для того из компонентов смеси, в котором разница валентностей изоморфной пары атомов больше. Размерный параметр $\delta = \Delta R/R = (\Delta r_1 + \Delta r_2) / (R_1 + R_2)$ в рассматриваемом случае учитывает и эффект компенсации размеров, если разности радиусов ионов в разных позициях Δr_1 и Δr_2 противоположного знака (R_1 и R_2 - средние межатомные расстояния в соответствующих позициях). Таким образом, факторами, которые способствуют гетеровалентному изоморфизму этого типа, являются не только близость эффективных зарядов атомов (условие вывода уравнения (2-56)), но и компенсация их размеров. Например, радиус Fe^{2+} на 19% больше радиуса Fe^{3+} , а радиус Ti^{4+} на 9% меньше радиуса Fe^{3+} . В результате противоположного действия этих различий параметры ромбоэдрических ячеек гематита и ильменита отличаются лишь на 2%

($\delta=0,02$). Это приводит к непрерывному ряду твердых растворов в системе гематит - ильменит при $T > 900^\circ\text{C}$. Кроме того, асимметрия функции $\Delta H_{\text{см}}(x)$ создается в гетеровалентном случае не только, и даже не столько зависимостью размерного параметра δ от состава, сколько зависимостью от состава множителя $(x_1\xi_2+x_2\xi_1)=\xi_2(1-x_2\Delta\xi/\xi_2)$, где $\Delta\xi=\xi_2-\xi_1 > 0$ ($\xi_2 > \xi_1$).

Учитывая эту зависимость, можно сделать вывод, что величина $\Delta H_{\text{см}}$ оказывается больше при $x_2 \rightarrow 0$ (чем при $x_2 \rightarrow 1$), т.е. со стороны компонента с меньшей разностью валентностей изоморфной пары атомов. Такая форма функции $\Delta H_{\text{см}}(x)$ должна, очевидно, вести к асимметрии растворимости, причем предел замещений со стороны компонента с большей разностью валентностей должен быть шире (при данной T), чем со стороны компонента с меньшей разностью зарядов (валентностей). Это заключение не всегда оправдывается на опыте, вероятно, из-за значительной асимметрии конфигурационной энтропии смешения (см. следующий раздел).

Анализ экспериментальных и теоретических данных для гетеровалентных твердых растворов с вычитанием (образованием вакансий) приводит к следующему окончательному выражению для парциальной энергии растворения примеси в области микроконцентраций (Урусов, Дудникова, 1987):

$$Q = 8,5(n+l)\ln(\Delta r/R)^2 + (l-n)Q_2, \quad (2-57)$$

где множитель 8,5 в эВ (1 эВ = 96,42 кДж/моль) и замещение l катионов матрицы на n катионов примеси сопровождается появлением $(l-n)$ катионных вакансий, образование каждой из которых требует затраты энергии Q_2 . К примеру, для щелочных галогенидов Q_2 порядка $1 \pm 0,1$ эВ, а для оксида и силикатов Mg около 2 эВ, что соответствует энергиям образования катионных вакансий в этих матрицах (Урусов, Дудникова, 1987).

2.11. Конфигурационная энтропия смешения. Критические условия распада изоморфной смеси

Энтропия кристалла в общем случае может быть представлена как сумма конфигурационного вклада S_K , который определяется характером размещения атомов в узлах кристаллической структуры, и неконфигурационного, или теплового, вклада S_T . Последний обусловлен тепловыми колебаниями атомов (S_B), возбуждением движения электронов ($S_{Эл}$) и переориентацией магнитных моментов (S_M). Магнитная составляющая энтропии S_M появляется только у соединений некоторых переходных металлов, например, в кристаллах Fe, Co, Ni и Mn. Вклад электронной составляющей $S_{Эл}$ при обычных температурах для кристаллов изоляторов и полупроводников, к которым принадлежит большинство минералов, невелик. Поэтому наиболее важными вкладками в энтропию кристалла являются конфигурационная энтропия S_K и колебательная, или вибрационная энтропия S_B . Вторая будет рассмотрена в следующем разделе этой главы.

Конфигурационная энтропия кристалла S_K рассчитывается на основе сведений о структуре кристалла, а именно о способах размещения атомов, ближнем и дальнем порядке, или с помощью статистико-термодинамических моделей. По известному уравнению Больцмана она равна:

$$S_K = k \ln g,$$

где k - константа Больцмана, g - число конфигураций атомов в кристалле. Число g определяется всеми возможными перестановками атомов (групп атомов) по всем неэквивалентным структурным позициям, занятым более чем одним сортом атомов (или таких точечных дефектов, как вакансии и междоузельные атомы). Для полностью неупорядоченной смеси (со случайным распределением атомов по всем позициям) статистический расчет дает следующее значение конфигурационной энтропии:

$$S_K = -kN \sum_{\alpha} \sum_i x_i \ln x_i, \quad (2-58)$$

где N - число Авогардо, α - число неэквивалентных позиций, i - число сортов атомов в каждой из позиций. Если кристаллы чистых компонентов смеси полностью упорядоченные и для них конфигурационная энтропия равна нулю, что является наиболее распространенным случаем, то (2-58) совпадает с конфигурационной энтропией смешения:

$$S_{\text{см}} = S_{\text{к}} - \sum_i S_i^0 = S_{\text{к}}$$

В частности, для простой однопозиционной бинарной смеси из уравнения (2-58) получим

$$S_{\text{см}} = -kN[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (2-59)$$

Когда распределение атомов разного сорта между неэквивалентными позициями не является полностью случайным, т.е. возникает дальний порядок в размещении атомов, число возможных перестановок сокращается. Например, в структуре шпинели $(A_{1-\lambda}B_{\lambda})[A_{\lambda}B_{2-\lambda}]O_4$ параметр дальнего порядка (степень обращенности) λ может изменяться в пределах от 0 до 1. При $\lambda=0$ шпинель имеет так называемую нормальную структуру $(A)[B_2]O_4$ с двухвалентным атомом А в тетраэдрических () и трехвалентным В в октаэдрических [] позициях. Конфигурационная энтропия нормальной шпинели, очевидно, равна 0. При $\lambda=1$ шпинель имеет обращенную структуру $(B)[AB]O_4$. Ее конфигурационная энтропия связана со смешением равных количеств атомов А и В в октаэдрических позициях и составляет

$$S_{\text{к}} = -kN[\lambda \ln \frac{\lambda}{2} + (2-\lambda) \ln \frac{2-\lambda}{2}] = 2kN \ln 2 = 11,5 \text{ Дж/моль-град.}$$

Для промежуточных степеней обращенности $S_{\text{к}}$ может быть найдена из следующего уравнения:

$$S_{\text{к}} = -kN[(1-\lambda) \ln(1-\lambda) + \lambda \ln \lambda + \lambda \ln \frac{\lambda}{2} + (2-\lambda) \ln \frac{2-\lambda}{2}]. \quad (2-60)$$

Для гетеровалентных изоморфных смесей должно быть характерно стремление к ближнему порядку, так как в результате локального баланса валентностей образуются некоторые электронейтральные группировки, которые участвуют во взаимных перестановках друг с другом. Например, в пироксеновом твердом растворе диопсид $\text{Ca}^{M2}\text{Mg}^{M1}\text{Si}_2\text{O}_6$ - жадеит $\text{Na}^{M2}\text{Al}^{M1}\text{Si}_2\text{O}_6$ избыток заряда около Al^{3+} в позиции M1 компенсируется относительным недостатком заряда на Na^+ в одной из соседних позиций M2. Число последних, т.е. координационное число ν позиций M1 относительно M2, определяет число вариантов расположения группировки типа M1-M2 при фиксированном положении атомов позиции M1. Если ориентировка каждой такой группы не зависит от ориентировки других таких же групп (т.е. при относительно небольших концентрациях примеси), тогда число различных конфигураций локально электронейтральных группировок будет равным (Курепин, 1981):

$$g_2 = \nu^{Nx(1-x)}, \quad (2-61)$$

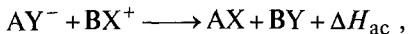
а вклад ориентировок электронейтральных группировок в конфигурационную энтропию следующим:

$$S_2 = k \ln g_2 = kN x(1-x) \ln v. \quad (2-62)$$

Если теперь допустить случайное распределение атомов в подрешетке M1 и соответствующее число перестановок обозначить g_1 , то общее изменение конфигурационной энтропии локально электронейтрального кристалла становится следующим

$$S_k = k \ln g_1 g_2 = -kN [x \ln x + (1-x) \ln(1-x) - x(1-x) \ln v]. \quad (2-63)$$

Поскольку в ближайшем окружении каждой позиции M1 находится три позиции M2 и наоборот, то $v=3$ для гетеровалентного твердого раствора пироксенов с локально нейтральными группировками. Во взаимном гетеровалентном твердом растворе типа AX-BY (примером является сопряженный катион-анионный изоморфизм в системе ZnS - GaAs) проявляется сильная тенденция к образованию локальных нейтральных ассоциатов в соответствии с реакцией вида



где ΔH_{ac} - энтальпия образования двух нейтральных пар дефектов из двух нескомпенсированных по заряду пар. Энтропия такого взаимного раствора может быть оценена по уравнению (2-63), где $v=4$ (координационное число в структуре типа сфалерита).

Можно ожидать, что с уменьшением абсолютного значения ΔH_{ac} и (или) с увеличением температуры доля отклонений от условия локальной электронейтральности должна возрастать. Действительно, как показано на рис. 2.19 (Курепин, 1981) доля нескомпенсированных группировок в кристалле $(A_{0,5}B_{0,5})(X_{0,5}Y_{0,5})$ при $v=3$ может быть довольно значительной, около 15-20%, при небольшой энергии образования ассоциата ($\Delta H_{ac} = -10$ кДж/моль) и высокой температуре (1500К), хотя полный беспорядок в размещении атомов в таких твердых растворах, вероятно, вообще не достигается. На рис. 2.20 показана зависимость доли σ нарушений локальной электронейтральности от состава и

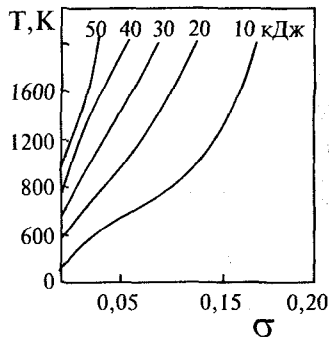


Рис. 2.19. Зависимость нарушения локальной электронейтральности σ от температуры и энергии этого процесса в кристалле $(A_{0,5}B_{0,5})(X_{0,5}Y_{0,5})$ для координационного числа 3

температуры во взаимном твердом растворе рассматриваемого типа при типичном значении $\Delta H_{ac} = -30$ кДж/моль.

Вместе с ростом величины σ увеличивается и конфигурационная энтропия за счет увеличения общего числа перестановок. Вероятно, частично этот эффект учитывается моделью ближнего порядка, разработанной Киркинским и Фурсенко (1984). Согласно этой модели, для гетеровалентного раствора АВ-СD вероятность нахождения иона А в позиции типа α пропорциональна доле ионов В в соседней с этой позицией координационной сфере, образованной позициями типа β , и т.д.

Конфигурационная энтропия смещения гетеровалентного твердого раствора по модели ближнего порядка определяется по формуле:

$$\Delta S_K = -kN \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x) - \sum_{\omega=1}^{v-1} (1-x)^\omega x^{v-\omega} \cdot C_v^\omega \left[\frac{v-\omega}{v} \ln \frac{v-\omega}{v} + \frac{\omega}{v} \ln \frac{\omega}{v} \right] \}, \quad (2-64)$$

где ω - число атомов иного сорта в координационной сфере из общего числа v атомов, C_v^ω - число сочетаний из v элементов по ω

$$C_v^\omega = \frac{v!}{\omega!(v-\omega)!}$$

Таблица 2.9

Численные значения конфигурационной энтропии (в энтропийных единицах $\Delta S_K/kN$) для различных моделей в зависимости от состава раствора АВ-СD.

Доля CD	Модель случайного распределения (2-57)	Модель ближнего порядка (2-64)		Модель локальной электронейтральности (2-63)	
		$v = 4$	$v = 8$	$v = 4$	$v = 8$
0,1	0,650	0,525	0,578	0,550	0,512
0,3	1,222	1,068	1,151	0,902	1,048
0,5	1,384	1,233	1,317	1,039	1,212
0,7	1,222	1,068	1,151	0,902	1,048
0,9	0,650	0,525	0,578	0,550	0,512

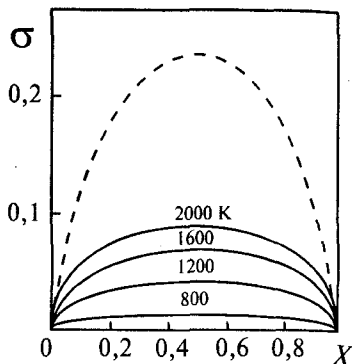


Рис. 2.20. Нарушения локальной электронейтральности σ в зависимости от температуры и состава кристаллов ($A_{0,5}B_{0,5}$) ($X_{0,5}Y_{0,5}$) для $\Delta H = -30$ кДж/моль и для координационного числа 3. Штриховая линия - σ при беспорядочном размещении атомов в одной из позиций

В таблице 2.9 сравниваются значения конфигурационной энтропии твердых растворов типа АВ - CD для различных моделей. Можно видеть, что учет упорядоченности понижает конфигурационную энтропию по отношению к случайной смеси существенно, на 10-30%.

2.12. Колебательная энтропия. Компенсационный эффект

Если различные виды упорядочения (ближнего и дальнего) в размещении атомов стремятся уменьшить конфигурационную энтропию, то тепловой вклад S_T повышает суммарное значение энтропии смешения. Качественно это можно пояснить следующим рассуждением (Свелин, 1968). Поскольку из-за различия размеров замещающих друг друга атомов регулярная упаковка в той или иной степени нарушается в твердом растворе (см. выше), это приводит к колебательному разупорядочению, увеличению амплитуды и уменьшению частоты колебаний в смеси относительно чистого кристалла. Отсюда, используя известную формулу

$$\Delta S_B = 3kN \ln \frac{\omega}{\omega'}, \quad (2-65)$$

где ω и ω' - частоты осцилляторов в чистом кристалле и твердом растворе соответственно, находим, что при $\omega' < \omega$ $\Delta S_B > 0$.

Амплитуды колебаний атомов могут быть измерены непосредственно рентгеновским дифракционным методом. Таким путем было установлено, что амплитуды колебаний атомов в твердом растворе действительно больше, чем в чистых компонентах, являясь причиной появления колебательного вклада в энтропию, порядка 10% от конфигурационной энтропии идеальной смеси (Ahtee, Inkinen, 1970).

Более широко применяется измерение характеристических температур Дебая θ_D и их зависимости от состава. В этом случае уравнение (2-65) может быть переписано в виде:

$$\Delta S_B = 3kN \ln \frac{\theta_D}{\theta'_D}, \quad (2-66)$$

где $\theta_D = x_1\theta_1 + x_2\theta_2$, θ_1 и θ_2 - дебаевские температуры чистых компонентов, θ_D - дебаевская температура твердого раствора состава x_1 мольных долей первого, x_2 мольных долей второго компонента.

Дальнейшие преобразования (2-66) приводят к еще более простой форме. Вначале перепишем (2-66) в виде:

$$\Delta S_B = 3kN \ln\left(1 - \frac{\Delta\theta_D}{\theta'_D}\right),$$

где $\Delta\theta_D = \theta'_D - \theta_D$, а затем учитывая, что $\Delta\theta_D/\theta_D$ малая величина, представим (2-66) приближенно ($\ln(1-x) = -x$ при $x \ll 1$):

$$\Delta S_B = -3kN \frac{\Delta\theta_D}{\theta'_D}. \quad (2-67)$$

Измерения упругих свойств кристаллов твердых растворов и их сравнения с упругими свойствами чистых компонентов показывают, что практически во всех изученных случаях дебаевские температуры твердых растворов обнаруживают отрицательное отклонение от аддитивности: $\Delta\theta_D < 0$. Это означает, на основе уравнения (2-67), что колебательный вклад в энтропию смешения положителен.

В работе (Urusov, Kravchuk, 1983) была сделана сводка всех известных к тому времени экспериментальных измерений колебательной энтропии для щелочных твердых растворов. На рис. 2.21 показана линейная корреляция между энтальпией смешения

эквимольного состава $x_1 = x_2 = 0,5$ $\Delta H_{см}^{0,5}$ и соответствующей колебательной энтропией $\Delta S_B^{0,5}$. Она может быть представлена эмпирическим уравнением:

$$\Delta S_{см}^{0,5} = \Delta H_{см}^{0,5}/t, \quad (2-68)$$

где $t = 2800 \pm 500$ К. Ранее подобная корреляция была обнаружена для металлических сплавов (Свелин, 1968). Интересно

отметить, что значение температуры t и в этом случае составляет $2800 \pm 500^\circ\text{K}$ (рис. 2.22). Приведем теперь теоретическое обоснование указанной эмпирической корреляции (Urusov, Kravchuk, 1983).

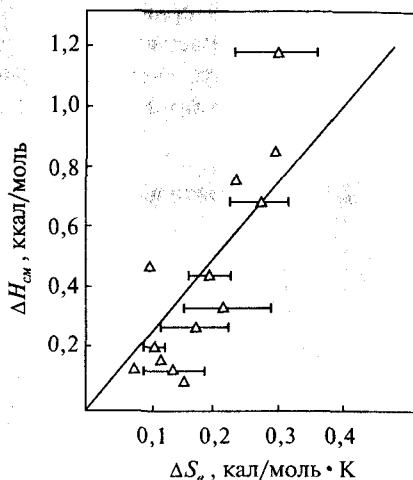


Рис. 2.21. Корреляция между энтальпией смешения и колебательной энтропией для твердых растворов щелочных галогенидов

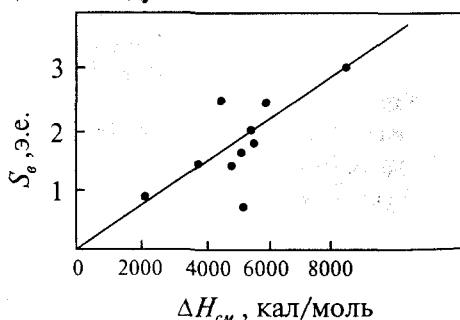


Рис. 2.22. Корреляция между энтальпией смешения и колебательной энтропией для металлических сплавов

Для этих целей воспользуемся представлением тепловой энтропии как функции объема $S(V)$ ¹.

Кроме того, предположим, что выполняется правило аддитивности объемов (правило Ретгерса):

$$V(x) = x_1 V_1 + x_2 V_2 = V_1 + x_2 \Delta V = V_2 - x_1 \Delta V,$$

где $\Delta V = V_2 - V_1$. Разложим энтропию в ряды Тэйлора относительно ΔV (с точностью до членов второго порядка):

$$S(V) = S(V_1) + x_2 \left(\frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_T \Delta V + \frac{x_2^2}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \dots$$

$$S(V) = S(V_2) - x_1 \left(\frac{\partial S}{\partial V_2} \right)_T \Delta V + \frac{x_1^2}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V_2^2} \right)_T (\Delta V)^2 + \dots$$

Умножая первое из этих уравнений на x_1 , а второе - на x_2 и складывая, получим:

$$S(V) = x_1 S(V_1) + x_2 S(V_2) + x_1 x_2 \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V_2} \right)_T \right] (\Delta V) + \\ + \frac{1}{2} x_1 x_2 \left[x_2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} \right)_T + x_1 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V_2^2} \right)_T \right] (\Delta V)^2 + \dots$$

Принимая во внимание, что $\left(\frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_T = \frac{\alpha_1}{\beta_1}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial V_2} \right)_T = \frac{\alpha_2}{\beta_2}$ (α_1 и α_2 - объемные коэффициенты термического расширения, β_1 и β_2 - изотермические коэффициенты сжимаемости компонентов) и предполагая, что выполняется приближительное равенство $\alpha_1/\beta_1 = \alpha_2/\beta_2$, замечаем, что третий член предыдущего уравнения обращается в нуль, а четвертый становится таким образом оценкой неконфигурационной энтропии смешения:

$$\Delta S_B = \frac{1}{2} x_1 x_2 \left[x_2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V_1^2} \right)_T + x_1 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V_2^2} \right)_T \right] (\Delta V)^2. \quad (2-69)$$

Дифференцируя известное соотношение Максвелла $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$, имеем:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{(\partial V)_T (\partial T)_V} \right) = \chi / \beta V, \quad (2-70)$$

где $\chi = \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_V$. Если допустить снова, что $\chi_1/\beta_1 V_1 \approx \chi_2/\beta_2 V_2 = \chi/\beta V$, то получим из уравнения (2-69) следующее выражение:

¹Связи между энтропией и объемом кристалла являются фундаментальными (Урусов, 1986).

$$\Delta S_B = \frac{1}{2} x_1 x_2 \frac{\chi V}{\beta} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \quad (2-71)$$

Легко показать, во всяком случае, для кубических кристаллов, что $\frac{1}{9} \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \approx \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2$. Тогда, подставляя $(\Delta V/V)^2$ вместо $(\Delta R/R)^2$ в уравнение (2-45), найдем:

$$\Delta H_{см} = \frac{1}{4} x_1 x_2 \left(\frac{V}{\beta} \right) \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \quad (2-72)$$

Сравнивая два последних выражения, сразу получим соотношение:

$$\Delta S_B = 2\chi \Delta H_{см} \quad (2-73)$$

и сопоставив его с эмпирической корреляцией (2-68), получаем равенство: $t = 1/2\chi$.

Среднее значение χ для щелочных галогенидов структурного типа NaCl составляет $1,8(\pm 0,3) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (Nietala, 1963 а). Отсюда $t = 2800 \pm 500^\circ \text{K}$ в прекрасном согласии с эмпирической оценкой.

К сожалению, из-за отсутствия достаточно полных сведений о температурной зависимости коэффициента сжимаемости (χ) для других групп кристаллов, сейчас трудно сказать, насколько установленное соотношение является универсальным. Во всяком случае, экспериментальные данные по термодинамике смешения изовалентных силикатных твердых растворов (гранаты, оливины, полевые шпаты) не противоречат этой корреляции (Кравчук, 1981).

Для гетеровалентных твердых растворов линейная корреляция между колебательной энтропией и энтальпией смешения имеет более общий вид (Урусов, Дудникова, 1987):

$$\Delta S_B = aQ + b = (Q/t) + b,$$

который соответствует широко известному в химической термодинамике и кинетике компенсационному эффекту. В частности, для щелочных галогенидов с примесями двухвалентных металлов AX - VX₂ эмпирические значения $t = 800 \pm 50 \text{ K}$ и $b = -0,1 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$. Для оксидных систем типа АО - В₂О₃ значение компенсационной температуры $t = 2100 \pm 200 \text{ K}$ и $b = -0,08 \text{ кДж/моль} \cdot \text{K}$. Зависимости $\Delta S_B - Q$ в обоих случаях отсекают по оси абсцисс отрезки, равные 1,1 и 2,0 эВ (примерно 100 и 200 кДж/моль), что близко отвечает энергиям образования компенсирующих заряд примеси катионных вакансий в щелочных галогенидах и оксидах соответственно.

2.13. Критические условия смесимости. Определение границ взаимной растворимости компонентов

Термодинамическая стабильность твердого раствора определяется его функциями смешения, точнее, их зависимостью от состава, температуры и давления. В большинстве случаев энтропия смешения, по крайней мере, ее конфигурационная часть, является фактором, способствующим смесимости, а энтальпия смешения (если ее знак положителен) отражает кристаллохимические причины (различие размеров, характеров химической связи, типов кристаллических структур), приводящие при понижении температуры к распаду смеси на две (или более) фазы, близкие по составу к чистым компонентам.

Критические условия смесимости (температура $T_{кр}$ и состав $x_{кр}$ критической точки) выражаются равенством нулю второй и третьей производных свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$ по составу:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{см}}{\partial x^2} = 0; \quad \frac{\partial^3 \Delta G_{см}}{\partial x^3} = 0;$$

или (2-74)

$$\frac{\partial^2 \Delta H_{см}}{\partial x^2} = -T \frac{\partial^2 \Delta S_{см}}{\partial x^2}; \quad \frac{\partial^3 \Delta H_{см}}{\partial x^3} = -T \frac{\partial^3 \Delta S_{см}}{\partial x^3}.$$

В приближении строго регулярных растворов:

$$\Delta H_{см} = x(1-x)Q,$$

$$\Delta S_{см} = \Delta S_{ид} = -kN[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)].$$

С этими представлениями $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ дифференцирование (2-74) дает следующую систему уравнений:

$$2Q = kNT / x(1-x),$$

$$kNT(2x-1) / x^2(1-x)^2 = 0,$$

из которой легко получаются параметры критической точки:

$$x_{кр} = 0,5; \quad T_{кр} = Q/2kN.$$

Из условия равенства химических потенциалов i -компонента в двух фазах, на которые распадается твердый раствор при $T < T_{кр}$, находим уравнение симметричной кривой распада регулярных твердых растворов, так называемое уравнение Беккера (см. вывод в работе: Урусов, 1971):

$$kNT/Q = (1-2x)/\ln(1-x)/x. \quad (2-75)$$

Если в энтропии смешения $\Delta S_{см}$, кроме конфигурационной энтропии $\Delta S_{ид}$, присутствует и колебательный вклад вида (см. предыдущий раздел)

$$\Delta S_B = x(1-x)Q/t,$$

то критическая температура распада будет определяться другим выражением:

$$T_{кр} = Q/(2kN + Q/t). \quad (2-76)$$

Как было показано ранее (Урусов, 1977, таблица 11), включение поправки на колебательную энтропию в (2-76) значительно улучшает согласие расчетов $T_{кр}$ с опытом.

В приближении субрегулярного (асимметричного) раствора свободная энергия смещения имеет другой вид:

$$\Delta G_{см} = x_1 x_2 (x_2 Q_1 + x_1 Q_2) - T \Delta S_{кр}.$$

В этом случае решение системы (2-74) дает следующие соотношения для критической точки (Davies, Navrotsky, 1983):

$$T_{кр} = \frac{1}{kN} [2x_{1(кр)}(2Q_1 - Q_2) + 2x_{1(кр)}^2(4Q_1 - 5Q_2) + 6x_{1(кр)}^3(Q_1 - Q_2)],$$

$$x_{кр} = 1 - x_{2(кр)} = \frac{4(5Q_1 - 4Q_2) \pm \sqrt{16(4Q_2 - 5Q_1)^2 - 144(2Q_1 - Q_2)(Q_1 - Q_2)}}{36(Q_1 - Q_2)}.$$

В таблице 2.10 представлено несколько результатов расчета критических параметров распада твердых растворов с различными энергиями взаимодействия (Q_1 и Q_2) и различными индексами энергетической асимметрии ($\eta = Q_2/Q_1$).

Таблица 2.10

Вычисленные критические температуры и составы для различных параметров взаимодействия.

$Q_1, \text{кДж}$	$Q_2, \text{кДж}$	η	$T_{кр}, \text{К}$	$x_{1(кр)}$	$x_{2(кр)}$
4,520	4,771	1,06	293	0,52	0,48
13,715	15,951	1,16	903	0,55	0,45
21,887	28,162	1,29	1555	0,59	0,41
29,364	41,854	1,42	2274	0,61	0,39
36,230	57,311	1,58	3089	0,63	0,37

Графический метод решения задачи отыскания пределов взаимной смесимости для субрегулярного раствора с известными или заданными параметрами взаимодействия Q_1 и Q_2 был предложен ранее (Урусов, 1971, 1977). В случае субрегулярных растворов задача легко решается с применением персонального компьютера (Саксена, 1975). Для более сложных функциональных зависимостей $\Delta G_{см}$ от состава решение может быть найдено численными методами с помощью современных вычислительных средств (Kaufman, Bernstein, 1970).

Поскольку ранее уже приводились многие примеры таких расчетов (Urusov, 1974; 1975; Урусов, 1977), приводим здесь только один из наиболее подробно изученных случаев - систему рутил TiO_2 - касситерит SnO_2 (рис. 2.23). Можно видеть, что согласие рассчитанного и экспериментального (при 1 атм) положений сольвуса вполне удовлетворительное. Можно также отметить, что теория правильно предсказывает и наблюдаемую небольшую асимметрию сольвуса, которую можно представить с помощью линейной зависимости параметра взаимодействия: $Q = x_1 Q_2 + x_2 Q_1$, уравнение (2-50). Параметр асимметрии $\Delta\eta = (Q_2 - Q_1)/Q_2 = 0,1$ по экспериментальным данным (de Capitani, Peters, 1982) и $\eta = (R_2/R_1)^2 = 1,09$ в соответствии с нашей теоретической моделью, уравнение (2-51).

Влияние давления на положение кривой несмесимости (сольвуса) определяется двумя основными факторами. Первый из них связан с величиной и знаком объема смещения $\Delta V_{см}$ (Рябчиков, Щербина, 1965; Киркинский, Соболев, 1968): положительный знак $\Delta V_{см}$ (положительное отклонение от правила Ретгерса) означает, что объем твердого раствора больше объема механической смеси чистых компонентов и увеличение давления приводит к росту вклада $P\Delta V_{см}$ в свободную энергию смещения и уменьшению взаимной смесимости (увеличению $T_{кр}$). Отрицательные значения $\Delta V_{см}$ ведут, напротив, к расширению пределов изоморфности (уменьшению $T_{кр}$).

Второй фактор может быть более важным при высоких давлениях. Он связан с ростом отношения V/β при увеличении давления, приводящим к увеличению величины деформационного параметра взаимодействия Q_d , пропорционального этому отношению (Урусов, 1977). Ряд иллюстраций действия этого эффекта (эффекта депрессии изоморфизма, т.е. уменьшения взаимной смесимости

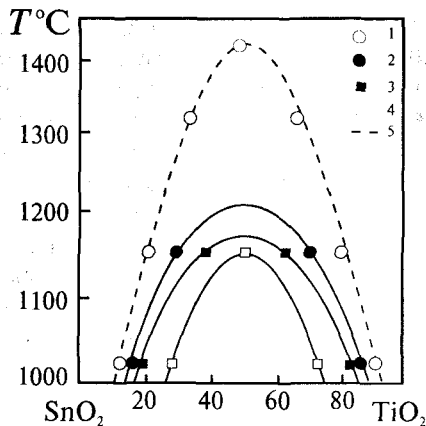


Рис. 2.23. Зависимость пределов смесимости в системе рутил-касситерит от температуры и давления: 1 - 1 атм; 2 - 3,5 ГПа; 3 - 4,5 ГПа; 4 - 5,5 ГПа; 5 - теоретическая оценка для 1 атм

при увеличении P) был приведен в цитированной работе, позже уточнение модели было сделано в работе (Kirkinsky, Fursenko, 1980).

Имеющиеся экспериментальные данные при высоких давлениях дают противоречивые сведения в отношении эффекта депрессии, указывая как на ограничение, так и на расширение смесимости по сравнению со стандартными условиями. Опыты, проведенные при высоких давлениях в системе $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ (Урусов и др., 1985; 1993), обнаружили не уменьшение, а значительное увеличение смесимости (понижение критической температуры распада) в очевидном противоречии с имевшимися ранее теоретическими представлениями. Оба эффекта, положительный объем смешения $\Delta V_{\text{см}}$ (Park et al., 1975) и увеличение жесткости структуры (Урусов, 1977) ведут к существенному росту $T_{\text{кр}}$ и соответствующему сужению границ смесимости при высоких давлениях. Как видно на рис. 2.23, экспериментальные кривые сольвуса сдвигаются в противоположную сторону (Урусов и др., 1993).

Как показывает изучение фазового размерного эффекта (глава VII), здесь может сказаться использование в экспериментах высокодисперсных исходных материалов и вялая собирательная рекристаллизация при высоких гидростатических давлениях, когда работа образования избыточных вакансий резко возрастает (см. гл. 1, раздел 1.5). При когерентном распаде могут реализовываться состояния вынужденного равновесия, при которых составы сосуществующих на бинадали твердых растворов определяются уже не только P, T -условиями, но и дополнительными параметрами, характеризующими деформацию ламеллей и положение межфазовой границы. При этом большое значение приобретают устойчивые дислокационные скопления - ряды и сетки дислокаций, на образование которых влияют как гидростатические, так и особенно девиаторные напряжения в аппаратах высокого давления.

Изучение продуктов синтеза при высоких давлениях в системе $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, сделанные с помощью аналитической просвечивающей электронной микроскопии (Urusov et al., 1996) показало, что когерентные срастания отсутствуют, а отдельные зерна обнаруживают полисинтетические двойникования по (101) с образованием более плотной фазы со структурой типа $\alpha\text{-PbO}_2$ в области двойниковых швов. Равновесное появление фаз с этой структурой соответствовало бы гораздо более высоким давлениям, не достигнутым в опытах. Это свидетельствует о том, что отклонения от гидростатичности нагрузки приводят к метастабильным состояниям вынужденного равновесия и быстрым бездиффузным (изохимическим) превращениям.

Глава III

РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Выяснение законов распределения химических элементов между отдельными фазами в различных природных процессах кристаллизации является одной из основных задач геохимии. Именно эти процессы составляют, по В.М.Гольдшмидту (Goldschmidt, 1937), вторую основную стадию геохимической эволюции вещества, в которой "кристаллы действуют в качестве некоторого механизма сортировки или просеивания, позволяя определенным частицам войти (в кристаллическую структуру) и устраняя другие неподходящего размера". В.М.Гольдшмидт сформулировал свои известные правила "допуска" и "захвата" для изоморфных примесей в минералах: замещающий ион меньшего размера или большего заряда кристаллической структурой "захватывается" (и накапливается в ней), а ион большего размера или меньшего заряда лишь с трудом "допускается" (т.е. накапливается в остаточном расплаве или растворе). Он обосновал эти правила в рамках ионной модели строения кристаллического вещества тем, что в первом случае электростатические связи в кристалле усиливаются, а во втором - ослабляются.

А.Е.Ферсман стремился создать энергетический закон парагена, основанный на постулате, что в первую очередь из расплава или раствора выпадают в кристаллическую фазу те компоненты, которые увеличивают абсолютную величину энергии ионной решетки (Ферсман, 1937). Он предложил классифицировать химические элементы на элементы первичной (прото-) и конечной (тело-) кристаллизации в соответствии с наблюдаемым распределением по дифференциатам магмы и в согласии с уменьшением ЭКов - энергетических коэффициентов - паев, которые вносятся каждым ионом в общую энергию кристалла.

Как уже неоднократно отмечали, в ряде случаев правила Гольдшмидта - Ферсмана согласуются с эмпирическими данными по геохимии отдельных элементов. Однако существует много фактов, которые находятся в противоречии с ними (см., например, Shaw, 1953; Шоу, 1969). Поэтому предпринимались попытки внести поправки и дополнения к этим правилам.

А.Е.Рингвуд (Ringwood, 1956) и В.И.Лебедев (Лебедев, 1957) указали на то, что необходимо учесть частично-ковалентный характер химической связи, Л.В.Таусон (Таусон, 1964) - особенности кристаллической структуры, а Д.Куртис (Curtis, 1963) - энергии стабилизации в кристаллическом поле для ионов переходных элементов. По А.Е.Рингвуду, при взаимном изоморфном замещении двух элементов с разной электроотрицательностью в первую очередь будет входить в решетку (т.е. захватываться ею) элемент с меньшей электроотрицательностью, образующий более ионные (и более прочные) связи.

Аренс (Ahrens, 1952, 1953) в качестве удобной меры прочности связи использовал функцию $F=I/r$ - отношение потенциала ионизации к радиусу иона и заключил, что из двух элементов, способных занять одну и ту же позицию в кристаллической структуре, относительно накапливаться в ней должен элемент с большим значением F . С.Нокколдс (Nockolds, 1966), а затем П.Дамон (Damon, 1968) попытались определить значение энергий химических связей Me-O и Me-S, промежуточных по характеру между ионными и ковалентными, полагая, что в процесс кристаллизации будут вовлекаться элементы (или группы элементов) с последовательно понижающейся общей энергией межатомного взаимодействия. Д.М.Шоу показал, однако, что все подобные поправки имеют лишь ограниченную ценность и сталкиваются с большим количеством прямых противоречий (Шоу, 1969). Заметим, что все перечисленные выше дополнения к правилам Гольдшмидта - Ферсмана не выходили за рамки рассмотрения свойств чистых индивидуальных соединений, изолированных атомов или ионов. Однако уже давно стало ясно, что распределение элементов между фазами в процессах кристаллизации может быть правильно понято только на термодинамической основе, точнее на основе теории растворов (Рябчиков, 1965; Киркинский, Ярошевский, 1967; Ярошевский, 1971).

Для решения этой задачи в полном виде необходимо знать не только свойства смешения компонентов в твердой фазе, которые могут быть поняты преимущественно на кристаллохимической основе (см. главу 2), но и характеристики смешения в среде кристаллизации (жидкой или газообразной). Тем не менее одним из выводов последующего анализа будет доказательство того, что ведущими оказываются кристаллохимические критерии смесимости, как и допускалось авторами цитированных выше ранних работ.

3.1. Основы термодинамической теории коэффициентов распределения

Примесь, захватываемая растущим из расплава или раствора кристаллом, может быть различной природы: 1) связанная с линейными (дислокациями) или плоскими (поверхностью) дефектами кристалла; 2) включения жидкости или микрокристаллов другого состава; 3) атомы и ионы, замещающие главные элементы в узлах кристаллической структуры.

Последний путь вхождения примеси в кристаллическую фазу является основным, определяющим её поведение в процессах кристаллизации. Поэтому здесь мы будем обсуждать только этот способ распределения, которым управляют законы изоморфизма, рассмотренные в предыдущей главе. Другие пути вхождения примеси в кристалл будут предметом специального рассмотрения в последующих главах (главы 4, 6).

С точки зрения термодинамики, закон распределения i -го компонента между фазами, например жидкой и твердой, может быть получен из основного условия равновесия - равенства химических потенциалов i -компонента в обеих фазах:

$$\begin{aligned} \mu_i^l &= \mu_i^s ; & \mu_i &= \mu_i^0 + kNT \ln a_i ; \\ \mu_i^{0l} + kNT \ln a_i^l &= \mu_i^{0s} + kNT \ln a_i^s, \end{aligned} \quad (3-1)$$

где μ_i^0 - химический потенциал чистого компонента i ; a_i - активность i -компонента в жидкой (l) и твердой (s) фазах.

Из (3-1) следует, что термодинамический коэффициент распределения $k_i = a_i^s / a_i^l$ зависит от температуры и давления, т.к. удельные объемы компонента i в этих фазах в общем случае различны

$$\ln k_i(T, P) = \ln \frac{a_i^s}{a_i^l} = \frac{\mu_i^{0l} - \mu_i^{0s}}{kNT}. \quad (3-2)$$

Выражая активность с помощью мольной доли x_i и коэффициента активности γ_i , получим

$$\frac{x_i^s \gamma_i^s}{x_i^l \gamma_i^l} = k_i. \quad (3-3)$$

Если оба раствора (и жидкий, и твердый) идеальны и подчиняются закону Рауля, т.е. $\gamma_i^l = \gamma_i^s = 1$, то концентрационный коэффициент распределения

$$\frac{x_i^s}{x_i^l} = K_i \quad (3-4)$$

является константой при данных T и P . Формула (3-4) выражает известный закон Бергго-Нернста. Очевидно, с точки зрения термодинамики, термин Гольдшмидта "захват" примеси означает, что $K_i > 1$, а термин "допуск" означает, что $K_i < 1$. В случае равновесия кристалл - расплав при температуре T разность ($\mu_i^{0l} - \mu_i^{0s}$) есть, очевидно, изменение свободной энергии при переносе 1 моля чистого i -компонента из кристалла в расплав. Допуская равенство теплостей жидкой и твердой фаз, выразим эту разность как линейную функцию температуры с помощью теплоты ΔH_{nl} и температуры T_{nl} плавления i -компонента

$$\mu_i^{0l} - \mu_i^{0s} = \Delta H_{nl} - T\Delta S_{nl} = \Delta H_{nl} - T \frac{\Delta H_{nl}}{T_{nl}}. \quad (3-5)$$

Теперь из (3-2), (3-4) и (3-5) нетрудно получить уравнение Ван-Лаара-Шредера

$$\ln K_i = \frac{\Delta H_{nl}}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{nl}} \right), \quad (3-6)$$

которое связывает величину коэффициента с теплотой плавления примесного компонента и температурой кристаллизации изоморфной смеси T . Из уравнения Ван - Лаара следует, что в идеальных системах примесь захватывается ($K_i > 1$), если температура плавления чистого примесного компонента T_{nl} больше температуры кристаллизации T , и допускается ($K_i < 1$), если $T < T_{nl}$.

Если перейти к общему случаю реальных растворов, то из (3-1) и (3-2) следует

$$\ln K_i = \frac{\mu_i^{0l} - \mu_i^{0s}}{kNT} + \ln \frac{\gamma_i^l}{\gamma_i^s}. \quad (3-7)$$

$\ln \gamma_i$ связан с избыточной парциальной свободной энергией i -компонента в растворе

$$kNT \ln \gamma_i = \bar{H}_i^E - T\bar{S}_i^E. \quad (3-8)$$

Используя для первого члена уравнения (3-7) приближение (3-6), получим с помощью (3-8)

$$\ln K_i = \frac{\Delta H_{nl}}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{nl}} \right) - \frac{\Delta \bar{H}_i^E - T\Delta \bar{S}_i^E}{kNT}, \quad (3-9)$$

где $\Delta \bar{H}_i^E$ - разность парциальных энтальпий растворения i -компонента в твердом растворе и расплаве; $\Delta \bar{S}_i^E$ - разность избыточных парциальных энтропий i -компонента в твердом растворе и расплаве. Уравнение (3-9) обычно называют уравнением Термонда и Стразерса (Thurmond, Struthers, 1953).

Если твердая фаза и расплав представляют собой бинарные регулярные растворы, то интегральные и парциальные термодинамические функции смешения описываются следующими уравнениями:

$$\Delta H_{c.m} = x_1 x_2 Q; \quad \bar{H}_i = (1 - x_i)^2 Q; \quad i = 1, 2$$

$$\Delta S_{c.m} = \Delta S_{ид} = -kN(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$\bar{S}_i = -kN \ln x_i; \quad i = 1, 2$$

При этих условиях уравнение Термонда и Стразерса (3-9) принимает вид

$$\ln K_i = \frac{\Delta H_{n.l}}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{n.l}} \right) - \frac{Q^S(1 - x_i^S)^2 - Q^l(1 - x_i^l)^2}{kNT}, \quad (3-11)$$

где x_i^S и x_i^l - содержания i - компонента в твердом осадке и расплаве; Q^S и Q^l - параметры взаимодействия в твердом и жидком растворах соответственно. В приближении бесконечного разбавления (микропримесь), когда x_i^S и $x_i^l \rightarrow 0$, уравнение (3-11) упрощается и становится

$$\ln K_i = \frac{\Delta H_{n.l}}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{n.l}} \right) - \frac{\Delta Q}{kNT}, \quad (3-12)$$

где $\Delta Q = Q^S - Q^l$. Однако в реальном случае к конфигурационной энтропии смешения прибавляется некоторый колебательный вклад S_θ , так что

$$\bar{S}_i = -kN \ln x_i + \bar{S}_\theta.$$

С этим уточнением уравнение (3-9) принимает следующую окончательную форму

$$\ln K_i = \frac{\Delta H_{n.l}}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{n.l}} \right) - \frac{\Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_\theta}{kNT}. \quad (3-13)$$

Таким образом, для вычисления коэффициента распределения необходимо знать изменение энергии при вхождении примеси в твердую и жидкую фазы, а также изменение колебательной энтропии, по крайней мере при внедрении примесного иона в кристалл, поскольку есть основания полагать, что колебательная добавка в энтропию расплава относительно мала.

3.2. Корреляция между параметрами смешения в твердых растворах и расплавах

Энтальпия смешения в зависимости от состава для многих изоморфных смесей может быть оценена по одному из уравнений предыдущей главы: (2-44), (2-52), (2-53), (2-55). Менее определенно

положение с оценкой энтальпии смешения компонентов в расплавах. Существует несколько теоретических моделей, позволяющих приблизительно передать основные энергетические эффекты при образовании расплавленных солевых смесей (Lumsden, 1966; Срывалин и др., 1966; Forland, 1961; Форланд, 1966). Отсутствие общей теории приводит, однако, к тому, что часто используются полуэмпирические выражения для энтальпии смешения изовалентных солевых расплавов типа приближения Форланда:

$$\Delta H_{см}^I = -x_1 x_2 Q^I = -x_1 x_2 b [\Delta R / (R_1 + R_2)]^2, \quad (3-14)$$

где эмпирический параметр b зависит от типа солей и составляет (в кДж/моль) 580 для нитратов¹ (Kleppa, Hersch, 1961), 1600 для галогенидов щелочных металлов, 2500 для хлоридов и 3350 для оксидов двухвалентных металлов (Срывалин и др., 1966).

Уравнение (3-14) удобно сопоставить с уравнением (2-44) в форме $\Delta H_{см} = x_1 x_2 a (\Delta R / R)^2$, если воспользоваться приближенным соотношением $R \approx (R_1 + R_2) / 2$. Тогда получим вместо (3-14):

$$\Delta H_{см}^I = -x_1 x_2 d (\Delta R / R)^2, \quad (3-15)$$

где $d \approx b/4$.

Сравнение многочисленных экспериментальных данных по расплавам и твердым растворам щелочных галогенидов на рис.3.1 показывает, что действительно существует приближенная линейная антикорреляция между энтальпиями смешения в жидком и твердом состояниях:

$$\Delta H_{см}^I \approx -0,2 \Delta H_{см}^S, \quad (3-16)$$

которая справедлива со средней точностью $\pm 20\%$. Таблица 3.1 показывает, что и для других групп соединений соотношение (3-16) приближенно выполняется. Таким образом, оно может быть использовано в дальнейшем при расчетах коэффициентов распределения.

В разделе 2.11 было указано на существование эмпирической линейной корреляции между энтальпией смешения и неконфигурационной (колебательной) энтропией твердого раствора. Имеются факты, которые позволяют сделать аналогичный вывод о наличии простой корреляции между энтальпией смешения и избыточной энтропией смешения ионных расплавов (Kravchuk, Urusov, 1978).

¹Если использовать для радиуса иона NO_3^- радиус описанной сферы 2,79 Å (вместо 2,19 Å, Lumsden, 1966), то множитель b (3-14), принимает значение около 1050 кДж/моль. Этот выбор радиуса NO_3^- подтверждается хорошим согласием теоретических (уравнение (2-52)) и экспериментальных (в скобках) параметров Q в системе $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$: $Q_1=8,0(5,6)$, $Q_2=9,2(8,6)$ кДж/моль (Schurman, Nedelcovic, 1970).

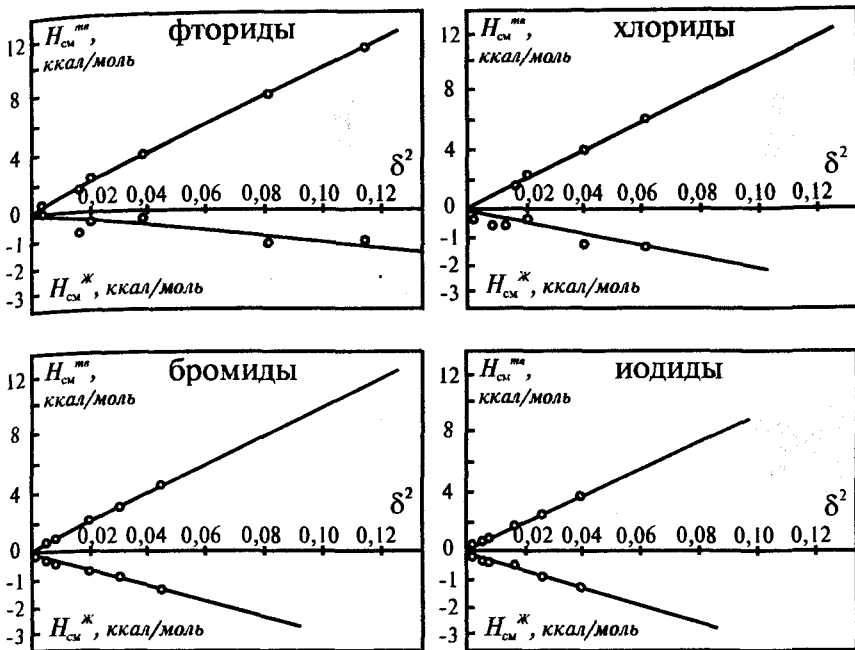


Рис.3.1. Антикорреляция энтальпий смешения для эквимольных составов ионных твердых растворов и расплавов

Таблица 3.1

Полуэмпирические параметры в уравнениях для теплот смешения твердых растворов (*a*) и расплавов (*d*)

Система	Примеры соединений	<i>a</i> , кДж/моль	<i>d</i> , кДж/моль	<i>d/a</i>
$A^I X^I - B^I X^I$	Щелочные галогениды	1630	330	0,20
$A^I X^I - B^I X^I$	Нитраты щелочных металлов	1500	250	0,17
$A^{II} X^I_2 - B^{II} X^I_2$	Галогениды щелочноземельных металлов (за исключением Mg)	4500	630	0,14
$A^{II} X^{II} - A^{II} X^{II}$	Оксиды	5000	840	0,17

На рис.3.2 показана линейная зависимость между энтальпиями и избыточными энтропиями смешения эквимольных составов ($x=0,5$) некоторых бинарных расплавов с общим анионом. Она выражается в простой форме, подобной (2-68), с тем же значением компенсационной температуры $t = 2800^\circ K$:

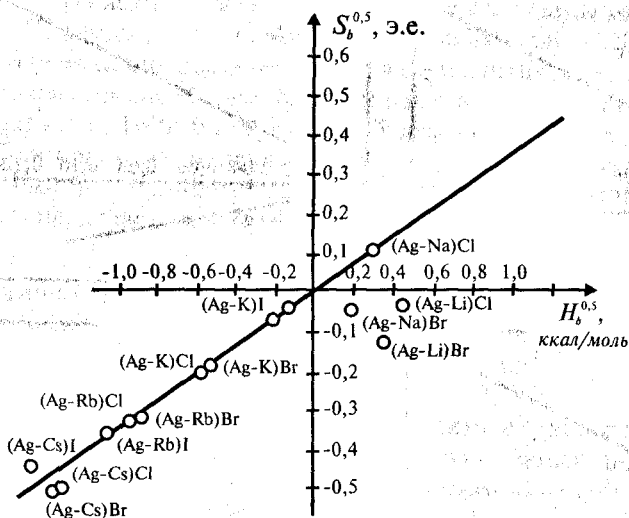


Рис. 3.2. Корреляция между энтальпией и избыточной энтропией смешения для ионных расплавов (состав 1:1)

Таблица 3.2

Энтальпии смешения эквимольных составов бинарных расплавов с общим катионом

Система	$\Delta H_{см}$, кДж	Система	$\Delta H_{см}$, кДж /моль
Li(NO ₃ -Cl)	0,21	Rb(NO ₃ -Br)	0,08
Na(NO ₃ -Cl)	0,42	Cs(NO ₃ -Cl)	0,17
Na(NO ₃ -Br)	0,38	Cs(NO ₃ -Br)	0,08
K(NO ₃ -Cl)	0,21	K(Br-Cl)	0,06
K(NO ₃ -Br)	0,13	Na(Br-Cl)	0,08
Rb(NO ₃ -Cl)	0,13	Li(Br-Cl)	0,05

$$\bar{S}_e^I = \Delta H_{см}^I / t = x_1 x_2 d \delta^2 / 2800, \quad (3-17)$$

где значение параметра d может быть заимствовано из таблицы 3.1 или получено из корреляции (3-16).

В отличие от этого, расплавы с общим катионом характеризуются лишь очень небольшими значениями энтальпий смешения, составляющими для расплавов хлоридов и бромидов щелочных металлов максимум (для $x = 0,5$) только 0,05-0,08 кДж, а для смешанных расплавов хлоридов (или бромидов) и нитратов только 0,4 кДж (табл. 3.2). Экспериментальных данных по избыточным энтропиям

смещения таких расплавов недостаточно, однако, допуская по аналогии с предыдущим возможность компенсационного эффекта типа (3-17), можно считать смещение анионов в таких расплавах с общим катионом весьма близким к идеальному.

3.3. Парциальные молярные величины, коэффициенты активности компонентов

В уравнении (2-50) параметр взаимодействия Q линейно зависит от состава

$$Q^S = x_1 Q_2 + x_2 Q_1 = a(x_1 \delta_2^2 + x_2 \delta_1^2).$$

Такая зависимость обычно хорошо оправдывается на опыте. В качестве примера на рис.3.3 показана зависимость $Q^S = \Delta H_{см} / x_1 x_2$ по калориметрическим данным для твердых растворов NaCl-NaBr (Fineman, Wallace, 1948). Можно видеть, что экспериментальные значения действительно лежат практически на прямой линии. Используя это представление, нетрудно найти парциальные молярные энтальпии смешения и коэффициенты активности компонентов:

$$\bar{H}_1 = kN \ln \gamma_1 = \Delta H_{см} + x_2 \frac{\partial \Delta H_{см}}{\partial x_1} = x_2^2 (a \delta_2^2 + 2x_1 \Delta Q), \quad (3-18)$$

$$\bar{H}_2 = kN \ln \gamma_2 = \Delta H_{см} + x_1 \frac{\partial \Delta H_{см}}{\partial x_2} = x_1^2 (a \delta_1^2 + 2x_2 \Delta Q),$$

где $\Delta Q = Q_2 - Q_1 = a(\delta_1^2 - \delta_2^2)$.

Уравнения (3-18) совершенно подобны по форме уравнениям двухпараметрической субрегулярной модели раствора (Thompson, 1967; Саксена, 1975):

$$G^{изб} = x_1 x_2 (x_1 W_2 + x_1 W_2),$$

$$kN \ln \gamma_1 = x_2^2 (W_1 + 2x_1 \Delta W),$$

$$kN \ln \gamma_2 = x_1^2 (W_2 + 2x_2 \Delta W),$$

при следующих значениях параметров смешения: $W_1 = a \delta_2^2$; $W_2 = a \delta_1^2$; $\Delta W = W_2 - W_1$.

Если пренебречь разностью параметров взаимодействия ΔQ (или ΔW), то вместо (3-18) получим

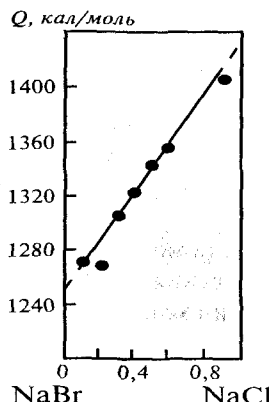


Рис. 3.3. Линейная зависимость параметра взаимодействия от состава для твердого раствора NaCl-NaBr

$$\bar{H}_1 = x_2^2 a \delta_2^2 \text{ и } \bar{H}_2 = x_1^2 a \delta_1^2, \quad (3-19)$$

которые не отличаются от так называемых уравнений Портера (Саксена, 1975) для симметричного регулярного раствора

$$kNT \ln \gamma_1 = x_2^2 Q; \quad kNT \ln \gamma_2 = x_1^2 Q,$$

когда $Q_1 = Q_2 = Q$.

В случае бесконечного разбавления (малых концентраций примеси), т.е. при $x_2 \rightarrow 1, x_1 \rightarrow 0$

$$kNT \ln \gamma_1 = Q_1 = a \delta_2^2, \quad (3-20)$$

$$kNT \ln \gamma_2 = 0.$$

Парциальные молярные теплоты смешения и коэффициенты активности в расплаве могут быть аналогичным путем получены с помощью уравнений (3-18) - (3-20) и эмпирического соотношения (3-16).

С помощью корреляции (2-68) находим в результате дифференцирования типа (3-18) значения парциальных колебательных энтропий компонентов:

$$\bar{S}_{\sigma(1)} = x_2^2 Q_1 / t; \quad \bar{S}_{\sigma(2)} = x_1^2 Q_2 / t \quad (3-21)$$

и для бесконечно разбавленных растворов

$$\bar{S}_{\sigma(1)} = Q_1 / t; \quad \bar{S}_{\sigma(2)} = 0. \quad (3-22)$$

Если для бинарных расплавов также существует подобная линейная связь между энтальпией и избыточной энтропией смешения (см. рис.3.2 и уравнение (3-17), то уравнения типа (3-21) и (3-22) справедливы не только для твердой фазы, но и для расплава. Это, вероятно, следует принимать во внимание, во всяком случае, для расплавов с общим анионом.

3.4. Коэффициенты распределения примесей при кристаллизации расплавов

3.4.1. Приближение бесконечного разбавления

Учитывая все установленные выше простые эмпирические корреляции (между энтальпиями смешения и колебательными энтропиями в твердой и жидкой фазах), запишем уравнение Термонда и Стразерса (3-9) в следующем виде (для систем со смешанными катионами):

$$\ln K_i = \ln(K_0 / K_1) = \ln K_0 - \frac{1,2 \Delta H_{cM}^S}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{t} \right), \quad (3-23)$$

где $\ln K_0 = \frac{H_{na}}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{na}} \right)$ соответствует закону Рауля, т.е. идеальному поведению твердых и жидких смесей. Второй член, обозначенный $\ln K_1 = \frac{1,2\Delta H_c^S}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{t} \right)$, является ответственным за отклонения от идеальности в обеих фазах.

Привлекая кристаллохимическую модель для представления парциальной энтальпии растворения примеси (3-19), перепишем (3-23) в форме:

$$\ln K_i = \ln K_0 - \frac{1,2x^2 a \delta^2}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{t} \right). \quad (3-24)$$

Здесь $\delta = \Delta R/R$, где R - межатомное расстояние в кристалле - хозияне, мольная доля которого составляет $x=1-x_i$. Если, кроме того, i - примесь находится в расплаве в небольших количествах ($x_i < 1$, $x=1$), то вполне достаточным становится так называемое приближение бесконечного разбавления ($x_i \rightarrow 0$, $x \rightarrow 1$):

$$\ln K_i = \ln K_0 - \frac{1,2a\delta^2}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{t} \right). \quad (3-25)$$

Для щелочных галогенидов $a = 1,6 \cdot 10^6$ Дж/моль, $t = 2800$ К, поэтому из (3-25) получаем окончательно²

$$\ln K_i = \ln K_0 - 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ К } \delta^2 (T^{-1} - 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}). \quad (3-26)$$

Это уравнение было использовано для расчета K_i примесей во многих щелочногалогидных системах (таблица 3.3). Расчеты показывают весьма неплохое согласие с опытом, ошибка в большинстве случаев не превышает 10-30%. Во всяком случае, результаты расчетов по уравнению (3-26) согласуются с экспериментальными значениями лучше, чем расчеты Икеа и др. (Ikeya et al., 1968) и Гросса (Gross, 1970): K_i^a и K_i^b соответственно. В первой из этих работ использовались теоретические оценки энергий растворения Q изовалентных примесей в щелочных галогенидах (Douglas, 1966), а колебательная энтропия и неидеальность расплава не учитывались.

На рис.3.4 дается сопоставление теоретических и экспериментальных коэффициентов распределения примесей в щелочных галогенидах, представленных как функция $(\Delta R/R_i)$. Можно видеть, что теория в основном правильно передает характер зависимости K_i от относительных геометрических различий кристаллов - матрицы и примеси. При сравнении опыта и теории следует иметь в виду, что теоретическая (сплошная) кривая отвечает только члену $\ln K_1$ в

²универсальная газовая постоянная $R = kN = 8,3144$ Дж/моль.К.

Таблица 3.3

Сравнение теоретических и экспериментальных значений K_i извалентных катионов примесей в щелочных галогенидах

Кристалл	Примесь	K_i , эксп.	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	K_i , (3-26)	K_i^a	K_i^b
LiCl	Na ⁺	0,29±0,04	1073	28,0	0,28		
	K ⁺	0,010±0,005	1043	26,5	1·10 ⁻⁴		
	Rb ⁺	0,001±0,0005	995	23,7	1·10 ⁻⁶		
	Cs ⁺	~1·10 ⁻⁴	915	22,0	1·10 ⁻⁷		
NaCl	Li ⁺	0,19±0,01	883	19,9	0,20	0,15	0,09
	K ⁺	0,19±0,01	1043	26,5	0,14	0,05	0,04
	Rb ⁺	0,036±0,006	995	23,7	0,02	0,0017	0,00
	Cs ⁺	0,009	915	22,0	0,0006		
NaBr	Li ⁺	0,07	823	17,6	0,24	0,26	0,14
	K ⁺	0,03	1007	25,5	0,20	0,069	0,06
	Rb ⁺	0,01	965	23,3	0,04	0,0034	0,00
NaI	Li ⁺	0,45	742	14,6	0,25		0,18
	K ⁺	0,39	954	24,0	0,23		0,10
	Rb ⁺	0,16	920	22,0	0,05		0,00
KF	Li ⁺	0,007±0,001	1121	27,1	0,0005		
	Na ⁺	0,20±0,03	1268	33,6	0,15		
	Rb ⁺	0,56±0,01	1068	25,7	0,59		
	Cs ⁺	0,12±0,01	995	10,3	0,13		
KCl	Li ⁺	0,019±0,002	883	19,9	0,005		0,00
	Na ⁺	0,31	1073	28,0	0,24	0,15	0,11
	Rb ⁺	0,70±0,01	995	23,7	0,65	0,55	0,51
	Cs ⁺	0,21±0,01	915	11,0	0,11		
KBr	Li ⁺	0,023±0,002	823	17,6	0,01	0,0028	0,00
	Na ⁺	0,35±0,01	1020	26,1	0,27	0,19	0,13
	Rb ⁺	0,75±0,01	965	23,7	0,71	0,48	0,54
	Cs ⁺	0,23±0,01	909	11,0	0,17		
KI	Li ⁺	0,036±0,003	742	14,6	0,02		
	Na ⁺	0,39±0,02	933	23,6	0,28		0,16
	Rb ⁺	0,76±0,02	920	22,0	0,70		0,56
	Cs ⁺	0,31±0,01	907	27,6	0,12		
RbCl	Li ⁺	0	883	19,9	0,0004		0,00
	Na ⁺	0,09	1073	28,0	0,06		0,02
	K ⁺	0,98	1043	26,6	0,87		0,77
	Cs ⁺	0,7	915	22,0	0,64		
RbBr	Li ⁺	0	823	17,6	0,001		
	K ⁺	0,96	1007	25,5	0,92		
RbI	Li ⁺	0	742	14,6	0,002		
	Na ⁺	0,21	933	23,6	0,09		0,03
	K ⁺	0,97	954	24,0	0,88		
CsCl	Na ⁺	0,03	1073	28,0	0,002		
	K ⁺	0,5	1043	26,5	0,25		
	Rb ⁺	0,8	995	23,7	0,66		

a - Ikeya et al., 1968; б - Gross, 1970.

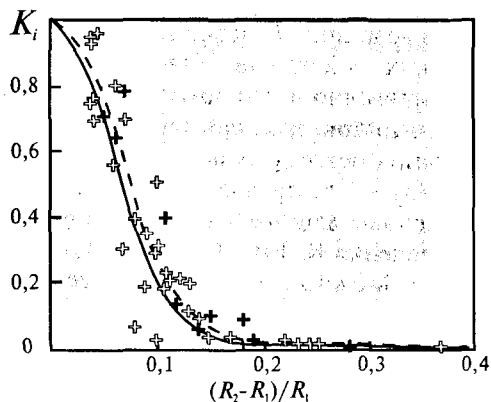


Рис. 3.4. Экспериментальные (крестики) и теоретические (кривые) коэффициенты распределения изовалентных примесей в щелочных галогенидах как функция размерного параметра

уравнении (3-23), т.е. не учитывает эффект идеального распределения $\ln K_0$. Отсюда можно сделать вывод, что отклонения от идеальности в большинстве случаев составляют основную долю в величине коэффициента распределения.

Если речь идет о распределении различных примесей в одной и той же кристаллической матрице, то удобно графическое представление K_i в виде функции от $\Delta R = \Delta r$, как показано на рис.3.5 на примере NaCl с различными катионными примесями, как большего, так и меньшего размера, чем Na^+ . Из рис.3.5 стано-

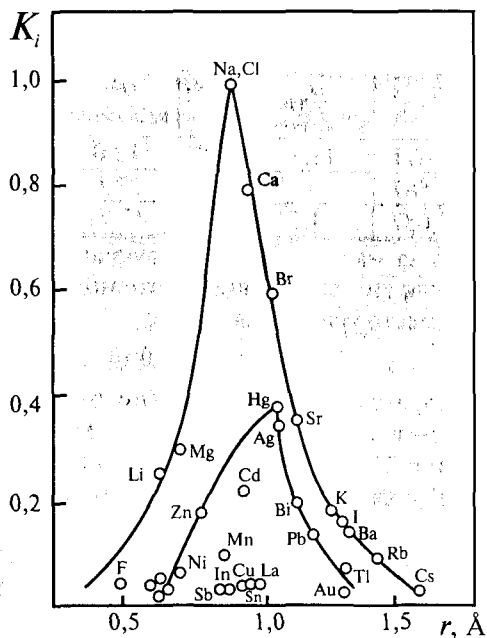


Рис. 3.5. Коэффициенты распределения изо- и гетеровалентных примесей в NaCl в зависимости от радиуса иона (размеры Na^+ и Cl^- совмещены для удобства представления данных для катионов и анионов)

вится очевидным, что величина K_i четко контролируются различием кристаллохимических свойств кристаллов - матрицы и примеси.

Уравнение (3-29) пригодно и для других соединений щелочных металлов, например, нитратов. Экспериментально измерены коэффициенты распределения некоторых одновалентных примесей при кристаллизации NaNO_3 из расплавов (Nagasawa, 1966). В таблице 3.4 мы приводим исходные данные и сравнение рассчитанных коэффициентов распределения K, Rb и Cs в NaNO_3 с их экспериментальными значениями. Можно отметить хорошее совпадение теории с экспериментом, особенно если учесть, что экспериментальные измерения эффективных коэффициентов распределения дают обычно верхние пределы для равновесных коэффициентов распределения. Заметим также, что K_i , рассчитанные в работе (Nagasawa, 1966) на основе теории упругого искажения решетки вокруг примеси в NaNO_3 , отличались от измеренных на несколько порядков.

Таблица 3.4

Коэффициенты распределения некоторых примесей при кристаллизации NaNO_3 ($T_{пл} = 579 \text{ K}$)

Примесь	$T_{пл}, \text{K}$	$\Delta H_{пл},$ кДж/моль	$\Delta R/R_1$	$Q_i^S,$ кДж/моль	$Q_i^L,$ кДж/моль	\bar{S}_σ	$K_i,$ расчет	$K_i,$ эксп.
K	611	11,7	0,081	10,0	-2,1	0,8	0,15	0,25
Rb	587	-	0,124	23,0	-4,6	2,0	0,009	0,025
Cs	687	14,2	0,178	47,71	-9,6	4,1	$9,3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$

Из-за малости соответствующих эффектов смешения в жидкой фазе для систем с общим катионом можно ими пренебречь и записать вместо уравнения (3-26):

$$\ln K_i = \ln K_0 - 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \delta^2 (T^{-1} - 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1})$$

Результаты вычислений по этому уравнению сравниваются с опытом и теоретическими расчетами Икеа и др. (Ikeya et al., 1968) в таблице 3.5; пунктирная линия на рис. 3.4 отвечает второму члену этого уравнения. Можно отметить хорошее совпадение опыта и теории, хотя экспериментальные значения K_i систематически несколько выше теоретических. Это понятно, если учесть, что: а) теоретические расчеты сделаны в приближении бесконечного разбавления, а эксперименты проводятся с заметным содержанием примеси в расплаве, до 2 - 5 мол.%; б) опыты ведут с конечной скоростью кристаллизации, тогда как равновесные значения K_i должны быть отнесены к бесконечно малой скорости роста кристалла. Таким образом, экспериментальные оценки K_i оказываются верхними пределами правильных значений. Корректный учет обоих указанных факторов привел бы к сближению опыта и теории.

Таблица 3.5

Экспериментальные и теоретические коэффициенты распределения примеси в системах с общим катионом

Кристалл	Примесь	K_i , эксп.	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж	$K_{выч}$	K_1^*
$T_{пл}=1073^\circ\text{K}$	F ⁻	0,08±0,01	1268	33,6	0,04	0,0
	Br ⁻	0,645±0,005	1020	26,1	0,58	0,41
	I ⁻	0,061±0,006	933	23,6	0,06	0,00
$T_{пл}=1043^\circ\text{K}$	F ⁻	0,10±0,01	1130	28,2	0,07	0,01
	Br ⁻	0,71±0,01	1007	25,5	0,68	0,51
	I ⁻	0,14±0,01	954	24,0	0,13	0,02
$T_{пл}=1007^\circ\text{K}$	Cl ⁻	0,85±0,02	1043	26,5	0,78	0,67
	I ⁻	0,52±0,02	954	24,0	0,46	0,27
$T_{пл}=954^\circ\text{K}$	Cl ⁻	0,39±0,02	1043	26,5	0,26	0,07
	Br ⁻	0,79±0,01	1007	25,5	0,66	0,40

* Ikeya et al., 1968

Во всяком случае, можно констатировать, что вычисления в рамках приближения (Ikeya et al., 1968), в котором не учитываются не только эффекты смешения в расплаве, но и колебательная энтропия, дают существенно более низкие значения K_i . Особенно велики расхождения малых величин $K_i < 0,3$, когда учет вклада колебательной энтропии становится необходимым.

Урусов и др. (1980) изучили путем выращивания из расплава методом направленной кристаллизации с применением радиоактивных изотопов равновесные коэффициенты распределения Ca^{2+} в SrF_2 и BaF_2 , Sr^{2+} в CaF_2 и BaF_2 , Ba^{2+} в SrF_2 и CaF_2 , а также Ca^{2+} и Eu^{2+} в $\text{Sr}_{0,34}\text{Ba}_{0,66}\text{F}_2$ и Ba^{2+} и Eu^{2+} в $\text{Ca}_{0,59}\text{Sr}_{0,41}\text{F}_2$. Составы смешанных матриц были выбраны так, чтобы они соответствовали минимумам на кривых плавкости диаграмм состояния этих систем, т.е. коэффициент распределения обоих главных компонентов такой матрицы был равен 1. Обработка результатов экспериментальных измерений (таблица 3.6) показала линейную зависимость избыточ-

Таблица 3.6

Экспериментальные равновесные коэффициенты распределения Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , и Eu^{2+} в матрицах типа флюорита

Примесь	Матрица				
	CaF_2	SrF_2	BaF_2	$\text{Ca}_{0,59}\text{Sr}_{0,41}\text{F}_2$	$\text{Sr}_{0,34}\text{Ba}_{0,66}\text{F}_2$
CaF_2	-	0,67±0,07	0,38±0,07	-	0,50±0,03
SrF_2	0,79±0,06	-	0,76±0,09	-	-
BaF_2	0,15±0,06	0,63±0,02	-	0,58±0,09	-
EuF_2	0,79±0,07	0,99±0,07	0,93±0,09	0,85±0,08	0,97±0,05

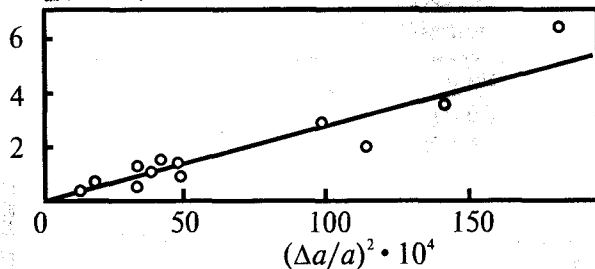
$\Delta G_{см}, \text{ ккал/моль}$ 

Рис. 3.6. Зависимость величин избыточных парциальных свободных энергий перехода примесей из расплава в твердый раствор от квадрата размерного параметра для некоторых флюоритоподобных систем

ной энергии Гиббса $\Delta G_{см}$ от квадрата размерного параметра $(\Delta a/a)^2$, где a - параметр ячейки матрицы (рис. 3.6). Здесь $\Delta G_{см}$ имеет следующее значение:

$$\Delta G_{см}^{уб} = kNT \ln K_1 = kNT(\ln K_0 - \ln K_i). \quad (3-27)$$

Аппроксимируя прямую линию на рис.3.6 с помощью МНК, получим:

$$\ln K_i = \ln K_0 - 1,35(\pm 0,15) \cdot 10^5 \text{ K} \cdot \delta^2 T^{-1}. \quad (3-28)$$

Несколько позже Урусов и др. (1982) провели анализ коэффициентов распределения примесей редких земель в NdF_3 , полученных экспериментально методом направленной кристаллизации в работе Григораши и Карелина (1981), см. таблицу 3.7.

Таблица 3.7

Экспериментальные и теоретические коэффициенты распределения в системах $\text{NdF}_3 - \text{Ln}^{3+}$

Система	$(\frac{\Delta R}{R_2})^2 \cdot 10^3$	K_0	$K_{эксп}$	$K_{выч}$ Уравнение (3-29)	$K_{выч}$ Уравнение (3-31)
$\text{NdF}_3 - \text{La}^{3+}$	0,99	1,3	$1,44 \pm 0,07$	1,65	1,66
$\text{NdF}_3 - \text{Ce}^{3+}$	0,56	1,18	$1,45 \pm 0,09$	1,37	1,40
$\text{NdF}_3 - \text{Pr}^{3+}$	0,14	1,08	$1,11 \pm 0,02$	1,12	1,12
$\text{NdF}_3 - \text{Gd}^{3+}$	0,39	0,69	$0,55 \pm 0,03$	0,62	0,61
$\text{NdF}_3 - \text{Tb}^{3+}$	0,99	0,54	$0,48 \pm 0,07$	0,53	0,41
$\text{NdF}_3 - \text{Dy}^{3+}$	1,25	0,53	$0,45 \pm 0,06$	0,38	0,38
$\text{NdF}_3 - \text{Ho}^{3+}$	1,55	0,51	$0,35 \pm 0,09$	0,34	0,32
$\text{NdF}_3 - \text{Er}^{3+}$	1,87	0,71	$0,44 \pm 0,06$	0,44	0,41
$\text{NdF}_3 - \text{Tm}^{3+}$	2,23	0,73	$0,39 \pm 0,05$	0,40	0,37
$\text{NdF}_3 - \text{Lu}^{3+}$	3,49	0,75	$0,24 \pm 0,08$	0,30	0,26

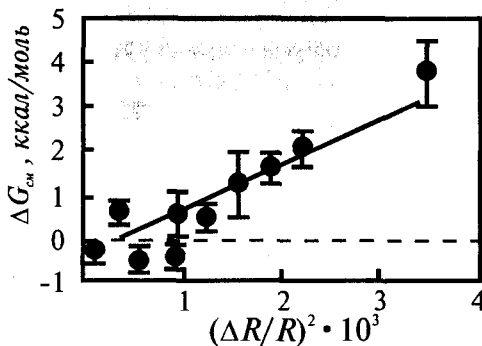


Рис. 3.7. Избыточная свободная энергия смешения в твердых растворах фторидов редкоземельных элементов в зависимости от квадрата размерного параметра

Линейная зависимость $\Delta G_{см}$ от квадрата размерного параметра $(\Delta R/R)^2$ обнаруживается и в этом случае (рис.3.7), приводя к следующему эмпирическому выражению для $\ln K_i$:

$$\ln K_i = \ln K_0 - 4,3(\pm 0,7) \cdot 10^5 \text{ К} \cdot T^{-1} (\Delta R/R)^2. \quad (3-29)$$

Путем анализа областей взаимной смесимости на фазовых диаграммах бинарных фторидных систем в работе Урусова и др. (1982) была найдена следующая зависимость эмпирического параметра c уравнения (2-52) от заряда катиона z :

$$c(\text{кДж/моль}) = 160 - 30z.$$

С учетом этой зависимости можно записать следующие теоретические эквиваленты уравнений (3-28) и (3-29) соответственно: для систем $\text{MF}_2: \text{M}^{2+}$

$$\ln K_i = \ln K_0 - 5,8 \cdot 10^5 \text{ К} \left(\frac{1,2}{T} - \frac{1}{t} \right) (\Delta a/a)^2, \quad (3-30)$$

для систем $\text{MF}_3: \text{M}^{3+}$

$$\ln K_i = \ln K_0 - 9,1 \cdot 10^5 \text{ К} \left(\frac{1,2}{T} - \frac{1}{t} \right) (\Delta R/R)^2. \quad (3-31)$$

Попарное сопоставление уравнений (3-28) и (3-30) и (3-29) и (3-31) приводит к выводу, что они согласуются друг с другом при следующих средних значениях компенсационной температуры t : $t \approx 1800 \text{ К}$ и $t \approx 2300 \text{ К}$ соответственно. Эти значения несколько ниже компенсационной температуры $t = 2800 \text{ К}$, найденной ранее (раздел 11 главы 2), однако согласие можно считать удовлетворительным, если учесть, что интервал неопределенности во всех этих оценках t не меньше $\pm 500 \text{ К}$.

Таблица 3.8

Оценка коэффициентов распределения Cr, Fe^{III}, Ga и Sc в Al₂O₃ ($T_{пл}$ = 2303 К)

Примесь	$T_{пл}$, К	$\Delta R/R_1$	Q_i^S , кДж/моль	Q_i^L , кДж/моль	\bar{S}_g э.е.	K_i , расчет	K_i , эксп.
Cr	2538	0,042	66,5	-13,4	5,7	0,30	0,4
Fe ^{III}	-	0,063	149,4	-29,7	12,7	0,05	0,01
Ga	2013	0,048	86,2	-17,2	7,4	0,18	0,05
Sc	2750	0,106	422,6	-84,5	36,0	0,0002	0,005

Из-за высоких температур плавления многих простых оксидов имеется только очень ограниченное количество экспериментальных данных о коэффициентах распределения примесей в процессах их кристаллизации. Так, из результатов изучения корунда Al₂O₃ и рутила TiO₂ методом зонной плавки могут быть найдены очень грубые предварительные значения K_i многих изо- и гетеровалентных примесей. В таблице 3.8 приведены некоторые оценки верхних пределов коэффициентов распределения Cr, Fe^{III}, Ga, Sc в Al₂O₃. Из-за отсутствия данных по теплотам или температурам плавления чистых компонентов (Fe₂O₃ разлагается до плавления) первый эффект в уравнении (3-23) нельзя точно учесть. Однако ясно из сравнения $T_{пл}$ примесных оксидов с $T_{пл}$ корунда, что его включение понизит K_i для Fe, Ga и повысит для Cr и Sc, что согласуется с соотношением теоретических и эмпирических оценок. Для Fe, кроме того, понижение K_i в эксперименте может быть вызвано его частичным восстановлением при высоких температурах.

Наибольшее число данных по коэффициентам распределения в силикатных системах получено сейчас геохимиками при анализе содержаний отдельных элементов в фенокристаллах и основной массе (стекле) эффузивных горных пород, а также при экспериментальных исследованиях поведения элементов в модельных расплавах. В табл. 3.9-3.12 приводится сравнение некоторых экспериментальных данных с расчетами K_i по уравнению (3-23) в предположении простого двухкомпонентного состава расплава.

Наибольшая неопределенность в вычислениях размерного параметра $\Delta r/R_1$ (R_1 - межатомное расстояние в кристалле-хозяине) связана с трудностью оценки эффективных размеров комплексных кремнекислородных или алюмокремнекислородных анионов. Эффективные геометрические размеры орто-[SiO₄]⁴⁻, метасиликатного [SiO₃]²⁻ и [Si₂O₆]⁴⁻-анионов были оценены ранее (Урусов, 1972). Размеры полевошпатовых анионов [Al₂Si₂O₈]²⁻ и [AlSi₃O₈]⁻ были рассчитаны путем решения обратной задачи энергетической гео-

Таблица 3.9

Коэффициенты распределения некоторых двухвалентных металлов между кристаллами оливина $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ и расплавом

Примесь	$T_{пл}$, К	$DH_{пл}$, кДж/моль	DR/R_1	$Q_{р}^S$, кДж/моль	$-Q_{р}^L$, кДж/моль	\bar{S}_o , э.е.	K_p , расчет	K_p , эксп.
Ca	2403	-	0,077	89,95	18,0	7,7	0,1	0,01-0,3
			0,065	63,59	14,2	5,5	0,4	
Mn	1618	109,20	0,036	19,24	3,8	1,6	0,1	0,4-2,2
			0,025	9,20	1,7	0,8	1,4	
Co	-	-	0,01	1,67	0,4	0,15	0,9	1,1-1,8
			0,00	0,0	-	0,0	1,0	
Fe	1473	105,43	0,012	2,00	0,4	0,17	0,08	0,7-1,2
Mg	2163	122,59	0,011	1,79	0,4	0,15	19,9	11,7-19,7

Примечание: 1) Верхняя строчка относится к растворению примеси в форстерите Mg_2SiO_4 , нижняя - в фаялите Fe_2SiO_4 . 2) Радиус иона $[SiO_4]^{4-}$ - в расчетах DR/R_1 , был принят 2.84Å, а радиусы ионов металлов - из (Shannon, Prewitt, 1969).

Таблица 3.10

Коэффициенты распределения некоторых двухвалентных металлов между кристаллами ортопироксена $MgSiO_3-FeSiO_3$ и расплавом

Примесь	$T_{пл}$, К	$DH_{пл}$, кДж/моль	DR/R_1	$Q_{р}^S$, кДж/моль	$-Q_{р}^L$, кДж/моль	\bar{S}_o , э.е.	K_p , расчет	K_p , эксп.
Ca	1817	46,86	0,077	35,56	18,0	3,0	0,3	0,4-1,0
			0,065	25,94	5,0	2,2	0,5	
Sr	1851	47,69*	0,135	110,45	22,2	9,4	0,02	0,01
			0,123	90,79	18,0	7,8	0,03	-0,05
Ba	1877	48,53*	0,180	194,13	38,9	16,6	0,0008	0,002
			0,166	167,36	33,5	14,3	0,001	-0,003
Mn	1564	40,16	0,036	7,53	1,5	0,7	0,3	0,5-2,4
			0,025	3,76	0,8	0,3	1,13	
Fe	1413	36,40	0,012	0,79	0,15	0,07	0,5	0,4-4,1
Mg	1798	61,5	0,011	0,71	0,15	0,06	2,9	1,4-

Примечание: 1) Верхняя строчка относится к растворению примеси в энстатите $MgSiO_3$, нижняя - в ферросилите $FeSiO_3$. 2) Радиус иона $[SiO_3]^{2-}$ был принят равным 2.84Å. 3) Теплоты плавления, помеченные звездочками, получены из линейной корреляции $T_{пл}$ и $DH_{пл}$ с использованием значения $DH_{пл}(MnSiO_3)$.

Таблица 3.11

Коэффициенты распределения некоторых одно- и двухвалентных металлов между кристаллами диопсида и расплавом ($T_{пл}(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)=1664 \text{ K}$)

Примесь	$\Delta R/R_1$	Q_i^S , кДж/моль	$-Q_i^I$, кДж/моль	\bar{S}_e , э.е.	K_i , расчет	K_i , эксп.
Sr	0,021	9,20	1,7	0,8	0,6	0,1-0,4
Ba	0,049	48,12	9,6	4,1	0,1	0,05-0,1
Mn	0,015	4,18	0,8	0,4	0,8	0,8-1,3
Co	0,012	0,13	0,03	0,01	1,0	1,12

Примечание: 1) Радиус иона $[\text{Si}_2\text{O}_6]^-$ был принят равным 5,0 Å. 2) Размерные параметры и теплоты растворения были рассчитаны в предположении о замещении стронцием, барием и марганцем в авгите позиции Ca к.ч.=8, а кобальтом - позиции Mg(Fe), к.ч.=6.

Таблица 3.12

Коэффициенты распределения некоторых одно- и двухвалентных металлов между кристаллами плагиоклаза и расплавом ($T_{пл}(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8) = 1826 \text{ K}$, $T_{пл}(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8) = 1391 \text{ K}$)

Примесь	$T_{пл}$, K	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$\Delta r/R_1$	Q_i^S , кДж/моль	$-Q_i^I$, кДж/моль	\bar{S}_e , э.е.	K_i , расч.	K_i , эксп.
Sr	1900	123	0,028	6,69	1,3	0,57	1,10	1,2 1,4-4,4 0,2
Ba	1973	123	0,064	35,56	7,1	3,00	0,52	0,3-1,3
Mn	-	-	0,040	13,81	2,8	1,20	0,58	0,05
Li	-	-	0,093	20,92	4,2	1,8	0,28	0,27-0,66
K	1423	-	0,114	32,64	6,7	2,8	0,14	0,08-0,23
Rb	-	-	0,155	58,58	11,7	5,0	0,03	0,02-0,04

Примечание: 1) Все размерные параметры рассчитывались для координационного числа катионов 8; $r[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}=3,58\text{Å}$, $r[\text{AlSi}_3\text{O}_8]=1,87\text{Å}$; 2) Для двухвалентных примесей кристаллом-хозяином является анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, а для одновалентных - альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$; 3) Теплоты плавления $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ предполагаются близкими к $\Delta H_{пл}(\text{анортит})=123 \text{ кДж/моль}$.

рии: из экспериментальных пределов смесимости при 1300°C в системе $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Vambauer et al, 1974) и из термохимических определений теплоты смешения в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ (Waldbaum, 1968) соответственно.

Значения радиусов анионов приведены в примечаниях к соответствующим таблицам. В примечаниях приведены также и некоторые другие подробности расчетов.

Для сравнения с результатами расчетов K_i были привлечены геохимические определения коэффициентов распределения изовалентных примесей в породообразующих минералах эффузивных пород, а также некоторые экспериментальные данные. С целью приблизить упрощенную модель псевдобинарной системы, используемую в расчетах, к реальным условиям кристаллизации магмы для сравнения с результатами расчетов проводился некоторый отбор экспериментальных данных. Так, предполагалось, что бинарные ортосиликатные системы (оливин с примесями) довольно хорошо моделируют кристаллизацию исходной перидотитовой (или пироксенитовой) магмы, метасиликатные (ортопироксены и авгит) - базальтовой магмы, а алюмосиликатные (плагноклазы) - кислой магмы (дациты и трахиты). В этих случаях средний атомный вес выпадающих кристаллов не очень значительно отличается от среднего атомного веса магматической жидкости. Поэтому сравнение теоретических $K_i = x^S_i/x^l_i$, где x - мольные доли, с экспериментальными $D_i = c^S_i/c^l_i$, где c - весовые доли, вполне допустимо.

Действительно, сопоставление теории и опыта показывает в общем хорошее согласие, учитывая несовершенство теоретической модели и большие ошибки экспериментальных данных. Отдельные случаи расхождения относятся к марганцу, например, в плагноклазах (табл. 3.12), для которых расчет дает сильно завышенное значение K_i . Это расхождение легко объяснимо, так как неучтенный в вычислениях первый член уравнения (3-23) должен уменьшить величину K_{Mn} из-за очевидно меньшей (но неизвестной) температуры плавления гипотетического чистого Mn-компонента. Кроме того, экспериментальные данные в этом случае относятся не к кислой магме, а к щелочному оливиновому базальту, в котором основным поглотителем марганца является не плагноклаз, а темноцветные минералы (оливин и пироксены, см. табл.3.9-3.11). Снижение K_{Mn} следует ожидать в промежуточных плагноклазах по сравнению с анортитом, что также не учитывалось в теоретической модели. Слишком большое значение K_{Ca} , рассчитанное для оливинов, легко объяснимо неизоструктурностью Ca_2SiO_4 и Mg_2SiO_4 , которая не учитывалась на этом этапе.

Вообще влияние состава кристаллической матрицы на K_i очень существенно, как можно убедиться на примере оливинов и ортопироксенов (табл.3.9-3.11). Так, при переходе от чисто магниевых к чисто железистым разностям этих минералов K_i изменяются в несколько раз, а для Mn в оливинах - даже на порядок. Такой же или больший диапазон изменения K_i обычно устанавливается и в геохимических наблюдениях. Конечно, природные минералы

сложнее по составу, они обычно содержат различные третьи компоненты, влияние которых на K_i еще предстоит учесть в будущих исследованиях.

Тот факт, что диапазон геохимических оценок K_i обычно значительно шире, чем найденный из приведенных здесь расчетов, является следствием влияния на K_i не только состава кристаллической матрицы, но и состава расплава, а также температуры кристаллизации. Эти и другие эффекты мы рассмотрим ниже. В стороне от нашего рассмотрения останутся вопросы кинетики процессов кристаллизации, которые в значительной степени усложняют и ограничивают применимость подхода, основанного на постулате о достижении равновесия между кристаллами и расплавом в каждый данный момент времени.

3.4.2. Зависимость коэффициента распределения от содержания примеси

Если содержание примеси в расплаве и кристаллах не слишком мало (например, если оно составляет целые проценты), то следует отказаться от приближения бесконечного разбавления и записать более общее выражение для коэффициента распределения, используя уравнения (3-19) и (3-21):

$$\ln K_i = \frac{\Delta H_{n,l}}{kN} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{n,l}} \right) - \frac{(1-x_i^S)^2 (Q_i^S - 2x_1^S \Delta Q^S)}{kNT} + \frac{(1-x_i^L)^2 (Q_i^L - 2x_1^L \Delta Q^L)}{kNT} + (1-x_i^L)^2 \frac{Q_i^S}{kNl}, \quad (3-32)$$

где x_1^S и x_1^L - содержание основного компонента в кристаллах и расплаве соответственно. Из уравнения (3-32) следует, что K_i в общем случае зависит от содержания примесного компонента в твердой (x_i^S) и жидкой (x_i^L) фазах. Эта зависимость проявляется для всех членов выражения (3-32), поскольку температура кристаллизации T также изменяется с содержанием примеси. При очень большом содержании i -компонента, т.е. в той области системы, где он превращается в основной компонент, $x_i \rightarrow 1$, $T \rightarrow T_{пл}$ и, следовательно, все вклады в (3-32) стремятся к 0, а $K_i \rightarrow 1$.

Однако монотонное изменение K_i с изменением содержания примеси следует ожидать только для систем, которые характеризуются диаграммами плавкости I типа (по Розебому). Если в этом случае при небольшом содержании примеси $K_i > 1$, то при увеличении x_i он постепенно уменьшается до 1, а если $K_i < 1$, то он посте-

ленно увеличивается до 1. Последний случай изучен, например, для системы NaCl-NaBr (Киргинцев и др., 1977), в которой K_{Br} увеличивается от 0,6 при бесконечном разбавлении до 0,7 при $x^i = 0,5$ (мольная доля NaBr в расплаве). Уменьшение K_{Sr} в плагиоклазе от 2,88 до ~ 1 при росте содержания Sr в расплаве от 0,3 до 23 вес% зафиксировано экспериментально в работе (Drake, Weill, 1975). Оба приведенных выше примера относятся к сравнительно простому поведению K_i , когда $\Delta H_{см}^s$ и $\Delta H_{см}^l$ малы, а на кривых ликвидуса и солидуса нет сингулярных точек.

Если $\Delta H_{см}^s$ и $\Delta H_{см}^l$ велики по абсолютным значениям, то диаграммы плавкости постепенно переходят к эвтектическим отношениям, а K_i сильно отличаются от 1 в широком ряду концентраций. В таком случае предсказать поведение K_i в зависимости от x_i становится трудной задачей, требующей детального знания диаграммы плавкости и энергетических особенностей смешения в расплаве.

В этой связи важно подчеркнуть, что для микрокомпонента, содержание которого не превышает одного или нескольких процентов, следует ожидать лишь слабой зависимости K_i от его концентрации. Этот теоретический вывод (Рябчиков, 1965), подтверждается многочисленными экспериментальными данными (McIntire, 1963; Drake, Weill, 1975). Так, K_{Ba} в плагиоклазе практически не изменяется при росте содержания Ba в расплаве почти в 10 раз, от 0,6 до 5%, а K_{Sm} и K_{Sr} лишь слабо уменьшаются при возрастании концентрации Sm и Sr в расплаве более чем на порядок от 0,5 до 7 вес.%. Экспериментально найдено также (Leeman, 1973), что закон Генри соблюдается при распределении Ni и Co между оливином и расплавом вплоть до концентраций NiO и CoO в расплаве 20 и 15 вес.% соответственно.

3.4.3. Влияние состава расплава и температуры кристаллизации на коэффициент распределения

Уравнение Термонда и Стразерса (3-9) в форме

$$\ln K_i = aT^{-1} + b,$$

$$\text{где } a = \frac{\Delta H_{na} - \Delta \bar{H}_i}{kN}; \quad b = \frac{\Delta \bar{S}_i - \Delta S_{na}}{kN},$$

указывает на линейную зависимость $\ln K_i$ от обратной температуры кристаллизации. Последняя в свою очередь зависит как от состава кристалла, так и от состава расплава. В частном случае, когда $a=0$, $\ln K_i$ не зависит от температуры и его значение определяется целиком соотношением энтропии плавления примесного кристал-

ла и колебательной энтропии примеси в кристалле - хозяине. В общем случае, если $a > 0$, т.е. $\Delta H_{пл} > \Delta H_i$, $\ln K_i$ увеличивается с уменьшением температуры, а если $a < 0$, т.е. $\Delta H_{пл} < \Delta H_i$, $\ln K_i$ уменьшается при понижении температуры. Рассмотрение данных табл. 3.10 и 3.12 приводит к выводу, что первый случай должен быть характерным для поведения Sr и Ba в плагиоклазе, а второй для их поведения в ортопироксенах. Вообще говоря, первый случай должен быть обычным для систем, близких к идеальным смесям, а второй - для сильно отклоняющихся от законов Рауля и Генри.

Действительно, как следует из результатов экспериментов (Drake, Weill, 1975), K_{Sr} в плагиоклазе увеличивается от 1,2 при 1400°C до 3,2 при 1150°C, а K_{Ba} - от 0,2 до 0,6 в том же интервале температуры. Подобная же зависимость K_i от T наблюдается для плагиоклазовых вкрапленников серии эффузивных пород, от базальтов до риолитов, которые кристаллизуются с последовательным понижением температуры. Этот факт позволил Дрейку и Вейллу (1975) использовать K_{Sr} и K_{Ba} в плагиоклазах эффузивов в качестве геотермометров и определить с их помощью температуры кристаллизации. Хотя расхождение между обоими термометрами, при этом, недопустимо велико, в общем результаты оказались вполне разумными, что указывает на перспективность исследований в этом направлении. Однако, нельзя свести зависимость K_i только к температурной. Так, эксперименты (Sun et al., 1974) показывают, что при другом валовом составе расплава и той же температуре 1150°C K_{Sr} в плагиоклазе составляет 2,0 вместо 3,2 в работе (Drake, Weill, 1975). Еще более отчетливый пример дает распределение Yb между гранатом и расплавом. Шнетцлер и Филпоттс (Schnetzler, Philpotts, 1970) на основании изучения состава железистых гранатов, образующих фенокристаллы в матрице дацитового состава, нашли $K_{Yb} = 40$. В более позднем экспериментальном исследовании (Shimizu, Kushiro, 1955) по системе диопсид - пироп - H_2O при 1275°C и 30 кбар была получена величина $K_{Yb} = 4,03$. Очевидно, столь резкое изменение величины коэффициента распределения вызвано в этом примере совместным влиянием различия валового состава расплава, состава кристаллов граната, температуры и давления.

Зависимость от состава может быть сведена к минимуму при использовании коэффициента сокристаллизации (Henderson, Krachek, 1927):

$$D_i = \frac{(c_i/c)^s}{(c_i/c)^l},$$

где числитель представляет отношение содержания (в весовых или мольных долях) i -примеси и главного компонента в кристалле, а знаменатель - в расплаве. Например, коэффициент сокристаллизации Sr и Ca между плагиоклазом (P_l) и расплавом:

$$D_{Sr} = \frac{(c_{Sr} / c_{Ca})^{P_l}}{(c_{Sr} / c_{Ca})^l}. \text{ Из экспериментов Сана и др., (Sun et al., 1974)}$$

$D_{Sr}=1,69\pm 0,17$, из данных Дрейка и Вейла (Drake, Weill, 1975)

$D_{Sr}=1,42\pm 0,16$. Эти значения действительно согласуются значительно лучше, чем цитированные выше K_{Sr} для тех же опытов.

Влияние состава расплава на коэффициенты распределения Ca и Mn в оливинах и K в плагиоклазе демонстрируются в табл.3.13 и 3.14. Ряды эффузивных пород, для которых определены значения K_i , отвечают понижению температуры кристаллизации (и увеличению кислотности).

Таблица 3.13

Коэффициенты распределения Mn и Ca в оливинах для эффузивов разного состава

Тип эффузива	Перидотит	Пироксенит	Базальты	Андезиты	Риолит	Дациты
K_{Mn}	0,4	0,4	1,0-2,2	7,7-10,0	19,0	22,0
K_{Ca}	0,01	0,04	0,03-0,05	0,1-0,2	0,19	0,33

Таблица 3.14

Коэффициенты распределения K в плагиоклазах для эффузивов разного состава

Тип эффузива	Базальты	Трахиты	Дациты
K_K	0,3	0,17-0,23	0,08-0,10

Влияние температуры на K_i трудно отделить для природных магм от действия кислотно-основного фактора. Действительно, по мере развития процесса кристаллизации вместе с уменьшением температуры увеличивается кислотность остаточного расплава. Это приводит, по известному правилу (Жариков, 1976), к возрастанию коэффициентов активности всех кислотных компонентов и уменьшению коэффициентов активностей щелочей. Термодинамический анализ поведения микропримесей при кристаллизации силикатных расплавов (Рябчиков, 1965) привел к выводу, что коэф-

фициенты распределения прямо пропорциональны значениям коэффициента активности микрокомпонента в расплаве. Отсюда следует, что при прочих равных условиях уменьшение коэффициента активности микрокомпонента в расплаве способствует накоплению его в остаточной жидкости, а увеличение действует в противоположном направлении.

С точки зрения энергетических представлений, развиваемых здесь, изменение состава расплава и его кислотности - щелочности приводит к нарушению простой корреляции между теплотами смешения в твердой фазе и расплаве типа (3-16), справедливой лишь для бинарных и псевдобинарных систем. При этом изменяется не только коэффициент в уравнении (3-16), но может произойти и инверсия знака корреляции. Вообще уменьшение коэффициента активности примеси в расплаве увеличивает корреляционный множитель в (3-16), а увеличение коэффициента активности уменьшает его и может даже изменить знак в (3-16) справа с отрицательного на положительный. В свою очередь это влияет на значение разности $\Delta H_i^s - \Delta H_i^l$ в уравнении Термонда и Стразерса (3-9) таким образом, что уменьшение коэффициента активности i -компонента в расплаве увеличивает значение ΔH_i^l и соответственно уменьшает $\ln K_i$, а увеличение коэффициента активности i -компонента в расплаве уменьшает ΔH_i^l и соответственно увеличивает $\ln K_i$.

Предыдущие рассуждения создают основу для энергетического анализа влияния расплава на коэффициент распределения. Так, возрастание кислотности расплава в ряду перидотит-риолит уменьшает коэффициент активности более кислотного окисла MnO в меньшей степени, чем MgO. Поэтому происходит накопление Mn относительно Mg в оливине и увеличение K_{Mn} (см. табл.3.13). В том же ряду магм сильно уменьшается коэффициент активности щелочного окисла K_2O , что приводит к заметному уменьшению K_K в плагиоклазах в ряду от базальтов до трахитов (см. табл.3.14). Таким образом, изменение кислотности расплава в рассмотренных примерах накладывается на температурный эффект.

Следует отметить, что качественно влияние кислотности-щелочности расплава на распределение летучих и редких элементов в свете принципов Д.С.Коржинского (режим кислотности-основности эндогенных процессов) уже рассматривалось в целом ряде работ. Так, в работе Пополитова и Коваленко (1973) отмечены сдвиги в отношениях индикаторных пар элементов K/Rb, Ca/Sr, Nb/Ta, Zr/Hf по мере увеличения кислотности расплава в пользу более основного компонента (указанного в знаменателе). Давно

известен также факт относительного накопления легких (и более основных) редких земель по сравнению с тяжелыми членами этого семейства в более кислых дифференциатах (Вайнштейн и др., 1961). В процессах дифференциации щелочных расплавов к конечным стадиям обычно концентрируются те редкие элементы, которые обедняются в эволюционном ряду кислых пород, например, увеличиваются K/Rb, Zr/Hf-отношения и т.д. Это понятно, так как соотношения активностей в щелочных расплавах обратные по сравнению с кислыми (Когарко, 1977).

3.4.4. Поведение элементов-примесей с высокой степенью ковалентности химической связи

До сих пор мы рассматривали только случай образования изоморфной смеси компонентами с близкими характеристиками химической связи, т.е. при равных или близких электроотрицательностях (ЭО) замещающих друг друга атомов. Важный случай неодинаковых ЭО в изоморфной паре элементов рассмотрел Рингвуд (Ringwood, 1955) фактически в рамках приближения Ван-Лаара (3-6). Сравнивая температуры плавления ряда пар соединений с одинаковым структурным типом, близкими межатомными расстояниями, но различной ЭО по крайней мере одного из атомов (катиона), он показал, что более тугоплавкий кристалл является и более ионным, т.е. содержит атом (катион) с меньшей ЭО.

Указанное наблюдение позволило Рингвуду сформулировать правило изоморфизма: из двух элементов с разными ЭО в первую очередь будет входить в общую структуру элемент с меньшей ЭО. Другими словами, коэффициент распределения элемента, образующего более ковалентные связи, должен быть меньше 1 и он будет накапливаться к концу процесса кристаллизации.

К тому же выводу приводит и более точное приближение, учитывающее энергетические особенности смесимости в твердой фазе. Если различие степеней ионности связи компонентов смеси Δf_i больше 0,05, то этот эффект необходимо учесть в выражении для энтальпии смешения твердых растворов в соответствии с уравнением (2-53). Из него следует, что при одинаковом различии размеров энергия смешения в случае заметного различия ионности связи существенно больше по величине. Поскольку увеличение $\Delta H_{см}$ твердой смеси уменьшает коэффициент распределения, то можно было бы ожидать, что при прочих равных условиях изоморфная примесь, характер химической связи которой отличен от характера химической связи в матрице, будет иметь низкий коэффициент

распределения, т.е. накапливаться в последних порциях расплава и в поздних генерациях кристаллов.

Особенно низкий коэффициент распределения должен быть как будто характерным для тех изоморфных примесей, которые не только отличаются от элемента-хозяина по величине ЭО, но при этом более электроотрицательны, т.е. образуют более ковалентные связи. Примеры таких пар: Na-Cu, K-Ag, Na-Ag, Mg-Zn, Ca-Hg и т.д. В этом случае оба эффекта действуют в одном направлении, в сторону уменьшения K_i , где i - второй элемент в каждой паре.

Наблюдаемые в лаборатории и природе факты в общем согласуются с проведенными выше теоретическими рассуждениями, однако масштаб уменьшения K_i значительно меньше ожидаемого. Это связано в основном с тем обстоятельством, что простая корреляция между теплотами смешения в твердой и жидкой фазах типа уравнения (3-16) становится в рассматриваемом случае непригодной. Как показали работы О.Клеппы с сотрудниками (Hersh, Kleppa, 1965), в расплавленных смесях с компонентами, различными по характеру связи, теплота смешения приобретает дополнительный положительный вклад H_k , так что общее выражение можно представить в виде

$$\Delta H_{см}^I = -0,2H_{см} + H_k.$$

Если разница в размерах компонентов невелика, т.е. $\Delta H_{см}$ мало, то энтальпия смешения в таких расплавах становится положительной за счет второго эффекта H_k . В табл.3.15 приводятся некоторые сведения о теплотах смешения в расплавах, образованных компонентами с различными характерами химической связи.

Таблица 3.15

Энтальпии смешения (эквимольные составы) в некоторых расплавах

Система	$H_{см}$, кДж/моль	Система	$H_{см}$, кДж/моль
LiNO ₃ -AgNO ₃	0,67	LiBr-AgBr	1,96
NaNO ₃ -AgNO ₃	0,62	NaBr-AgBr	1,05
KNO ₃ -TlNO ₃	0,46	PbCl ₂ -CaCl ₂	7,52
		PbCl ₂ -SrCl ₂	0,42

Из нее следует, что знак $\Delta H_{см}^I$ в указанных системах действительно положительный. Поэтому разность ΔH_i в уравнении (3-9) становится относительно меньше по абсолютной величине, что увеличивает коэффициент распределения. Учет этого обстоятельства приводит к улучшению согласия расчетов коэффициентов

распределения некоторых примесей (Ag, Cu, Au, Tl) в ионных кристаллах с экспериментальными данными (см. табл.3.16).

Таблица 3.16

Экспериментальные и теоретические коэффициенты распределения с учетом различия характеров химической связи

Кристалл	Примесь	K_i , эксп	$T_{пл}$, К	$H_{пл}$, кДж	K_o , вычч.	K_i , вычч.
LiCl(883)	Ag ⁺	0,28±0,03	728	12,9	0,09	0,26
NaCl(1073)	Ag ⁺	0,25±0,03	728	12,9	0,11	0,29
	Cu ⁺	0,04±0,01	697	10,2	0,21	0,07
	Tl ⁺	0,07	704	15,6	0,04	0,05
	Au ⁺	0,02	573	-	0,23	0,003
NaBr(1020)	Ag ⁺	0,30	703	9,2	0,10	0,36
NaI(933)	Ag ⁺	0,42	831	9,4	0,11	0,43
KCl(1043)	Ag ⁺	0,034±0,008	728	12,9	0,12	0,02
	Tl ⁺	0,32	704	15,6	0,05	0,36
KBr(1007)	Ag ⁺	0,09±0,03	703	9,2	0,11	0,03
CsCl(915)	Tl ⁺	0,19	704	15,6	0,03	0,09
CsI(907)	Tl ⁺	0,18±0,01	715	14,7	0,03	0,13

Примечание: В скобках приведены $T_{пл}$ (К) кристалла-матрицы.

Этот вывод следует также из сравнения расчетов (Ikeya et al., 1968) с опытом для некоторых из подобных систем: K_{Ag} в NaCl 0,4 (эсп. 0,25), K_{Ag} в NaBr 0,43 (эсп. 0,03). Видно, что для таких систем согласие с опытом хуже, чем расчетов, принимающих во внимание эффекты смешения в расплаве (табл. 3.16).

Особенно заметное относительное увеличение коэффициентов распределения примесей-халькофилов должно быть характерным для кристаллизации сложных расплавов, таких как природные магмы. Тенденция к расслаиванию на две несмешивающиеся жидкости, которую проявляют системы типа CaO-ZnO-SiO₂ при высоких содержаниях SiO₂, указывает на большие положительные значения энтальпии смешения, т.е. на высокие коэффициенты активности оксида примесного металла, в данном случае ZnO. Это приводит к относительному увеличению K_i , стремлению примеси покинуть расплав и перейти в твердую фазу. Вероятно, именно здесь следует искать объяснение того факта, что кларки таких элементов, как Ag, Zn, Hg, Cu очень близки для разных горных пород дифференцированной серии, от перидотитов до гранитов, т.е. их комби-

нированные¹ K_i близки к 1. Впрочем, химический потенциал серы может оказывать большое влияние на поведение этих элементов в природных системах.

3.4.5. Характерные особенности коэффициентов распределения гетеровалентных примесей

Как было подчеркнуто выше (см. раздел 9, глава 2), следует различать два существенно различных случая вхождения гетеровалентных примесей в кристаллическую структуру: с компенсацией заряда за счет одновременного вхождения атома другой валентности (сопряженный изоморфизм) и с компенсацией заряда путем вычитания (образования вакансий) или внедрения атомов в междоузельные позиции. Первый случай оказывается во многом подобным изовалентному замещению, особенно если принять во внимание стремление такой гетеровалентной смеси к локальному балансу валентностей. Второй случай имеет целый ряд существенных отличий, в частности, энтальпия растворения примеси включает, помимо деформационного эффекта, и энтальпию образования дефекта (вакансии или междоузлия), см. уравнение (2-57). В результате этого величины энтальпий растворения оказываются гораздо большими, а предел растворимости обычно гораздо меньшим, чем для изовалентных примесей с тем же различием размеров по отношению к размеру замещающих частиц.

На этом основании можно ожидать, что коэффициенты распределения таких гетеровалентных примесей будут сильно отличаться от коэффициентов распределения изовалентных примесей близкого размера. Действительно, как видно из рис.3.8 на

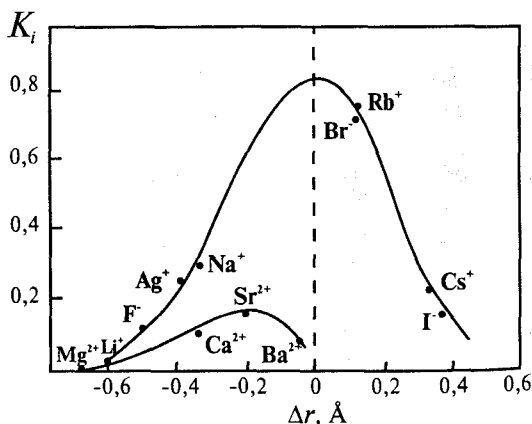


Рис. 3.8. Коэффициенты распределения примесных компонентов в KCl как функция разности межатомных расстояний (или радиусов ионов).

¹ Комбинированный коэффициент распределения представляет собой средневзвешенное коэффициентов распределения i -компонента по отдельным минеральным фазам.

примере одно- и двухвалентных катионов примесей в КС1 (Урусов, Дудникова, 1987), изовалентные и гетеровалентные примеси подчиняются разным зависимостям, если их рассматривать как функции разности радиусов ионов хозяина и примеси Δr . Если K_i изовалентных примесей ложатся на кривую, образующую купол с максимумом около $\Delta r = 0$ и $K_i = 0,8$, то K_i гетеровалентных примесей образуют "внутренний" купол с максимумом при $\Delta r = -0,15 \text{ \AA}$, т.е. при размере иона-примеси, меньшем размера иона-хозяина, и $K_i = 0,2$.

На рис.3.9 показана зависимость коэффициентов распределения различных элементов между кристаллами авгита из базальтов (Yurimoto, Sueno, 1987) от ионного радиуса примеси. Можно видеть, что наиболее высокими значениями K_i обладают двухвалентные примеси, являющиеся изовалентными основным ионам, которые замещаются в авгитовой матрице (Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+}). Более низкими K_i характеризуются трехвалентные примеси и еще более низкими

одно- и четырехвалентные, с максимальной разностью валентностей примеси и иона-хозяина. Исключение представляют те четырехвалентные ионы (Si^{4+} и Ti^{4+}), которые входят в кремнекислородные цепочки и являются таким образом изовалентными примесями в анионном радикале этой структуры.

Куполообразные зависимости K_i от Δr на рис.3.9 отвечают линейной зависимости K_i от $(\Delta r)^2$. Действительно, на рис.3.10 показана линейная зависимость K_i трехвалентных примесей в бронзите

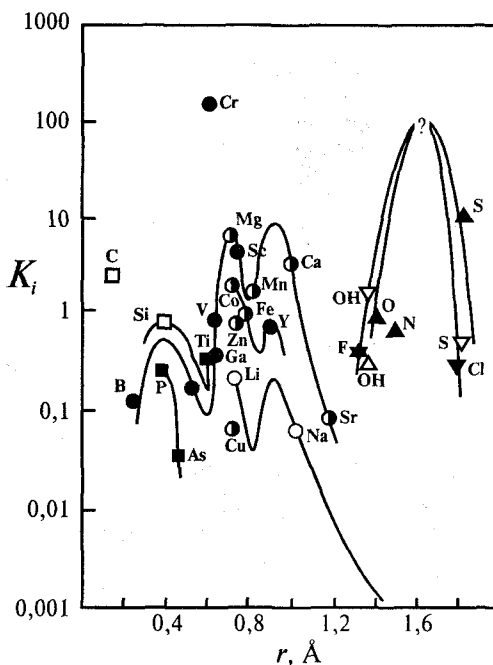


Рис. 3.9. Диаграмма Онума для коэффициентов распределения различных элементов между кристаллами авгита и бонинитовой основной массой

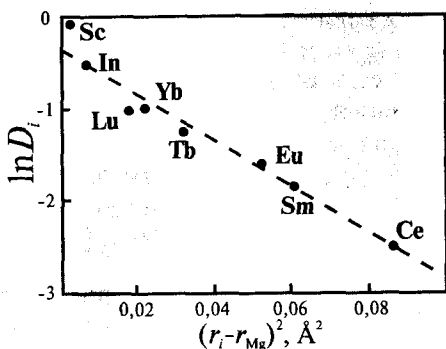


Рис. 3.10. Линейная зависимость логарифмов коэффициентов распределения трехвалентных примесей между бронзитом и базальтовой основной массой от квадрата разности радиуса иона примеси и иона магния

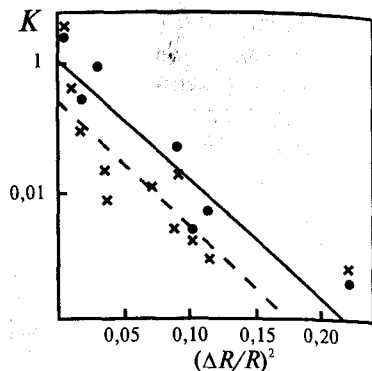


Рис. 3.11. Зависимости логарифмов коэффициентов распределения некоторых трехвалентных элементов между кристаллами оливина и расплавом от квадрата размерного параметра

(Onuma et al., 1968), и на рис.3.11 в форстерите от $(\Delta r/r_{Mg^{2+}})^2$ (Дудникова и др., 1992). На этом рисунке точками обозначены коэффициенты распределения La, Lu, Sc, Ca, Sm и Co для синтетических монокристаллов форстерита, а крестиками - коэффициенты распределения этих и других трехвалентных примесей во вкраплениях оливина в основных эффузивах (Kobayashi, Takeu, 1977). Можно отметить, что последние, вместе с большей дисперсией, отвечают и несколько более низким значениям. Это, вероятно, связано с гораздо более низкими температурами кристаллизации оливинов из основных масс, чем температуры плавления чистого форстерита (1200 - 1400°C по сравнению с 1890°C).

3.4.6. Структурный контроль распределения. Дисперсия распределения

Уравнения (3-26 - 3-31), и рис.3.6-3.11 показывают, что главный фактор, управляющий распределением примесных элементов при кристаллизации расплава, является функцией относительного различия в размерах замещающих друг друга ионов (атомов) $\Delta R/R = \Delta r/R$. Подчеркнем, что этот вывод, хотя его и следовало ожидать, заранее не очевиден, поскольку не очевидна связь энергетических функций смещения расплава и колебательной энтропии с размерным фактором изоморфизма. Обнаружение этих зависимостей, хотя они и носят характер грубых корреляций, позволило значительно упростить и обобщить теорию коэффициентов распределения.

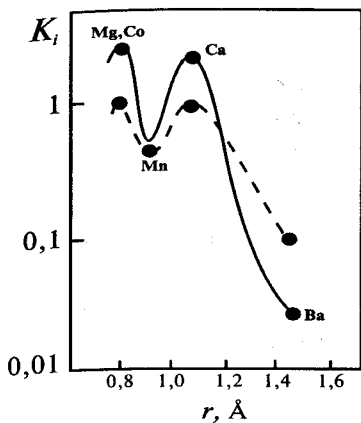


Рис. 3.12. Экспериментальные (сплошная линия) и теоретические (пунктирная кривая) коэффициенты распределения примесей в кристаллах авгита

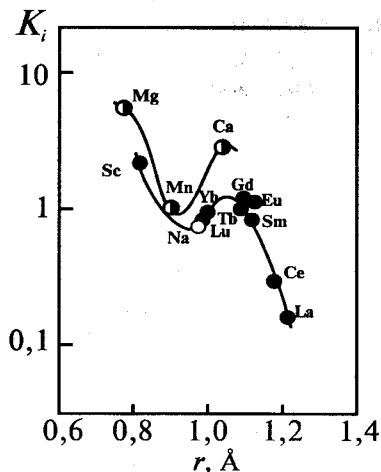


Рис. 3.13. Коэффициенты распределения как функция ионного радиуса для системы роговая обманка-базальт

Из сказанного выше следует, что коэффициенты распределения должны относиться к "структурно-чувствительным" свойствам. Много примеров такой структурной чувствительности K_i приведено в работе Йенсена (Jensen, 1973). На рис. 3.12 показана двугорбая кривая K_i двухвалентных элементов в авгите, отложенных в виде функции радиусов ионов. Два максимума соответствуют двум катионным позициям M1 и M2, занятым в авгите преимущественно Ca и Mg соответственно, с координационными числами 8(M1) и 6(M2). Как видно из рисунка, теоретическая кривая, построенная на основе табл.3.10, повторяет по форме экспериментальную и проходит близко от измеренных значений K_i , хотя расчеты проведены в предложении об идеализированном "диоксидовом" составе расплава и кристаллов. Подобные зависимости характерны и для других минералов, например, амфиболов, рис. 3.13 (Higuchi, Nagasawa, 1969).

Множество факторов, влияющих на величину коэффициента распределения, создает большие трудности в количественном анализе природных многокомпонентных систем. Вообще под действием этих факторов значения K_i тем больше варьируют, чем больше величина K_i отличается от 1. Например, температурная зависимость K_i тем сильнее, чем больше абсолютная величина параметра a в уравнении (3-24), что одновременно ведет и к выполнению неравенств $K_i \gg 1$ или $K_i \ll 1$. Подобным образом и факторы эволюции

расплава в процессах фракционной кристаллизации сильнее сказываются на распределении тех элементов, которые более резко обедняются или наоборот накапливаются в остаточном расплаве. Поэтому можно ожидать значительную дисперсию содержаний в породах и минералах именно для таких "несовместимых" примесей.

Действительно, Аренс (Ahrens, 1966) подчеркнул, что дисперсия содержаний Cs в K-полевых шпатах существенно больше, чем Rb, в соответствии с большей разницей в размерах пары K-Cs по сравнению с K-Rb (и, следовательно, в связи с соотношением $K_{Cs} < K_{Rb}$). По совершенно аналогичным причинам дисперсия содержаний Th в цирконах заметно больше, чем U^{4+} (Ahrens, 1965).

Как будет показано в главах 5 и 6, вариации коэффициентов распределения могут быть связаны и с различием в характеристиках дислокационной структуры и условий образования кристаллов; при этом Cs отличается от Rb тем, что может "улавливаться" как точечными (глава 5), так и дислокационными (глава 6) дефектами структуры K-полевых шпатов.

Заключая этот раздел, следует кратко отметить, что коэффициенты распределения элементов-примесей между кристаллами отдельных минеральных фаз и основной массой магматической породы, состав которой в определенном приближении воспроизводит состав первичного расплава, широко используются как геохимические индикаторы для идентификации процессов смешения магм, парциального плавления, фракционирования минералов в ходе магматической дифференциации (Антипин и др., 1984; Коваленко и др., 1987; Philpotts, Schentzler, 1970 и др.) По мнению Е.Шролла, "современные теории о составе верхней мантии и происхождении магматических пород были бы невозможны без знания коэффициентов распределения" (Schroll, 1979).

3.5. Сокристаллизация из водного раствора

3.5.1. Термодинамика сокристаллизации

Существуют многочисленные обзоры и монографии по вопросам сокристаллизации из водных растворов, где термодинамика этих процессов рассмотрена достаточно полно. Поэтому напомним лишь вкратце основные положения этого анализа. Из равенства химических потенциалов компонентов в условиях равновесия водного раствора двух солей и кристаллического осадка (бинарного твердого раствора) следует:

$$D = D_0 \frac{\gamma_2 f_1}{\gamma_1 f_2}, \quad (3-34)$$

где коэффициент распределения (сокрystalлизации):

$$D = \frac{m_1 x_2}{m_2 x_1};$$

m_1 и m_2 - моляльности компонентов водного раствора; x_1 и x_2 - мольные доли компонентов твердого раствора; $\lg D_0 = pL_2 - pL_1$; L - произведение активности соли; f и γ - коэффициенты активности компонентов в жидком и твердом растворе. В соответствии с предложением Мак-Интайра (McIntire, 1963) удобно представить коэффициент сокрystalлизации D в виде произведения трех множителей: коэффициента идеального распределения D_0 ; поправки на взаимодействие в водном растворе f_2/f_1 ; поправки на взаимодействие в твердом растворе γ_1/γ_2 .

Если оба раствора (жидкий и твердый) идеальны, то $\gamma=f=1$ и из (3-34) получаем

$$\begin{aligned} \lg D &= \lg D_0 = pL_2 - pL_1, \\ D &= D_0 = L_1 / L_2, \end{aligned} \quad (3-35)$$

т.е. распределение компонентов между идеальными твердой и жидкой фазами определяется только отношением растворимостей чистых солей. Уравнение (3-35) является теоретической основой эмпирического правила Руффа, согласно которому при отношении растворимостей чистых кристаллизанта L_1 и примеси L_2 , большем единицы, твердая фаза обогащается примесью; при отношении, меньшем единицы, обедняется ею. Как было показано (Мелихов, Меркулова, 1975),

это правило выполняется приблизительно (с точностью до полупорядка) в случае сокрystalлизации изовалентных изоморфных веществ с близкими характеристиками химической связи. Рисунок 3.14 показывает соотношение между экспериментальной корреляционной зависимостью $\lg D$ от

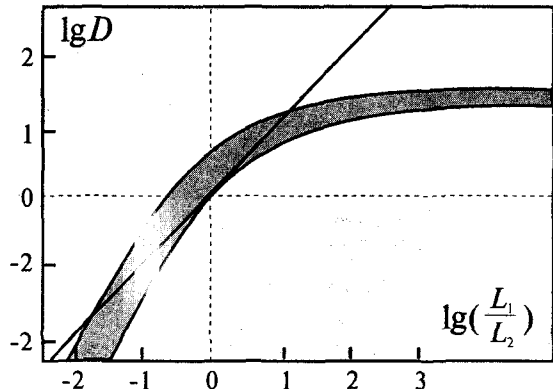


Рис. 3.14. Корреляция между коэффициентами сокрystalлизации и отношением растворимостей кристаллизанта и примеси. Прямая линия отвечает идеальному распределению

$\lg(L_1/L_2)$ и прямой линией, соответствующей уравнению (3-35).

Если идеальным считать только жидкий раствор или просто допустить одинаковые отклонения от идеальности для обеих солей в водном растворе, то $f_2/f_1=1$, что (как мы увидим позже) во многих случаях является хорошим приближением, и можно частично упростить (3-34):

$$D = D_0(\gamma_1/\gamma_2). \quad (3-36)$$

Это уравнение известно как уравнение Ратнера (Ратнер, 1933). Оно может быть упрощено далее для случая бесконечного разбавления относительно микрокомпонента 2, когда $\gamma_1 \rightarrow 1$ и можно записать

$$D = D_0/\gamma_2, \quad \lg D = \lg D_0 - \lg \gamma_2. \quad (3-37)$$

Последнее уравнение часто является основой анализа сокристаллизации микропримеси с главным компонентом и практически весьма полезно. Из выражений (3-34) - (3-37) следует, что для оценки коэффициентов распределения необходимо знать как свойства чистых веществ (их растворимости), так и свойства собственно растворов, по крайней мере твердых. Обычно решается только обратная задача, т.е. из экспериментально изученного распределения компонентов по фазам и некоторых допущений о термодинамических свойствах жидкой фазы находят отношение активностей компонентов (или активность микрокомпонента) в твердой фазе. Этот путь является весьма полезным способом экспериментального изучения энергетики твердых растворов. Здесь, однако, речь пойдет о решении прямой задачи, т.е. о расчете коэффициентов сокристаллизации из заданных той или иной моделью свойств растворов (Урусов, 1980).

3.5.2. Модели твердых растворов замещения и анализ процессов сокристаллизации

Почти все энергетические модели твердых растворов, созданные в различное время, были проверены экспериментально с помощью количественной трактовки конкретных примеров сокристаллизации изоморфных веществ¹. Эта возможность основана на прямой связи между энергетическими эффектами смешения, избыточными парциальными функциями и коэффициентами активности компонентов твердого раствора (см. раздел 3). Так, самая ранняя и еще очень несовершенная теория энергии смешения ионных твердых растворов Гримма и Герцфельда (Grimm, Herzfeld,

¹Полный исторический обзор имеется в работе (Урусов, 1971).

1923) была использована в работе Шлезингера и Зоркина (1939) для сравнения теоретических с экспериментальными (найденными из диаграммы растворимости) коэффициентами активности компонентов твердых растворов KCl-KBr. Позже Дарэм и Хоукинс (Durham, Hawkins, 1951) применили свою модель ионных твердых растворов для оценки коэффициентов распределения компонентов между твердой и водной фазами при 25°C в системах KCl-KBr-H₂O, RbCl-RbBr-H₂O, KCl-RbCl-H₂O, KBr-RbBr-H₂O. Они обнаружили хорошее согласие с экспериментом, приблизительно учитывая также неидеальность водно-солевой смеси по модели специфических ионных взаимодействий Гуттенгейма.

Для сравнения с экспериментальными активностями компонентов в сокристаллизующихся щелочных галогенидах неоднократно использовалась и известная теория ионных растворов Вазашерны-Хови (см., например, Ратнер, Макаров, 1958; 1960; Бердосова, Мелихов, 1973). Этим путем, в частности, были обнаружены небольшие расхождения теории с опытом, которые привели к поискам более совершенных моделей. Указанные выше примеры сопоставлений теории с опытом ограничивались только кругом бинарных щелочно-галогидных растворов; особенно часто предметом исследований была система KCl-RbCl-H₂O. Это связано с тем, что теоретические работы замыкались на ионных изовалентных твердых смесях типа AX-BX, где А, В - щелочные металлы, X - галоген.

В более поздние годы были сделаны первые довольно робкие попытки описать более сложные ситуации с помощью грубых моделей таких твердых растворов, как смешанные силикаты. К подобным попыткам относится работа Ииямы (Iiyama, 1974), в которой предложена модель частичного ближнего порядка, возникающего при поглощении примеси. Автор вводит параметр, описывающий по существу размер зоны вокруг атома примеси (область "деформации"), в которой запрещено появление другого атома примеси. Следствием этого является изменение (уменьшение) энтропии смешения по сравнению с энтропией идеальной смеси. Путем подбора указанного параметра модель действительно позволяет объяснить отклонения от закона Генри для распределения примесей (Li, Rb, Sr, Ba) между силикатом (полевым шпатом, мусковитом) и гидротермальным раствором. Однако Иияма прибегает к маловероятному предположению об атермичности образующихся твердых растворов, т.е. о равенстве нулю энтальпии смешения. Это противоречит известным калориметрическим исследованиям, например, смешанных Na - К-полевых шпатов. Кроме того, экспериментальные значения энтропии смешения обычно больше, а не

меньше энтропии идеальной смеси. Модель Ииямы будет подвергнута более подробному анализу в главе VI.

3.5.3. Основы количественной трактовки процессов сокристаллизации

Подставляя выражения коэффициентов активности компонентов твердого раствора (3-19) в (3-14), находим выражение для коэффициента сокристаллизации:

$$\lg D = \lg D_0 + \lg \frac{f_2}{f_1} + \frac{x_2^2 Q_1 \left(1 - \frac{T}{t}\right) - x_1^2 Q_2 \left(1 - \frac{T}{t}\right)}{2,303kNT} \quad (3-38)$$

Если считать компонент 1 главным (макрокомпонентом, кристаллизантом), а компонент 2 - микропримесью, то в приближении бесконечного разбавления ($x_2 \rightarrow 0$, $x_1 \rightarrow 1$) уравнение (3-38) упрощается:

$$\lg D = \lg D_0 + \lg \frac{f_2}{f_1} - \frac{Q_2^s}{2,303kNT} + \frac{Q_2^s}{2,303kNt} \quad (3-39)$$

В большинстве случаев экспериментальные данные относятся к распределению микропримеси между фазами и уравнение (3-39) применимо именно к ним.

Поскольку Q_2 - функция квадрата размерного параметра $\delta = \Delta R/R_1$, то такие кристаллохимические параметры, как размеры ионов, точнее, их относительные различия, должны быть критериями распределения компонентов между кристаллами и водной фазой. Действительно, как показано на рис.3.15, где ряд экспериментальных данных по сокристаллизации щелочных галогенидов (Андреев, 1967) сопоставлен с теоретической кривой, учитывающей только последние два члена уравнения (3-39), су-

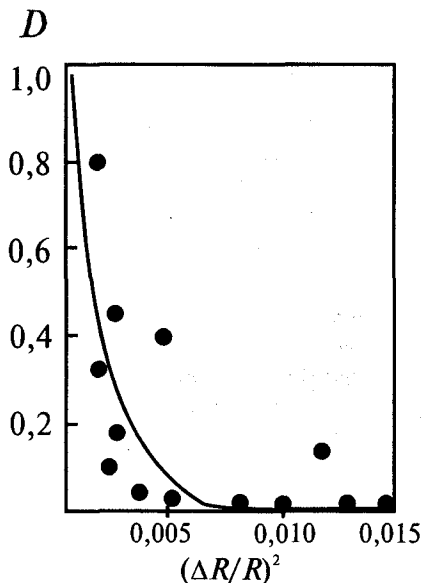


Рис. 3.15. Экспериментальные (точки) и теоретические (кривая) коэффициенты сокристаллизации щелочных галогенидов из водного раствора в зависимости от квадрата размерного параметра

ществует приближительная корреляция между D и $(\Delta R/R)^2$. Однако она гораздо более слабая, чем в случае кристаллизации расплавов тех же веществ (см. рис. 3.4). Это указывает на сильное влияние первых двух эффектов, учитывающих растворимость чистых компонентов и свойства водного раствора. Таким образом, знание растворимостей - необходимое условие для корректной оценки коэффициентов сокристаллизации.

В выражениях (3-38), (3-39) остаются неопределенными значения коэффициентов активности компонентов в смешанных водных растворах f_1 и f_2 . Из-за отсутствия сколько-нибудь законченной "микроскопической" теории таких растворов задача сокристаллизации не может быть решена до конца в простых кристаллохимических терминах, как это удалось сделать для бинарных расплавов в предыдущем разделе. Обычно для термодинамического описания смешанных водных растворов электролитов используются такие эмпирические правила, как правила Харнеда и Здановского (Вопросы физической химии..., 1968). Правило Харнеда, выведенное на основе обобщения экспериментальных данных, постулирует линейную зависимость логарифма коэффициента активности (химического потенциала) компонента от концентрации второго компонента:

$$\lg f_1 = \lg f_{1(0)} - \alpha_{12} m_2, \quad (3-40)$$

где α_{12} - эмпирический множитель. Это правило имеет ограниченную применимость, например, с его помощью нельзя правильно описать изменение коэффициентов активности компонентов в смешанных водных растворах NaCl и KCl. Правило Здановского (свойства растворов с общим ионом складываются аддитивно, а активность воды и объем при смешении не изменяются в том случае, если активность воды в них одинакова) соблюдается для электролитов, не вступающих между собой в химическое взаимодействие в широком диапазоне температур и концентраций. Фактически оно соответствует понятию идеальных или почти идеальных смесей неидеальных растворов электролит - вода. Киргинцеву (1976) принадлежит развитие термодинамики водно-солевых систем. Он показал, что для более точного описания экспериментальных данных в уравнение правила Харнеда (3-40) следует добавить члены, содержащие квадратичную зависимость от концентрации второго электролита

$$\lg f_1 = \lg f_{i(0)} + \frac{b}{0,018} (1 - y_i)^2 \ln \frac{1}{\alpha_{\infty}}. \quad (3-41)$$

Здесь y_i - мольная доля i - соли в водно-солевом растворе без учета воды; α_w - активность воды; b - эмпирическая поправочная функция двух переменных $b=b(\alpha_w, y_i)$. Отметим сразу, что по форме уравнение (3-41) близко напоминает уравнение (3-19) для активности компонентов твердого раствора. По абсолютной величине $|b|$ и форме ее функциональной зависимости все смешанные растворы могут быть разделены на несколько групп. В соответствии с этим дальнейшее рассмотрение конкретных ситуаций удобно вести по этим группам отдельно.

3.5.4. Кристаллизация почти идеальных твердых растворов из почти идеальных водных растворов

Наиболее простой пример сокристаллизации дают некоторые сульфаты, особенно те из них, которые образуют соединения с многоатомной формульной единицей, например, различные кристаллогидраты. Весьма хорошо изучена группа водных сульфатов с общей формулой $(A,B)SO_4 \cdot 7H_2O$, где $A, B = Mg, Ni, Cd, Fe, Zn, Co$ (Горштейн, 1953, 1958; Ойкова и др., 1974, 1975). Свойства ряда минералов этой группы приведены в табл.3.17. Эти минералы очень близки по структуре и мольным объемам. Моноклинные модификации легко переходят в ромбические: например, наряду с мелантеритом существует нестабильный ромбический таурисцит.

Таблица 3.17

Свойства некоторых семиводных сульфатов

Минерал	Кристаллическая система	V , см ³ /моль	pL°_{298}
MgSO ₄ ·7H ₂ O эпсомит	Ромбическая	149,35	1,92
ZnSO ₄ ·7H ₂ O госларит	Ромбическая	148,08	1,95
NiSO ₄ ·7H ₂ O моренозит	Ромбическая	145,23	2,25
CoSO ₄ ·7H ₂ O биберит	Моноклинная	147,18	2,34
FeSO ₄ ·7H ₂ O мелантерит	Моноклинная	146,28	2,43

Поэтому они образуют непрерывные ряды почти идеальных твердых растворов (энергетические эффекты при их образовании не превышают, по нашим расчетам, 1,2 кДж/моль). Смешанные

водные растворы сульфатов, по Киргинцеву (1976), обладают практически нулевым параметром взаимодействия b , т.е. также почти идеальны. Об идеальности обеих фаз, жидкой и твердой, говорит и наблюдаемое на опыте почти полное постоянство коэффициентов сокристаллизации во всем ряду составов. Отсюда следует, что к рассматриваемым системам может быть с хорошим приближением применимо уравнение (3-35), требующее знания только растворимостей чистых компонентов. Таблица 3.18 содержит результаты применения этого уравнения и сопоставление их с опытом. Можно видеть, что простейшее идеальное приближение уже обеспечивает хорошее согласие с опытом, а поправка на небольшое отклонение f_1/f_2 от 1 обычно улучшает его.

Таблица 3.18

Экспериментальные (20°C) и рассчитанные значения равновесных коэффициентов сокристаллизации кристаллогидратов $(A,B)SO_4 \cdot 7H_2O$

Твердая фаза	Примесь	D_0	$D_0(f_2/f_1)$	$D_{эксн}$
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺	2,14	1,86	1,43±0,20
	Zn ²⁺	1,07	0,96	1,23±0,02 0,75±0,20
NiSO ₄ ·7H ₂ O	Mg ²⁺	0,47	0,54	0,65±0,02
	Zn ²⁺	0,50	-	0,57±0,02
	Co ²⁺	1,23	-	0,73
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺	2,00	1,95	1,8±0,1
	Fe ²⁺	3,02	-	3,5±0,1 (0°C)
	Co ²⁺	2,45	-	1,2
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Co ²⁺	0,81	-	0,68±0,10
	Zn ²⁺	0,33	-	0,83±0,01
	Ni ²⁺	0,66	-	0,36±0,01 0,41
CoSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺	0,81	-	0,53±0,02
	Zn ²⁺	0,41	-	0,45
	Fe ²⁺	1,23	-	0,84±0,01

Аналогичное поведение обнаружено экспериментально для квасцов $K(Al,Cr)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $(K,NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и подобных систем (Жмурова, Хаймов-Мальков, 1970). Для них найдено качественное соответствие уравнению (3-35), т.е. подчинение правилу Руффа.

Как следует из подчинения этих систем уравнению (3-35) и как легко проверить простыми выкладками, для них должны приближенно выполняться соотношения

$$D(A,B)=1/D(B,A), \quad (3-42)$$

$$D(A,B)=D(A,C) \cdot D(C,B). \quad (3-43)$$

Действительно, соотношение (3-42) выполняется, например, для $(Ni,Zn)SO_4 \cdot 7H_2O$ и $(Zn,Ni)SO_4 \cdot 7H_2O$, а соотношение (3-43) — для $(Mg,Ni)SO_4 \cdot 7H_2O$, $(Mg,Zn)SO_4 \cdot 7H_2O$ и $(Ni,Zn)SO_4 \cdot 7H_2O$.

3.5.5. Растворы со слабым проявлением взаимодействия

Водные растворы со слабым проявлением взаимодействия характеризуются величиной $|b| < 0,005$ (Киргинцев, 1976). Для них можно ограничиться приближением $\bar{b} \approx const$; здесь \bar{b} равно среднему общему значению. К таким растворам относят $KCl-CsCl-H_2O$; $NaCl-NaBr-H_2O$; $NaNO_3-NH_4NO_3-H_2O$.

Используя уравнение (3-41) и численное значение $b=0,002$, получим для коэффициента активности i -соли в этом растворе вблизи насыщения (a_w принимается равным 0,843):

$$\ln f_i = \ln f_{i(0)} + 0,00034(1 - y_i)^2.$$

Сравним теперь это уравнение с подобным же для твердых растворов $KCl-KBr$ при 25° . По Киргинцеву (1976), из экспериментальных данных имеем

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i(0)} + 1,307(1 - x_i)^2.$$

Сопоставление последних членов этих уравнений, характеризующих отклонение от идеальности, приводит к определенному выводу о том, что водный раствор гораздо ближе к идеальному, чем твердый. Поэтому для рассматриваемой в этом разделе группы растворов вообще можно пренебречь взаимодействием компонентов в маточном растворе и считать $f_2/f_1 \sim 1$.

После этих замечаний можно провести ряд конкретных вычислений. Удобно начать с сокращения макрокомпонентов и микропримесей, чтобы использовать более простое уравнение (3-39). В табл.3.19 приведены результаты таких вычислений для щелочно-галоидных систем, которые сопоставлены с опытом при $25^\circ C$ (Андреев, 1967). Значения Q , необходимые для расчета D , получены по уравнению (2-52) и приведены в табл. 3.19.

Из анализа этой таблицы следует, что во всех случаях учет неидеальности твердых растворов весьма существенно приближает рассчитанные значения D к экспериментальным. В двух примерах (Br^- в $NaCl$ и Na^+ в KI) для расчета D_0 необходимо принять во внимание, что устойчивыми при 25° формами примесных компонентов являются кристаллогидраты $NaBr \cdot H_2O$ и $NaI \cdot H_2O$, растворимость

которых в расчете на безводную соль значительно ниже (Макаров и др., 1966).

Таблица 3.19

Рассчитанные и экспериментальные коэффициенты распределения изовалентных примесей (содержание $n \cdot 10^{-1}$ - 2% в сухом остатке раствора) в щелочных галогенидах, кристаллизовавшихся из водного раствора при 25°

Кристалл	Примесь	D_0	Q , кДж/моль	$D_{расч.}$	$D_{эксп.}$
NaCl	K ⁺	5,0	20,9	0,003	0,005±0,001
	Br ⁻	0,29	10,0	0,041*	0,046±0,004
KCl	Na ⁺	0,20	16,7	5·10 ⁻⁴	<6·10 ⁻⁴
	Rb ⁺	0,37	3,35	0,11*	0,113±0,005
	Cs ⁺	0,26	21,8	1·10 ⁻⁴	(4±0,6)·10 ⁻³
	Br ⁻	0,55	3,35	0,16*	0,189±0,003
	I ⁻	0,18	24,7	3·10 ⁻⁵	<1·10 ⁻³
KBr	Rb ⁺	0,93	2,51	0,30*	0,334±0,004
	Cl ⁻	1,82	3,77	0,47*	0,453±0,005
	I ⁻	0,32	7,95	0,020	0,039±0,004
KI	Na ⁺	0,05	11,7	8·10 ⁻⁴	<0,01
	Rb ⁺	3,31	2,51	1,32	0,82±0,03
	Cs ⁺	28,0	19,7	0,025	0,03±0,01
	Br ⁻	3,2	7,11	0,24	0,42±0,02
	Cl ⁻	5,6	18,4	0,01	0,15±0,02
RbCl	K ⁺	2,7	2,93	0,93	0,86±0,01
RbI	K ⁺	0,30	2,09	0,15	0,23±0,01

Кроме того, заметим, что в детальных исследованиях Валяшко с сотр. (1976) получено значение D_{Br} в NaCl, равное 0,037, которое чуть ниже теоретического, тогда как значение из работы (Андреев, 1967), приведенное в таблице, наоборот, несколько выше.

Поправка на отклонение от идеальности смешанных водных растворов во всех рассмотренных в табл.3.19 примерах очень невелика: $\lg(f_2/f_1)$ не превышает по абсолютной величине 0,03-0,10. Эти оценки можно получить по правилу Здановского как отношение коэффициентов активности в соответствующих простых бинарных растворах соль 2 - вода и соль 1 - вода при активности растворителя, равной активности его в смешанном растворе (Вопросы физической химии..., 1968). Подобные же поправки из других соображений (модель Гуггенгейма) были получены в работе (Durham, Hawkins, 1951) для систем KCl-RbCl-H₂O, RbCl-RbBr-H₂O, KBr-RbBr-H₂O и KCl-KBr-H₂O. Другими словами, поправка на неиде-

альность водного раствора изменяет окончательное значение не более чем на 10-25%. Тем не менее такие поправки введены в те значения в табл.3.19, которые отмечены звездочками.

Однако для раствора NaCl-KCl-H₂O столь упрощенные представления, как говорилось ранее, не пригодны: величина $[b]$ для него составляет 0,013 (Киргинцев, 1976) и активности компонентов находятся в сложной зависимости от состава. По экспериментальным данным (Вопросы физической химии..., 1968), отношение f_{KCl}/f_{NaCl} в области растворов, насыщенных NaCl и с небольшими добавками KCl, составляет 0,698, а отношение f_{NaCl}/f_{KCl} в области растворов, насыщенных KCl и с малыми количествами NaCl, равно 1,120. Иначе говоря, даже в этом случае исправленные значения $D_{расч}$ отличаются от приведенных в табл.3.19 не существенно, оставаясь в согласии с опытом: 0,002 и $5,6 \cdot 10^{-4}$ соответственно.

Эти замечания указывают на то, что для плохо растворимых в воде солей, когда концентрация растворенных веществ мала, приближение $f_2/f_1=1$ должно быть еще более справедливым. Рассчитанные в этом приближении и экспериментальные значения D сравниваются для пар труднорастворимых солей в табл.3.20.

Таблица 3.20

Рассчитанные и экспериментальные (McIntire, 1963; Holland et al, 1963; Cohen, Gordon, 1961) значения коэффициентов сокристаллизации для смешанных водных растворов двух плохо растворимых солей при 25-200°C

Кристалл	Примесь	D_0	Q , кДж/моль	$D_{расч}$	$D_{эксп}$, $\lambda_{эксп}$
BaSO ₄	Sr ²⁺	$8,5 \cdot 10^{-4}$	6,28	$1 \cdot 10^{-5}$	0,012
	Pb ²⁺	$1 \cdot 10^{-2}$	5,02	$2 \cdot 10^{-3}$	0,188
	CrO ₄ ²⁻	1,6	4,18	0,4	1,1
SrSO ₄	Ba ²⁺	1175	8,37	70	200(18°)
	Pb ²⁺	9,6	2,09	3,8	3,3(100°)
CaSO ₄	Pb ²⁺	224	21-42	$10^{-2}-10^{-3}$	0,01(100°)
BaCO ₃	Sr ²⁺	9,3	8,37	0,54	0,86
CaCO ₃	Sr ²⁺	3,1	6,69	0,49	0,58(99°)
	Zn ²⁺	81	12,55	1,3	3,2(50°)
SrCO ₃	Ca ²⁺	0,31	6,28	0,05	0,31(96°)
PbMoO ₄	CrO ₄ ²⁻	0,003	4,18	0,001	0,004
AgCl	Br ⁻	363	2,09	174	211(30°)
ZnS	Cd ²⁺	186	9,20	6,7	30(60°)

Приближенные расчеты энергетических эффектов смешения псевдобинарных твердых растворов карбонатов, сульфатов, молибдатов, хроматов основывались на следующих термохимических радиусах анионов: $r(\text{CO}_3^{2-})=1,85$; $r(\text{SO}_4^{2-})=2,30$, $r(\text{CrO}_4^{2-})=2,40$; $r(\text{MoO}_4^{2-})=2,54$ Å (Урусов, 1972). Радиусы катионов для соответствующих координационных чисел были взяты из известной сводки (Shannon, Prewitt, 1976). Для системы ангидрит CaSO_4 -англезит PbSO_4 необходимо принять во внимание различие структурных типов, поэтому оценка Q может быть сделана только приблизительно. Несмотря на то, что для систем, приведенных в табл.3.20, как правило, возможны лишь грубые оценки энергетических характеристик смешения Q и в большинстве случаев экспериментальные значения D недостаточно надежны, видно значительное общее улучшение согласия с опытом при введении поправок на неидеальность твердых растворов в тех случаях, когда растворимость примеси меньше растворимости кристаллизанта, т.е. $D_0 > 1$.

Если же кристаллизант является более трудно растворимым, т.е. $D_0 < 1$, как для систем $\text{BaSO}_4:\text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $\text{SrCO}_3:\text{Ca}^{2+}$; $\text{PbMoO}_4:\text{CrO}_4^{2-}$, то расхождение расчетов с опытом, наоборот, увеличивается. Это связано с тем, что в таких случаях вообще не удается определить равновесные коэффициенты распределения по той причине, что в момент кристаллизации устанавливается равновесие не между всем осадком и раствором, а только между единичным поверхностным слоем и раствором с соответствующей этому моменту концентрацией соли. Поэтому здесь действует другой закон распределения примеси, а именно закон Дернера - Хоскинса (Doerneg, Hoskins, 1925), которому отвечает логарифмический коэффициент сокращения, согласно определению

$$\lg \frac{x_2^0}{x_2'} = \lambda \lg \frac{x_1^0}{x_1'} , \quad (3-44)$$

где x_1 и x_2 - исходные молярные концентрации основного компонента и примеси, x_1' и x_2' - соответствующие концентрации в момент кристаллизации.

Величиной λ (по отношению к единице) определяется поведение примеси в процессе сокращения: при $\lambda > 1$ примесный элемент концентрируется в центральных зонах кристаллов и его содержание уменьшается к периферии, при $\lambda < 1$ - последовательность обратная.

Связь между D и λ может быть установлена путем рассмотрения процесса послынной сокращения, при котором каждая зона кристалла находится в равновесии с контактирующим водным рас-

твором. В пределе при условии, что толщина равновесных зон уменьшается до бесконечно малой величины, $\lambda = D$. Однако неизменным, хотя и недостаточным, условием этого равенства является бесконечно малая скорость сокристаллизации. А ввиду того, что последняя определяется в первую очередь степенью пересыщенности водного раствора по отношению к твердой фазе, таким условием является бесконечно малая степень пересыщения раствора в процессе сокристаллизации.

Кроме того, реальные величины λ зависят также от целого ряда других параметров кинетического характера и возможности количественного учета этих зависимостей крайне ограничены. Теоретический анализ процесса осаждения по логарифмическому закону на основе модели, учитывающей влияние только двух факторов - степени пересыщенности раствора и относительной скорости диффузии сокристаллизующихся компонентов в водном растворе, - дает следующую связь реального (λ) и предельного (λ_0) логарифмических коэффициентов распределения (McIntire, 1963):

$$\lambda = \frac{\lambda_0 S (\sigma_1 / \sigma_2)}{\lambda_0 (S - 1) + \sigma_1 / \sigma_2}, \quad (3-45)$$

где S - степень пересыщения раствора; σ_1 и σ_2 - коэффициенты диффузии соответствующих компонентов в растворе.

Для простейшего случая $\sigma_1 = \sigma_2$ эта зависимость графически представлена на рис. 3.16. Из уравнения (3-45) следует, что $\lambda \rightarrow \lambda_0$ при $S \rightarrow 1$ и изменение λ в зависимости от S может иметь различный характер; вопрос о характере зависимости λ от соотношения σ_1 / σ_2 рассматривается в работе (McIntire, 1963).

Из нашего анализа следует, что логарифмическое распределение Дернера - Хоскинса вообще описывает те системы, для которых $D_0 \ll 1$. Если $D_0 > 1$, то обычно выполняется равенство $\lambda = D$. Этот вывод, по-видимому, сделан впервые в работе (Урусов, 1980) и был подтвержден позже Малининым и Урусовым (1983) на примере

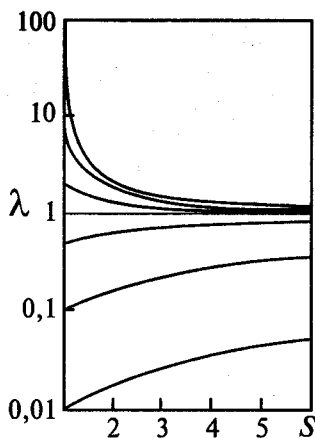


Рис. 3.16. Зависимость λ (коэффициента гетерогенного распределения примесного элемента от S (кратности пересыщения) для случая $\sigma_1 = \sigma_2$ - равенства коэффициентов диффузии компонентов раствора

подробного анализа экспериментальных данных по сокристаллизации Sr в баритах.

Изоморфное вхождение стронция в барит представляет весьма распространенное явление в условиях баритообразования. Как было показано многими исследователями и в первую очередь в работе (Starke, 1964), автором которой проводился систематический статистический анализ составов природных образцов барита, содержание стронция в барите составляет обычно от 0,1 до 3 мол.%. Содержания выше 5% относительно редки, содержания выше 12% наблюдались только в 0,35% образцов при числе проанализированных проб из разных месторождений 2301. Бариты с содержанием более 10 мол.% Sr иногда называют баритоцелестинами. Статистика содержания бария в целестинах имеет приблизительно такой же характер.

Явление вхождения стронция в состав природных баритов благодаря своей распространенности уже давно привлекало внимание минералогов и геохимиков с точки зрения возможности его использования в качестве одного из путей получения информации о генезисе и условиях образования барита. В свою очередь вопрос о соосаждении стронция как примесного компонента с $BaSO_4$ интересовал химиков-аналитиков в связи с задачами аналитической химии. Если оставить в стороне явление захвата примесного элемента растущим кристаллом за счет поверхностных сил (адсорбция и окклюзия), то соосаждение в конечном счете сводится к сокристаллизации, т.е. включению примесного компонента в качестве структурного элемента и образованию твердого раствора замещения.

Синтез смешанных барий-стронциевых сульфатов в лабораторных условиях производился разными методами: осаждением из растворов хлоридов бария и стронция путем добавления к ним растворов H_2SO_4 (Starke, 1964) или Na_2SO_4 (Blount, 1974; Renault, Brower, 1971), путем гидролиза метилсульфата (Gordon et al., 1954), или сульфамидной кислоты (Cohen, Gordon, 1961), упариванием растворов $BaSO_4$ и $SrSO_4$ в концентрированной серной кислоте (Burkhard, 1973), перекристаллизацией путем попеременного нагревания и охлаждения $BaSO_4$ в присутствии $SrCl_2$ (Brower, 1973). Этими методами удавалось синтезировать смешанные сульфаты во всем интервале составов системы $BaSO_4 - SrSO_4$. Доказательству однофазности и гомогенности синтезированных твердых растворов смешанных сульфатов посвящен ряд исследований (см. обзор и ссылки в работе Малинина, Урсова, 1983).

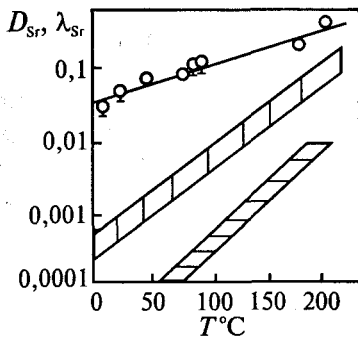


Рис. 3.17. Сводка данных по зависимости D_{Sr} (и λ_{Sr}) от температуры для системы $(Ba, Sr)SO_4$. Кружки - коэффициенты сокристаллизации по логарифмическому закону, полоса с вертикальными штрихами - идеальные растворы, полоса с горизонтальными штрихами - расчет по уравнению (3-39)

Наиболее разносторонние исследования влияния на распределение Ba и Sr различных факторов - исходного состава раствора, степени пересыщения, скорости и режима осаждения, pH, температуры, эффекта присутствия посторонних солей - выполнены в работе (Starke, 1964). Условия проведения соосаждения в этой работе (длительная выдержка осадка в контакте с раствором в сочетании с интенсивным перемешиванием на протяжении всей процедуры осаждения) как будто благоприятствует выполнению закона нормального (гомогенного) распределения примесного компонента.

На рис.3.17 показаны полученные в этом эксперименте значения коэффициентов распределения в зависимости от температуры. Представлены также кривые, построенные в предположении об идеальном характере твердого раствора, $D_{Sr} = L_{BaSO_4} / L_{SrSO_4}$, и с учетом неидеальности, D_{Sr} по уравнению (3-39).

Как видно, твердые растворы в системе $(Ba, Sr)SO_4$ ведут себя как далеко не идеальные, хотя с возрастанием температуры они несколько приближаются к идеальным.

Все другие измеренные значения $\lambda(D)$ находятся в области, ограниченной верхней и нижней линиями на рис.3.17. Очевидно также, что учет неидеальности твердых растворов не только не приближает теоретические оценки к опыту, но даже значительно увеличивает расхождение. Это может быть объяснено только тем, что соосаждение в подобных системах, а именно, при существенно меньшей растворимости кристаллизанта ($BaSO_4$) по сравнению с примесью ($SrSO_4$), проходит по логарифмическому закону Дернера - Хоскинса (3-44). Возможное пересыщение растворов в таких случаях будет также действовать в сторону увеличения расхождения

между измеренными значениями λ и ожидаемыми значениями равновесных коэффициентов сокристаллизации, когда $\lambda < 1$, как следует из (3-45) и показано на рис. 3.16.

Гипотеза логарифмического распределения может объяснить и наблюдаемое несоответствие между легкостью получения полного ряда твердых растворов BaSO_4 - SrSO_4 в лабораторных условиях и отмеченной выше редкостью средних составов в природе. Редкая встречаемость стронциевых баритов в природных условиях не может быть отнесена просто за счет низкого содержания стронция в рудообразующих растворах, поскольку целестин SrSO_4 - не столь уж редкий минерал и часто сопровождает баритовую минерализацию. Одно из возможных объяснений этого несоответствия сводится к тому, что первоначально выпавшие кристаллы сульфатов промежуточного состава могли позже подвергаться глубокой перекристаллизации с преобразованием их в крайние члены ряда BaSO_4 - SrSO_4 под действием растворов поздней генерации. Склонность к перекристаллизации кристаллов сульфатов промежуточных составов усматривается по одной версии в существовании микронеоднородностей и развитии двойникования, что показано рентгеновскими исследованиями (Renoult, Brower, 1971), по другой - в меньших размерах кристаллов промежуточного состава по сравнению с крайними членами ряда, следовательно, и в относительно большей их растворимости (Brower, 1973). Кроме того, если справедливы предположения о возможности распада твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ при температурах 0-100°C, тогда перекристаллизация обогащенного стронцием барита при низких температурах должна приводить к "очистке" его от примеси стронция.

Согласно другой точки зрения (Horog, 1968), наблюдаемое в природных условиях распределение составов барита по частоте встречаемости может быть объяснено на основе модели соосаждения компонентов по логарифмическому закону, т.е. при условии ограниченности ресурсов Ba и Sr и отсутствии перекристаллизации образующихся твердых фаз. Принципиальная диаграмма, иллюстрирующая процесс соосаждения согласно этой модели, представлена на рис.3.18.

Из этого рисунка видно, что на диаграмме составов твердых фаз имеется область (под горизонтальными или пологими участками кривых), где на образование осадка идет ничтожная по сравнению с краевыми участками диаграммы доля осаждаемых Ba и Sr. Следовательно, и встречаемость твердых фаз таких промежуточных составов гораздо менее вероятна, чем краевых. Таким образом, логариф-

мическое распределение само по себе приводит к разделению $BaSO_4$ и $SrSO_4$, давая ложную картину бимодального распада твердых растворов.

Вследствие того, что коэффициент распределения λ_{Sr} по всем данным при всех температурах значительно меньше единицы, образование стронцийсодержащих баритов должно сопровождаться обогащением остаточного раствора стронцием, причем эффект обогащения будет возрастать с уменьшением λ_{Sr} (параллельно падению температуры).

Таким образом, если рассматривать эволюцию баритообразующего раствора, содержащего Ba и Sr, при его остывании и отложении из него стронций-содержащего барита, процесс "оттеснения" стронция в остаточный раствор, а затем и обогащение им более поздних порций барита той же генерации должны проявляться еще более контрастно.

На то, что такая схема распределения стронция при процессах баритообразования действительно наблюдается, указывают данные работы (Кривовичев, 1973), в которой проводились систематические исследования содержания стронция в образцах барита; оказалось, что в пределах баритов одной генерации содержания стронция закономерно возрастает по жиле снизу вверх и от зальбандов к центру. Тем самым содержание стронция в барите в месторождениях может служить независимым индикатором эволюции баритообразования, пути движения растворов и последовательности образования генераций барита.

3.5.6. Растворы с сильным проявлением взаимодействия. Комплексообразование. Модель сложного растворителя

Значительное взаимодействие компонентов раствора характерно для тех систем, свойства компонентов которых весьма отличаются друг от друга. Умеренное взаимодействие (по Киргинцеву

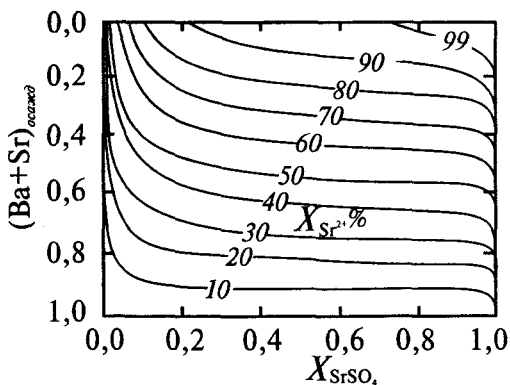


Рис. 3.18. Зависимость состава твердой фазы $(Ba,Sr)SO_4$ X_{SrSO_4} от доли осаждаемых из раствора сумм $Ba+Sr$ при разных исходных значениях мольных долей стронция в растворе

(1976), параметр $|b|=0,010-0,050$) проявляется в случае различия или только размерных характеристик, как в системах $\text{LiCl}-\text{CsCl}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3-\text{CsNO}_3-\text{H}_2\text{O}$, или только валентностей, как в системах $\text{KCl}-\text{SrCl}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaNO}_3-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ и др. Гораздо большие по величине значения параметров взаимодействия присущи системам с химическим различием компонентов раствора, как в случае $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Rb}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ или $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2-\text{CsNO}_3-\text{H}_2\text{O}$. Последние примеры едва ли представляют интерес с точки зрения теории сокристаллизации, так как компоненты полностью несмесимы в твердом состоянии.

Следует, однако, иметь в виду, что химическое различие компонентов обычно ведет и к различной их растворимости. Так, например, практически одинаковые по структурным характеристикам NaCl и AgCl (один структурный тип и близкие периоды элементарной ячейки) отличаются по растворимости на 11 порядков. Поэтому поправка даже на взаимодействие только в твердой фазе способна значительно повлиять на окончательные результаты расчета D .

Таблица 3.21

Распределение примесных компонентов при сокристаллизации труднорастворимых примесей с легкорастворимыми кристаллизантами (25°C , если не указана другая температура)

Твердая фаза	Примесь	D_0	Q , кДж/моль	$D_{расч}$	$D_{эксп}$
NaCl	Tl	$2,5 \cdot 10^5$	54,4	0,0006	0,0003
KCl	Tl	$3,8 \cdot 10^4$	14,6	57,7	2,5 (95°)
KCl	Pb	$4,5 \cdot 10^5$	16,7	50	57,1 (0°)
NaCl	Pb	$2,2 \cdot 10^6$	41,8	0,6	$0,95 \pm 0,05$
NaCl	Ag	$2 \cdot 10^{11}$	10,5	109	21 ± 2
BaCl_2	Pb	$1 \cdot 10^7$	12,6	1,1	6,1
LiCl	Pb	$4,7 \cdot 10^{11}$	83,7	0,05	0,4 (100°)
NaBr	Pb	$1,2 \cdot 10^8$	41,8	40	25 (75°)

В табл.3.21 собраны данные (Мелихов, Меркулова, 1975) о распределении микропримесей в таких ситуациях, когда кристаллизант относится к хорошо растворимым в воде солям, а примесь трудно растворима. Это приводит к большим значениям D_0 -порядка 10^5-10^{11} (см. табл.3.21). Такие значения коэффициентов равновесной сокристаллизации практически никогда не обнаружи-

ваются экспериментальными исследованиями.² Поэтому поправки на отклонение от идеальности, во всяком случае твердой фазы, оказываются совершенно необходимыми. Энергии растворения примеси в ионных кристаллах, приведенные в четвертой колонке табл.3.21, взяты из разных источников: примеси Pb в NaCl и KCl были изучены с этих позиций в работах Кристофеля (1974), для Pb в NaCl и KCl приближенные оценки Q были получены (Урусов, Дудникова, 1979), а в LiCl и NaBr они оценены на основании кристаллохимической аналогии; для Ag в NaCl имеются экспериментальные измерения теплот смешения (см. главу 2); значение $Q(\text{Pb})$ в BaCl_2 рассчитано по формуле (2-52).

При обсуждении данных табл.3.21 следует иметь в виду, что в большинстве случаев приведенные в ней $D_{\text{экс}}$ относятся не к равновесной сокристаллизации, а к захвату примеси в процессе роста кристаллов (Мелихов, Меркулова, 1975). Тем не менее обычно поправка на неидеальность поведения примеси в твердой фазе существенно сближает $D_{\text{расч}}$ и $D_{\text{экс}}$. Расхождения остаются слишком большими для NaCl : Ag и BaCl_2 : Pb .

Одно из основных объяснений расхождений между теоретическими и экспериментальными значениями коэффициентов сокристаллизации заключается в том, что такие взаимодействия в растворе, которые приводят к образованию комплексов, сильно влияют на активности солевых компонентов и их растворимости. Известны многочисленные факты повышенной растворимости плохорастворимой соли в избытке осадителя, которые объясняются образованием комплексов. Для решения задачи сокристаллизации в таких случаях необходимо знание состава и таких свойств комплексных частиц в растворе, как численные значения их констант нестойкости.

В качестве примера укажем, что экспериментальное изучение (Миронов, 1962) растворимости AgCl в водных растворах хлоридов щелочных металлов при 18 и 25°C показывает весьма значительное ее возрастание с ростом концентрации второго компонента. Это происходит за счет образования устойчивых комплексов типа $(\text{M}[\text{AgCl}_n^{1-n}])^{2-}$, где M - ионы щелочных металлов. Используя экстраполяционную формулу автора, найдем, что в насыщенном растворе $\text{NaCl}(6\text{M})$ концентрация AgCl должна достигать около 0,006M. Отсюда получаем коэффициент сокристаллизации без учета эффектов смещения в твердой фазе $D=L_1/L_2=1000$. Вводя по-

²Величина порядка 10^5 была найдена для адсорбции примеси Pb поверхностью твердой фазы NaCl . Она близко соответствует отношению растворимостей чистых веществ (см. табл.3.21).

правку на взаимодействие компонентов в твердом растворе, получим окончательно $D_{расч}=24$, что практически совпадает с опытным значением этой величины $D_{эксп}=21\pm 2$. Подобное объяснение расхождений теории с опытом, вероятно, справедливо и для таких комплексобразующих примесей, как Tl , Pb и др.

Однако имеется группа сложных равновесий в растворах, представляющая наибольший интерес с точки зрения теории сокристаллизации, рассмотрение которой допускает существенное упрощение. Речь идет о поведении двух (или более) сходных по химическим свойствам веществ в растворе сложного состава. Для решения подобных задач была предложена модель так называемого "сложного растворителя" (Белеванцев, Пещевский, 1978). Она сводится к представлению химического потенциала i -компонента в растворе

$$\mu_i = \mu_i^\circ + kNT \ln y_i + kNT \ln f_i,$$

где коэффициент активности f_i отражает влияние конкретной концентрационной обстановки, природы солевого фона, комплексобразования и т.п., в виде

$$\mu_i = \mu_i^\Phi + kNT \ln y_i,$$

причем теперь $\mu_i^\Phi = \mu_i^\circ + kNT \ln f_i$ отражает влияние среды на химический потенциал i -компонента в сложном растворе данного состава. Затем логично ввести понятие о произведении растворимости соединения в сложном растворителе L_i и получить следующее выражение для коэффициента сокристаллизации двух веществ из сложного растворителя:

$$D^\Phi = D_0^\Phi \frac{\gamma_1}{\gamma_2}, \quad (3-46)$$

где $D_0^\Phi = L_1^\Phi / L_2^\Phi$. Если сокристаллизующиеся вещества химически подобны, то можно допустить аналогичное влияние сложного растворителя на их растворимость и, следовательно, можно ожидать соблюдения таких приближительных равенств:

$$L_1^\Phi / L_2^\Phi \approx L_1 / L_2 \quad \text{и} \quad D^\Phi \approx D. \quad (3-47)$$

Имеется довольно много фактов, подтверждающих справедливость этих положений. Так, приведенные ниже данные В.Г.Хлопина (Мелихов, Меркулова, 1975) о коэффициентах сокристаллизации Ra с $Ba(NO_3)_2$ в различных средах при $25^\circ C$ показывают, что D_{Ra} почти не зависит от состава растворителя:

Растворитель	D_{Ra}
H ₂ O	1,49
0,53M раствор BaCl ₂	1,56
1,18M раствор глюкозы	1,60
0,2M раствор HgCl ₂	1,39
0,13M раствор CH ₃ COOH	1,34

Существует также много экспериментальных данных о сокристаллизации в системах, моделирующих осаждение солей из природных рассолов. Так, по данным Валяшко и др. (1976), коэффициент распределения брома между твердой фазой и солевым остатком жидкости $K_{Br} = Br_{тв.р-р} / Br_{с.о.ж}$ слабо изменяется в зависимости от состава раствора: при кристаллизации NaCl он уменьшается от 0,03 до 0,02 при добавлении в раствор до 20 вес.% MgSO₄, CaCl₂ или MgCl₂, а при кристаллизации KCl остается при тех же условиях почти постоянным и равным 0,20. Это означает, что солевой фон практически одинаково влияет на активности и растворимости обоих соосаждающихся компонентов - NaCl и NaBr, KCl и KBr.

Аналогичные результаты были получены при изучении соосаждения стронция с арагонитом при 94-99°C (Holland, 1963) в различных средах. Коэффициент сокристаллизации меняется сравнительно мало при переходе от чистой воды ($D=0,58 \pm 0,01$) к растворам 0,25M NH₄OH ($D=0,75 \pm 0,05$), 2M NaCl ($D=0,59 \pm 0,01$) и 4M NaCl ($D=0,50 \pm 0,01$).

Подобные представления успешно использовал и развивал в своих геохимических работах Л.В.Чернышев (1968,1980). Так, он показал применимость модели сложного растворителя к анализу экспериментальных данных по распределению железа между сфалеритом и водным раствором хлоридов аммония и натрия и по сокристаллизации марганца и железа со сфалеритом из водных растворов хлоридов марганца, железа и аммония при 500°C и 1000 атм. В пределах погрешности опытов среднее значение D составляло $0,034 \pm 0,010$ и не изменялось при широких вариациях состава растворов. Небольшое, но значимое увеличение D до значений $0,045 \pm 0,005$ было установлено при добавлении в водный раствор хлоридов щелочных металлов, причем это новое значение опять практически не зависело от концентрации солевого фона раствора.

В работе Урусова и др. (1980) был приведен анализ сокристаллизации Sr и Ba с Ca во флюоритах гидротермального происхождения. Как следует из эксперимента (Талинов, Хадеев, 1950), растворимость SrF_2 , BaF_2 (и, вероятно, CaF_2) в растворах NaF и KF уменьшается с ростом общей моляльности раствора практически одинаковым образом (рис.3.19). Поэтому можно использовать модель сложного растворителя (3-47) и уравнение (3-31) для расчета зависимости D от температуры в интервале 25-250°C при кристаллизации из водных растворов CaF_2-Sr^{2+} , CaF_2-Ba^{2+} , BaF_2-Ca^{2+} и BaF_2-Sr^{2+} (рис. 3.20).

Результаты этих расчетов могут быть применены для анализа состава флюоритов и реконструкции состава гидротермальных растворов. Так, находим из рис. 3.20, что D_{Sr} в системе CaF_2-Sr^{2+} при 350°C равен $\sim 10^{-3}$. Известно, что гидротермальные флюориты содержат обычно до 0,01 мол.% SrF_2 . Такие содержания стронция при малом D_{Sr} являются указанием на тот факт, что гидротермальные растворы, из которых происходит образование флюорита, должны содержать значительные концентрации стронция: содержание 0,02 мол.% SrF_2 отвечает атомному отношению Sr/Ca в маточном гидротермальном растворе, равному $(Sr/Ca)^S/D_{Sr} = 10^{-4}/10^{-3}=0,1$.

Коэффициент сокристаллизации бария в системе CaF_2-Ba^{2+}

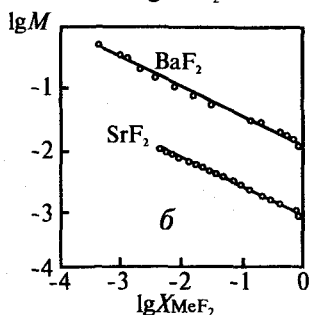
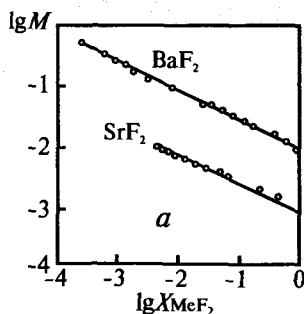


Рис. 3.19. Зависимость растворимости SrF_2 и BaF_2 от общей моляльности водного раствора NaF (а) и KF (б)

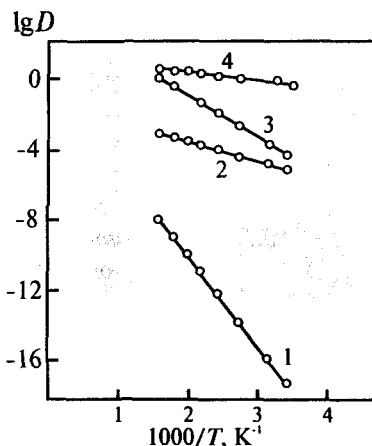


Рис. 3.20. Зависимость коэффициента кристаллизации от температуры в водных растворах систем: CaF_2-Ba^{2+} (1); CaF_2-Sr^{2+} (2); BaF_2-Ca^{2+} (3); BaF_2-Sr^{2+} (4)

при 350°C на пять порядков меньше, чем стронция, $D_{Ba} \sim 10^{-8}$; следовательно, природные флюориты практически не должны содержать бария. Поэтому при больших концентрациях бария в материнском гидротермальном растворе можно ожидать появления самостоятельной фазы BaF_2 . Именно такое предположение сделал Флейшер (Fleisher, 1970), который предсказал существование минерала BaF_2 в ассоциации с флюоритом. Открытый позже минерал франкдиксонит (Radtke, Brown, 1974) имеет состав $Ba_{0,995}Sr_{0,005}F_2$; содержание кальция в нем $\leq 0,0035\%$.

Можно оценить относительное содержание стронция в исходном материнском растворе при образовании франкдиксонита. Из рис.3.20 следует, что D_{Sr} в BaF_2 равен 2,6 при 350°C. Следовательно, при содержании 0,5 мол.% Sr отношение $(Sr/Ba)^l$ равно 0,002. Подобный расчет можно было бы провести и для $(Ca/Ba)^l$, однако это не имеет смысла, так как растворимость в твердом состоянии CaF_2 в BaF_2 при низких температурах весьма ограничена (по нашим оценкам при 200-300°C $\approx 0,01$ мол.%). По-видимому, низкое содержание кальция в франкдиксоните указывает на низкие температуры его кристаллизации в гидротермальных золотоносных жилах Невады (Radtke, Brown, 1974).

Приведенные выше аргументы говорят о несомненной пользе модели сложного растворителя. Однако нельзя упускать из виду, что это лишь приближенная модель. Появление в сложном растворе таких активных реагентов, как кислоты или органические вещества, способно оказать значительное влияние на активности компонентов и изменить картину сокристаллизации. Так, коэффициент сокристаллизации Ra- и Ba-хлоридов изменяется почти в 2 раза (от 5,3 до 9,8) при росте концентрации HCl в растворе от 0 до 4,4 M (McIntire, 1963).

3.5.7. Зависимость коэффициента сокристаллизации от состава твердой фазы

До сих пор мы рассматривали равновесную сокристаллизацию в приближении бесконечно разбавленных твердых растворов, т.е. при условии вхождения в твердую фазу чрезвычайно малых количеств примеси. На самом деле это приближение справедливо для гораздо более широких концентрационных рядов. Так, для близких к идеальности растворов (см. выше) коэффициент сокристаллизации вообще почти не зависит от состава. По данным Горштейна и Силантьевой (1953), коэффициент сокристаллизации кобальта с железом в непрерывной серии твердых растворов мелантерит

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - биберит $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ практически постоянен и составляет $0,83 \pm 0,01$, что и является свидетельством идеальности этой смеси.

Обычная же область применимости приближения разбавленных растворов простирается до одного-нескольких процентов примесного компонента в связи с тем, что только при больших содержаниях квадратическая зависимость энергетических эффектов смещения от состава становится существенной, уравнение (3-38). Напомним несколько примеров такого поведения D . Эксперименты Шмелинга (McIntire, 1963) показали постоянство D_{Sr} при кристаллизации витерита BaCO_3 из водного раствора вплоть до 1% SrCO_3 в твердой фазе, а гидротермальные опыты Эйгстера обнаружили постоянство в той же области составов D_{Cs} в санидине. Принято говорить, что в таких случаях соблюдается правило Генри. Можно ожидать, что это правило будет справедливым для микропримесей, если энергия Q не превышает 20 кДж.

Если энергия взаимодействия примеси со структурой кристалла-хозяина существенно больше и отклонения от идеальности твердой фазы, таким образом, велики, то нарушение постоянства значений D , т.е. отклонение от правила Генри, может возникнуть и при более низких концентрациях примесного компонента. Рассмотрим один пример, приведенный в работе (Iiyama, 1974), - распределение Rb между альбитом $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и водным флюидом при 600° и 1 кбар.

Энергия растворения примеси Q может быть оценена приблизительно с использованием традиционных радиусов катионов и термохимического радиуса алюмосиликатного аниона. Отсюда находим $Q=33$ кДж, что находится в неплохом согласии с эмпирической оценкой (Lagache, Sabatie, 1973). Используя уравнение (3-38) и полагая для простоты $\lg(f_2/f_1)=0$ и $Q_1=Q_2=Q$, а также учитывая, что $x_1=1-x_2$, получим

$$\lg D = \lg D_0 + \frac{2x_2 - 1}{2,303kNT} \left(Q - \frac{T}{t} \right). \quad (3-48)$$

Это уравнение позволяет рассчитать изменение D с составом. Для указанного выше примера результаты расчета приведены на рис.3.21, где даны также экспериментальные точки и кривая, полученная по модели Ииямы (Iiyama, 1974). Можно видеть, что расчеты по уравнению (3-48) в целом согласуются с опытом, тогда как модель Ииямы противоречит ему. Нужно сказать, что такое противоречие сопровождается и некоторые другие примеры Ииямы.

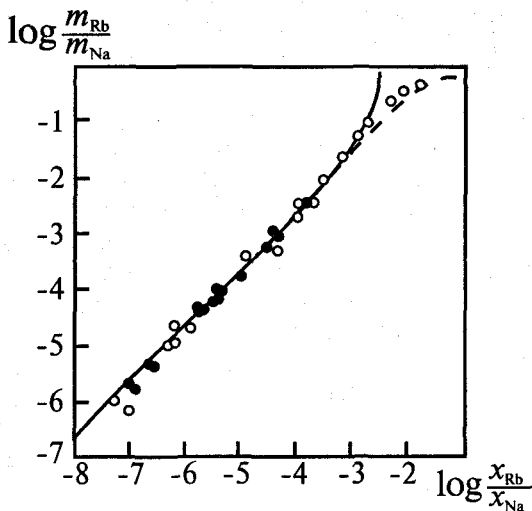


Рис. 3.21. Распределение рубидия между альбитом и водным флюидом при 600°C и 1 кбар. Сплошная линия - модель Ииамы, пунктир - уравнение (3-48)

Из уравнения (3-48) следует, в частности, важный вывод о том, что коэффициент сокристаллизации должен в общем случае повышаться с ростом содержания примеси. В том случае, когда асимметрия смесимости отсутствует или мала, т.е. $Q_1=Q_2$, в области средних составов, $x=0,5$, коэффициент сокристаллизации должен приблизиться к D_0 из-за взаимного погашения парциальных энергетических эффектов. Рассмотрим конкретный пример: систему аркантит K_2SO_4 - таралакоит $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C . Величина D_{Cr} в этой системе изменяется от 0,008 при микроконцентрациях K_2CrO_4 до 0,074 при концентрациях этого компонента в твердом растворе 72 вес.% (69 мол. %) (Горштейн, 1974). Из отношения произведений растворимости имеем

$$D_0 = L_{\text{K}_2\text{SO}_4} / L_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 10^{-1,85} / 10^{-0,62} = 10^{-1,23} = 0,059.$$

Энергия смешения Q , оцененная по энергетической теории, составляет 6,0 кДж. Отсюда $D_{\text{Cr}}=0,006$, что близко совпадает с экспериментальным значением D_{Cr} для микроконцентраций, тогда как рассчитанное значение D_0 близко, как и ожидалось, к экспериментальному значению коэффициента сокристаллизации для средних составов.

Модель сокристаллизации из раствора, изложенная выше, может быть полезной для решения целого ряда обратных задач, например, для оценки неизвестных растворимостей компонентов или

их кристаллохимических характеристик. Рассмотрим один любопытный пример: определение радиуса одновалентного менделеевия Md^{+} из экспериментальных данных о коэффициентах сокристаллизации из водно - спиртового раствора $MdCl$ с $NaCl$ ($D=2,2 \pm 0,4$) и KCl ($D=0,22 \pm 0,03$), измеренных Михеевым и др. (Mikheev et al., 1980). В другой работе этих авторов (Mikheev et al., 1982) был предложен следующий путь решения этой задачи, осложненной отсутствием данных о растворимости $NaCl$ в водно - спиртовом растворе. Вычитанием друг из друга уравнений (3-35), записанных для $D_{Md/NaCl}$ и $D_{Md/KCl}$ соответственно, можно исключить неизвестное значение ρL_{MdCl} и решить полученное таким образом уравнение относительно $r_{Md^{+}}$. Значение радиуса Md^{+} было найдено равным $1,17 \pm 0,02 \text{ \AA}$, т.е. оказалась промежуточной между радиусами Na^{+} и K^{+} и близким к теоретическим расчетам этого радиуса методом Хартри-Фока ($1,21 \text{ \AA}$). Теперь, воспользовавшись найденным значением $r_{Md^{+}}$, можно оценить неизвестную растворимость $MdCl$, которая оказалась близкой к растворимости KCl в тех же растворах. Эти расчеты подтвердили допущение о стабильности одновалентного состояния менделеевия.

3.5.8. Зависимость коэффициента сокристаллизации от температуры

Из уравнений (3-38) и (3-39) можно легко получить следующую общую зависимость D от температуры:

$$\log D = aT^{-1} + b, \quad \ln D$$

где a и b - некоторые константы. Другими словами, если зависимость D_0 от температуры слабо выражена и не носит сложного характера, то $\log D$ находится в линейной зависимости от обратной температуры.

Линейность обычно подтверждается на опыте, как показывает рис.3.22, заимствованный из обзора (McIntire, 1963). На рисунке 3.23 показана

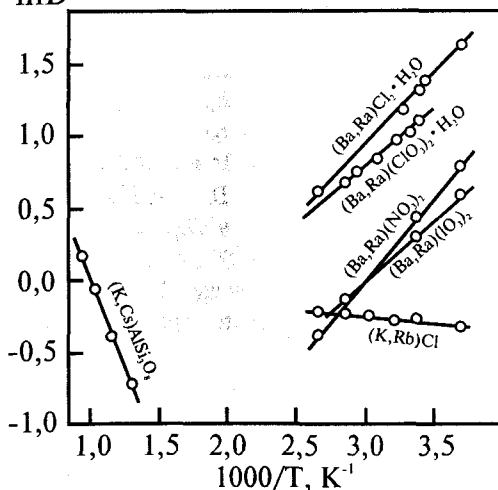


Рис. 3.22. Линейная зависимость $\ln D$ от обратной температуры

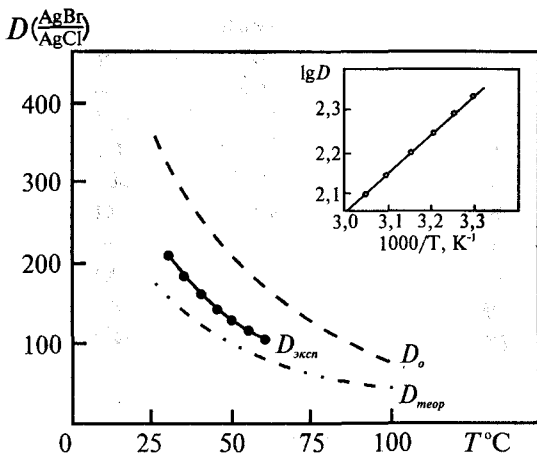


Рис. 3.23. Экспериментальная и рассчитанная в двух приближениях зависимости коэффициента сокристаллизации брома с хлоридом серебра от температуры. На врезке - линейная зависимость от $1/T$

зависимость экспериментальных и рассчитанных в двух приближениях (D_0 и D) коэффициентов сокристаллизации брома и хлора в системе $AgCl-AgBr-H_2O$ от T . Можно видеть, что в этом случае и значения D_0 обнаруживают сильную зависимость от температуры, тогда как поправка на неидеальность твердых растворов, не меняя характер зависимости, существенно сближает экспериментальные и теоретические значения по величине. Поскольку оба вклада в D_{Br} имеют логарифмический характер функциональной зависимости от $1/T$, то линейность в координатах $\log D-1/T$ сохраняется и в этом случае (рис. 3.23).

С другой стороны, предположение о независимости D_0 от температуры для системы $KCl-RbCl-H_2O$ (экспериментальных данных о значениях $\Delta G_T^{\circ}(RbCl)$ недостаточно) позволяет успешно понять небольшие изменения $D_{эксп}$ с T за счет эффектов смешения. Экспериментальные значения D_{Br} возрастают от 0,066 до 0,146 при росте температуры от 0 до 100° , а значения D_{Br} , рассчитанные по уравнению (3-39), составляют для 25° 0,11 (см. также табл.3.19), а для 100° - 0,156, что практически совпадает с экспериментальным определением. На основании этого можно довольно уверенно определить термодинамические свойства $RbCl$, по крайней мере в интервале $0-100^{\circ}C$.

Если при нагревании происходит фазовое превращение, то величина D испытывает скачкообразное изменение в точке фазового перехода. Например, при распределении Pb между кристаллами

нитрата стронция и водным раствором наблюдалось скачкообразное изменение $D_{р\ddot{y}}$ при 32° , когда гидрат $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ превращается в безводную соль (рис. 3.24).

3.5.9. Некоторые применения коэффициентов сокристаллизации из водного раствора

Прикладные аспекты теории сокристаллизации многочисленны и неоднократно обсуждались (McIntire, 1963; Мелихов, Меркулова, 1975). Они связаны с тем, что сокристаллизацию используют в лаборатории как индикатор физико-химических процессов, а в промышленности и препаративной химии для очистки, концентрирования, разделения веществ и получения твердых фаз с заданным содержанием примеси и, следовательно, с заданными свойствами.

В геохимии применения сокристаллизации также хорошо известны. Достаточно упомянуть, что бром в соляных месторождениях, где он замещает обычно хлор в таких минералах, как галит NaCl , сильвин KCl , карналлит $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, широко используется для расшифровки генезиса рассолов и отложений солей, для установления последующей истории месторождений и, наконец, для их поиска (Валяшко, 1956; Валяшко и др., 1976).

Мы остановимся в заключение только на одном важном аспекте применения экспериментальных коэффициентов сокристаллизации. Он заключается в возможности решения обратной задачи, т.е. определении по уравнениям (3-38), (3-39) из $D_{\text{эксн}}$ неизвестных термодинамических характеристик смешения. Такие определения проводились более или менее успешно во многих работах. Широкое применение этого метода оправдывается тем, что во многих случаях по принципиальным причинам (ограниченная взаимная смесимость в твердой фазе, отсутствие подходящего растворителя и т.п.) прямое калориметрическое определение таких характеристик оказывается невозможным. В качестве примера од-

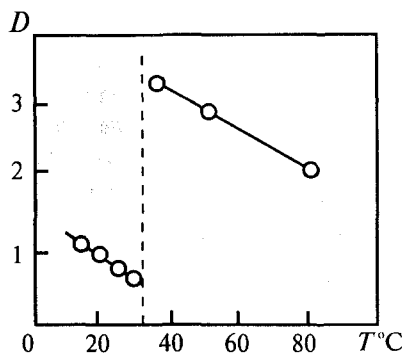


Рис. 3.24. Скачкообразное изменение коэффициента сокристаллизации свинца с нитратом стронция в точке фазового превращения последнего

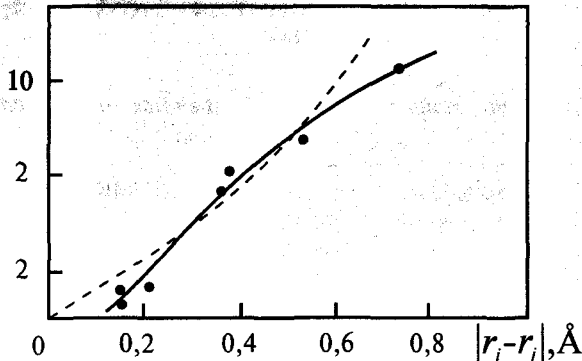
$\Delta G_{изб}$ ккал/моль

Рис. 3.25. Эмпирическая (сплошная линия и точки) и теоретическая (пунктир) зависимости энергий растворения изовалентных примесей в щелочных полевых шпатах от разности радиусов ионов

ной из работ такого плана назовем исследование Лагаш и Сабатье (Lagache, Sabatie, 1973), в котором гидротермальным методом при 650° и 1 кбар было изучено распределение Na, K, Rb и Cs между бинарными и тройными полевыми шпатами и водным флюидом. Предполагая с большим основанием, что последний является идеальным, авторы этой работы рассчитали значения энергий и $\Delta G_{изб}$ для этих изовалентных замещений. На рисунке 3.25 $\Delta G_{изб}$ показаны в зависимости от разности радиусов замещающего и замещаемого ионов, пунктиром показана соответствующая кривая, рассчитанная по уравнению (2-52). Можно отметить хорошее согласие двух независимых рядов значений и указать на то, что расхождение при больших $r_i - r_j$ связано с тем, что экспериментальные $\Delta G_{изб} \sim Q$ включают и некоторую компенсирующую добавку за счет колебательной энтропии (последний член уравнения (3-39)).

3.6. Распределение примесных компонентов между сосуществующими кристаллическими фазами (фазовое соответствие)

Учению о закономерностях распределения изоморфных компонентов между равновесно сосуществующими твердыми минеральными фазами, которое иногда называют фазовым соответствием (Перчук, Рябчиков, 1976), посвящено очень большое число экспериментальных и теоретических исследований. В рамках настоящей монографии невозможно сделать сколько-нибудь исчерпывающего обзора этих работ, поэтому здесь лишь на нескольких характерных

примерах будут обрисованы общие принципы такого подхода (Урусов, 1979). Его применение для целей геотермобарометрии будет также дано в одной из последующих глав.

3.6.1. Классификация диаграмм фазовых соответствий и коэффициенты распределения

Равновесное распределение i - примеси между фазами I и II подчиняется условию равенства ее химических потенциалов в этих фазах :

$$\begin{aligned} \mu_i^I &= \mu_i^{II}, \\ \mu_i^{\circ I} + kNT \ln a_i^I &= \mu_i^{\circ II} + kNT \ln a_i^{II}. \end{aligned} \quad (3-51)$$

Это общее условие приводит к близкому подобию между дальнейшими выкладками и теми, которые уже были проделаны в предыдущих разделах этой главы (см. разделы 4 и 5). На основании аналогичных рассуждений получим для коэффициента распределения i - компонента между кристаллическими фазами:

$$kNT \ln K_i = kNT \ln \frac{x_i^{II}}{x_i^I} = \Delta\mu_i^{\circ} + kNT \ln \frac{\gamma_i^I}{\gamma_i^{II}}, \quad (3-52)$$

$$\ln K_i = \ln K_i^{\circ} + \ln K_i', \quad K_i = K_i^{\circ} K_i',$$

где $\Delta\mu_i^{\circ}$ - разность химических потенциалов i - компонента в фазах I и II. Часто бывает удобно рассмотреть коэффициент распределения в другом виде, как коэффициент разделения D :

$$kNT \ln D_i = kNT \ln \frac{x_i^{II} x^I}{x_i^I x^{II}} = \Delta\mu_i^{\circ} + kNT \ln \frac{\gamma_i^I \gamma^{II}}{\gamma_i^{II} \gamma^I}, \quad (3-53)$$

$$\ln D_i = \ln D_i^{\circ} + \ln D_i', \quad D_i = D_i^{\circ} D_i',$$

где x и γ - концентрация и активность основного компонента, $\Delta\mu^{\circ}$ - разность химических потенциалов основного компонента в двух фазах. Из уравнений (3-52) и (3-53) следует, что распределение управляется как свойствами чистых веществ $\ln K_i^{\circ} = \Delta\mu_i^{\circ} / kNT$, так и отклонением твердых растворов от идеальности, выраженным отклонением коэффициентов активности γ от единицы: $\ln K_i' = \ln(\gamma_i^I / \gamma_i^{II})$. Коэффициент идеального распределения или разделения $K^{\circ}(D^{\circ})$ может быть вычислен, если известны термодинамические функции участвующих в реакции веществ, коэффициент, учитывающий неидеальность $K'(D')$, вводится как с помощью энергетической теории твердых растворов (глава II), так и путем экспериментального измерения избыточных функций смешения.

По природе первого ("идеального") эффекта в уравнениях (3-52) и (3-53) равновесия с перераспределением изоморфных компонентов между твердыми фазами можно разделить на три основные группы: 1) сосуществование фаз распада твердого раствора (без полиморфного превращения); 2) распад твердого раствора благодаря полиморфному превращению; 3) распределение изоморфных компонентов между продуктами обменной реакции.

В первой группе, очевидно, $\Delta\mu_i^0$ обращается в нуль, так как стандартные состояния i - компонента в обеих фазах тождественны. Поэтому описание такого равновесия целиком сводится к задаче отыскания кривой распада твердого раствора (сольвуса), которая уже рассматривалась ранее (глава 2). Существенно новые черты проявляются только в двух последних группах; рассмотрим их далее подробно на примере сульфидных равновесий.

3.6.2. Распад твердого раствора благодаря полиморфному превращению

В этой группе равновесий $\Delta\mu_i^0$ есть не что иное, как свободная энергия полиморфного перехода, уравнение (3-52), или разность свободных энергий полиморфных превращений, уравнение (3-53). В свою очередь, однако, по относительной роли эффектов смешения в ней удобно выделить две подгруппы: а) распределение изоморфного компонента без изменения его координационного числа; б) распределение с изменением координации изоморфной примеси. К первой подгруппе относятся, например, распределения изоморфных примесей между сфалеритом и вюрцитом; примером, относящимся ко второй подгруппе, является распределение изоморфных примесей между сфалеритом и вюрцитом (к.ч. 4) и минералами со структурами типа NaCl (к.ч. 6), например, галенитом PbS, или NiAs (к.ч. 6), например, пирротином $Fe_{1-x}S$.

Рассмотрим вначале более простые равновесия подгруппы "а", в которой роль эффектов смешения может оказаться пренебрежимо мала. Именно этому случаю отвечают, например, распределения Mn и Cd между сфалеритом (S) и вюрцитом (W), которые можно изобразить реакцией



Применяя к этой реакции уравнения (3-53), найдем

$$\ln D_{Me}^{S-W} = \frac{\Delta\mu_{ZnS} - \Delta\mu_{MeS}}{kNT} + \ln \frac{\gamma_{MeS}^S \gamma_{ZnS}^W}{\gamma_{MeS}^W \gamma_{ZnS}^S}$$

где $\Delta\epsilon$ - свободные энергии превращения кубической модификации в гексагональную для соответствующего соединения. Переходя к эффектам смешения, отметим сразу, что против распространенного мнения коэффициенты активности γ для рассматриваемых твердых растворов значительно отличаются от единицы, т.е. поведение этих растворов заметно отклоняется от идеального. В случае ZnS-CdS это объяснено довольно большой разнице размеров ($\Delta R/R = 0,071$), в случае ZnS-MnS ($\Delta r/R = 0,034$) - разности степеней ионности, превышающей условную границу $\Delta\epsilon \leq 0,05$: при $\Delta\epsilon > 0,05$ необходимо учитывать вклад в теплоту смешения эффекта различия характеров химической связи. Термохимические оценки разностей максимальных степеней ионности в соответствующих сульфидах (таблица VI - 14 из книги: Урусов, 1975) дают $\Delta\epsilon = 0,02$ для первой системы и 0,07 - для второй. Располагая этими оценками, рассчитаем Q по формуле (2-52) и затем области несмесимости в соответствующих псевдобинарных системах. Результаты этих вычислений, показанные на рис.3.26, хорошо согласуются с экспериментом: в соответствии с данными Таусона и Чернышева (1977), твердые растворы ZnS-CdS при 250°C в интервале 23-70 мол.% CdS не образуются, а по данным Шназе (1933), в системе ZnS-MnS при осаждении из кипящих водных растворов (100°C) твердые растворы со структурой сфалерита не образуются в интервале 20-89 мол.% MnS, а вюрцитовые - в интервале 32-84 мол.% MnS.

Существенно, однако, что участвующие в равновесии А кубические и гексагональные твердые растворы (Zn, Cd)S и (Zn, Mn)S обладают практически одинаковыми отклонениями от идеальности: разности межатомных расстояний и характеров химической связи $ZnS_{гекс} - CdS_{гекс}$ и $ZnS_{куб} - CdS_{куб}$ почти одинаковы, то же относится к парам с участием Mn. Это означает, что отношение

$T^{\circ}C$

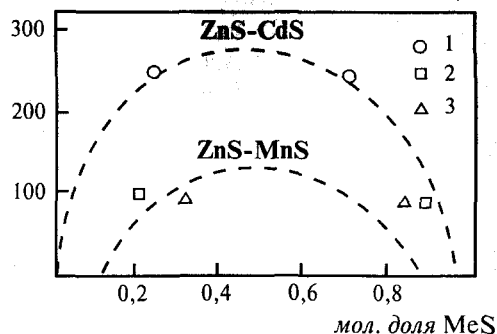


Рис. 3.26. Рассчитанные кривые распада твердых растворов в системах ZnS-CdS и ZnS-MnS. Экспериментальные данные: 1 - сосуществующие твердые растворы ZnS-CdS; 2 - сосуществующие твердые растворы ZnS-MnS сфалеритовой структуры; 3 - то же, вюрцитовой структуры

$\gamma_I^I \gamma_{II}^I / \gamma_I^{II} \gamma_{II}^I$ в уравнении (3-53) для таких равновесий почти не отличается от единицы. Поэтому распределение примеси управляется целиком первым эффектом в этом уравнении, который представляет собой разность свободных энергий соответствующих полиморфных превращений для MnS и ZnS, или CdS и ZnS.

Измерения D в значительном интервале температур (с помощью гидротермальных опытов и сухих отжигов) для обеих бинарных систем были сделаны в работах (Таусон, Чернышев, 1977; Таусон и др., 1977). Данные этих авторов использованы в табл. 3.22 для вычислений значений D от 400° до 800°C. Можно видеть, что для обеих систем D постоянны в пределах погрешности определения составов сосуществующих фаз ($\pm 0,5-2$ мол%). Усредняя по температурному интервалу, получим $D_{Cd} = 1,26 \pm 0,04$ и $D_{Mn} = 1,34 \pm 0,04$. Отсюда находим разности свободных энергий полиморфных превращений $\Delta\mu_{MeS} - \Delta\mu_{ZnS}$ по уравнению (3-53), а затем и $\Delta\mu_{MeS}$, используя оценки $\Delta\mu_{ZnS}$ из измерений низкотемпературных теплоемкостей сфалерита и вюртцита (Stuve, 1974), приведенные в табл. 3.22. Рассчитанные таким образом значения свободных энергий $S \rightarrow W$ полиморфных превращений CdS и MnS приведены в табл. 3.22 и показаны на рис. 3.27 как функции T .

Таблица 3.22

Расчет свободных энергий полиморфных переходов сфалерит-вюртцит для CdS и MnS

T , °К	$\Delta\mu_{ZnS}$, Дж/моль	ZnS-CdS			ZnS-MnS		
		D_{Cd}	$\Delta\mu_{CdS} - \Delta\mu_{ZnS}$ Дж/моль	$\Delta\mu_{CdS}$ Дж/моль	D_{Mn}	$\Delta\mu_{CdS} - \Delta\mu_{ZnS}$ Дж/моль	$\Delta\mu_{CdS}$ Дж/моль
1073	84	1,27	-2050	-1966	1,39	-2636	-2552
973	126	1,23	-1862	-1715	1,28	-2343	-2218
873	167	1,19	-1674	-1506	1,34	-2092	-1925
773	209	1,28	-1464	-1255	1,38	-1883	-1674
673	251	1,32	-1297	-1046	1,31	-1632	-1380

Из практически линейных зависимостей $D_m - T$ легко найти следующие термодинамические характеристики переходов: MnS $\Delta H = 670 \pm 120$ Дж/моль, $\Delta S = 0,72 \pm 0,01$ э.е.; CdS $\Delta H = 460 \pm 40$ Дж/моль,

$\Delta S = 0,52 \pm 0,10$ э.е. Отсюда получаем оценки температур соответствующих процессов $T_{np} = \Delta H / \Delta S = 220 \pm 80^\circ\text{K}$ для MnS и $210 \pm 80^\circ\text{K}$ для CdS.

Приведенные выше оценки можно сопоставить с имеющимися экспериментальными данными. Так, в работе (Oldburg, Caines, 1962) путем длительных гидротермальных опытов было показано, что 250°C являются еще слишком высокой температурой для равновесного превращения гринокита α -CdS в хоулит β -CdS. С другой стороны, выше 300°C хоулит довольно быстро превращается в гринокит (Шалимова, Андрушко, 1964; Hartmann, 1966). Авторы работы (Oldburg, Caines, 1962), анализируя собственные и литературные экспериментальные данные, пришли к выводу, что хоулит может быть стабильной модификацией только при низких T , вероятно, близких к комнатной, что не противоречит нашей оценке.

Известно, что красные модификации MnS (кубический γ -MnS и гексагональные β -MnS) при комнатной температуре переходят в устойчивую зеленую форму - алабандин α -MnS. Низкими температурами полиморфных превращений обусловлено отсутствие модификации γ -MnS со сфалеритовой структурой в природе и чрезвычайная редкость хоулита β -CdS. Впрочем, гексагональный β -MnS встречается в органических илах Балтийского моря.

3.6.3. Равновесие фаз с различными координационными числами

Перейдем теперь к рассмотрению фазовых соответствий минералов с различными координационными числами примесных и основных компонентов. В работе (Bethke, Barton, 1971) экспериментально изучено распределение Cd и Mn между ZnS (сфалерит, вюртцит) и галенитом PbS. Распределяясь между этими минералами, примесь изменяет свое координационное число от 4 до 6, что ведет в отличие от предыдущего случая к существенному изменению энергетических характеристик. При этом нужно ожидать, что оба эффекта в уравнении (3-53) будут значительными по величине. В приближении бесконечно разбавленных твердых растворов, когда можно не учитывать отклонений от единицы коэффициентов активности главных компонентов и зависимости от состава для парциальных энтальпий смешения примесных компонентов, энтальпия реакции перехода примеси из фазы I в фазу II (I-галенит, II-сфалерит) выразится следующим образом:

$$\Delta \bar{H} = \Delta \mu^\circ + \bar{H}_{II} - \bar{H}_I = \Delta E + Q_I - Q_{II}, \quad (3-54)$$

где ΔE - энергия предпочтения тетраэдрической координации для данного двухвалентного металла, Q_I - параметр взаимодействия в сфалеритовом (вюртцитовом), Q_{II} - в галенитовом твердых растворах.

Ниже приведены отдельные энергетические вклады и полная энтальпия таких реакций (все значения в кДж/моль), как рассчитанная нами, так и оцененная из зависимости экспериментальных K_i от температуры в интервале 600-900°C по известному соотношению $\ln K/d(1/T) = -\Delta H_{\text{эксп}}/kN$ в работе (Bethke, Barton, 1971):

Реакция перехода	ΔE	$Q_{II}(\text{PbS})$	$Q_I(\text{ZnS})$	$\Delta H_{\text{расч}}$	$\Delta H_{\text{эксп}}$
$\text{CdS}_{\text{GI}} - \text{CdS}_{\text{S}}$	-11,7	19,6	9,20	-22,2	-39,7±4,6
$\text{MnS}_{\text{GI}} - \text{MnS}_{\text{S}}$	+8,8	49,4	6,69	-33,9	-26,8±17,2
$\text{MnS}_{\text{GI}} - \text{MnS}_{\text{W}}$	+9,6	49,4	6,69	-33,1	-43,1±20,9

Здесь энергии полиморфных превращений ΔE (энергии предпочтения октаэдрической координации) заимствованы из анализа, проведенного ранее (Урусов, 1977), параметры взаимодействия Q рассчитаны по уравнению (2-52) с учетом различия как размеров, так и характеров химической связи (для реакции перераспределения Mn). Можно видеть, что учет эффектов смешения очень приближает рассчитанные величины энтальпий реакций обмена изоморфными примесями к экспериментальным, так что в пределах довольно больших ошибок последних наблюдается разумное согласие между теорией и экспериментом. В то же время приближение идеальных растворов, учитывающее только тепловой эффект полиморфного превращения ΔE , ошибочно передает и знак, и величину $\Delta H_{\text{эксп}}$.

Для равновесия галенит - сфалерит K_{Cd} и K_{Mn} оказываются при каждой температуре независимыми от состава в пределах узкой области стабильности сфалеритовой структуры - до 5-10% MeS. Однако изотермы распределения Cd и Mn в равновесии галенит - вюртцит описываются *s*-образными кривыми, что указывает на отчетливую зависимость K от состава внутри гораздо более широкой области устойчивости вюртцитовой модификации ZnS с примесями. Эта зависимость обусловлена тем, что энтальпия реакции обмена примесями на самом деле является функцией состава из-за концентрационной зависимости эффектов смешения:

$$\Delta \bar{H}(x) = \Delta E + (1-x_1)^2 Q_{II} - (1-x_2)^2 Q_I, \quad (3-55)$$

где x_1 и x_2 - содержания MeS в вюрцитом и галенитовом твердых растворах соответственно. На рис.3.28 показаны экспериментальная изотерма 850°C распределения Mn между вюрцитом и галенитом и соответствующая теоретическая кривая, рассчитанная с учетом зависимости ΔH от состава. Можно видеть, что обе кривые отклоняются от прямой $K=8$ в одну сторону, с ростом содержания MnS вюрцит относительно обогащается этим компонентом.

Особенно существенно должно быть влияние эффектов смешения и полиморфных превращений на распределение Sn между галенитом и сфалеритом. Этот вывод следует из факта резкой ограниченности пределов замещения оловом свинца в PbS и цинка в ZnS . Эти пределы при разных температурах были экспериментально исследованы в работах Некрасова (1976), они приведены ниже вместе с оценками коэффициента распределения Sn между ZnS и PbS :

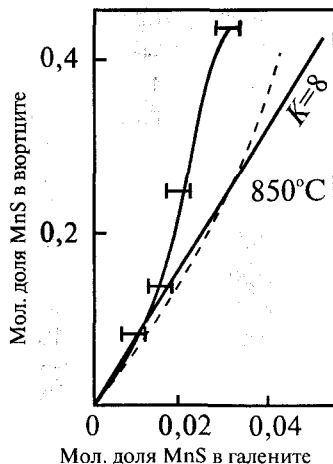


Рис. 3.28. Распределение марганца между вюрцитом и галенитом в зависимости от его содержания. Пунктиром показана теоретическая кривая

$T, ^\circ\text{K}$	Растворимость SnS в PbS , мол. %	Растворимость SnS в ZnS , мол. %	$K_{\text{эсп}}$
573	$2,5 \pm 0,5$	-	-
623	(2,7)	$0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,005$
673	$3 \pm 0,5$	-	-
723	(3,5)	$0,06 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,01$
973	$6 \pm 0,5$	-	-
1109	$15 \pm 0,5$	-	-

Проведем анализ энергетических причин преимущественного вхождения олова в галенит в рассматриваемой сульфидной ассоциации. Напомним, что герценбергит $\beta\text{-SnS}$ превращается в $\alpha\text{-SnS}$ со структурой, аналогичной структуре PbS , при 602°C и с небольшим тепловым эффектом. Поэтому основной вклад в энергию смешения и ограничение растворимости $\alpha\text{-SnS}$ в PbS возникает из-за различия размеров их кубических ячеек. Период ячейки $\alpha\text{-SnS}$ может быть определен довольно грубо путем линейной экстрапо-

ляции размеров ячейки PbS с примесями Sn в сторону чистого SnS. Это дает $a(\alpha\text{-SnS})=5,54 \text{ \AA}$ и, следовательно, межатомное расстояние Sn-S составляет $2,77 \text{ \AA}$. Более точное значение $a(\alpha\text{-SnS})=5,445 \text{ \AA}$ следует из прямых электронографических измерений на пленке кубической модификации SnS, полученной осаждением паров на кристалл каменной соли (Batachare, Goswami, 1962). Отсюда расстояние Sn-S равно $2,72 \text{ \AA}$ и, таким образом, для этой системы $\Delta R/R=0,08$ и значение энергии $Q=19,2 \text{ кДж/моль}$.

Напротив, размеры Sn и Zn в тетрадрах из атомов S довольно близки, если учесть, что межатомное расстояние Sn-S в станнине $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ с упорядоченной структурой сфалеритового типа $2,43 \text{ \AA}$. Поэтому для смесимости олова и цинка в сфалерите получаем $\Delta R/R=0,034$, размерный вклад в энергию смещения составляет лишь $2,5 \text{ кДж}$. Более существенной является доля энергии смещения за счет различия характеров химической связи Sn-S и Zn-S. Если электроотрицательности Pb и Sn одинаковы, то Sn(1,8) и Zn(1,6) различны, что соответствует разнице в степенях ионности связи около $0,06$. Это дает вклад в энергию смещения $\sim 14 \text{ кДж}$, так что полное значение $Q \approx 16 \text{ кДж/моль}$. Оно характеризует, очевидно, энергетику смещения Sn и Zn в системе станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - сфалерит ZnS как близкую к энергетике смещения в системе $\alpha\text{-SnS-PbS}$. Можно также принять, что смесимость Fe и Zn в первой системе близка к идеальной на тех основаниях, что межатомное расстояние Fe-S в станнине ($2,36 \text{ \AA}$) практически одинаково с расстоянием Zn-S в сфалерите ($2,35 \text{ \AA}$) и что взаимная растворимость станнина $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ и кестерита $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ неограничена (Некрасов, 1976). Тогда критическая температура распада твердых растворов станнина и сфалерита будет определяться приведенной выше оценкой энергии Q и оказывается $T_{кр} = Q/2\kappa N = 1000^\circ\text{K} = 730^\circ\text{C}$. Именно при температуре около 800°C и начинается распад смеси в указанной системе (Некрасов, 1976). Однако растворение герценбергита SnS в ZnS требует полиморфного превращения первого в структуру типа сфалерита (вюртцита) и связано с изменением координационного числа от 6 к 4. Этот процесс требует затраты около 25 кДж/моль : такое значение $\Delta\mu_{\text{SnS}}$ вытекает из приведенных ранее коэффициентов распределения олова между сфалеритом и галени- том. Рассмотренный случай дает своеобразный пример практически полной компенсации больших по величине эффектов смещения и преобладающей роли энтальпии полиморфного превращения.

3.6.4. Распределение изоморфных компонентов между продуктами обменной реакции

В отличие от реакции типа А "химический" вклад в ΔG_T типичных обменных равновесий связан с различием химической природы продуктов реакции (в частном случае и с различием структуры). Так, например, реакция



описывает распределение Se между галенитом и сфалеритом. Это равновесие изучено экспериментально в интервале от 450 до 890°C в работах (Bethke, 1971; Таусон и др., 1977; Yamamoto et. al., 1984). Зависимость коэффициента распределения

$$\log D_{\text{Se}}^{\text{Gl-S}} = x_{\text{Se}}^{\text{Gl}} x_{\text{S}}^{\text{S}} / x_{\text{S}}^{\text{Gl}} x_{\text{Se}}^{\text{S}} = D_0 \frac{\gamma_{\text{S}}^{\text{Gl}} \gamma_{\text{Se}}^{\text{S}}}{\gamma_{\text{Se}}^{\text{Gl}} \gamma_{\text{S}}^{\text{S}}}$$

от температуры выражается уравнением

$$\log D_{\text{Se}}^{\text{Gl-S}} = 2,85/T - 1,24.$$

Из него нетрудно найти энтальпию реакции обмена: $\Delta H_{637-1063}^0 = -2,85 \cdot 2,3kN = -54,3 \pm 6,3$ кДж/моль. Рассчитаем эту величину для обменной реакции (B) без учета эффектов смешения: $\Delta H_{298}(\text{B}) = -54,7$ кДж/моль. Влияние температуры на тепловой эффект этой реакции невелико: $\Delta(H_T - H_{298})$ для нее составляет -0,4; -1,1; -1,7 кДж/моль при 600, 900 и 1200°K соответственно. Констатируя совпадение с опытом уже на этом этапе, учтем тем не менее эффекты смешения в приближении бесконечно разбавленных растворов:

$$\Delta H_{\text{см}}(\text{B}) = Q_I - Q_{II} = 2,9 - 3,8 = -0,9 \text{ кДж/моль.}$$

Здесь Q_I и Q_{II} - параметры взаимодействия для селенидного компонента в сфалеритовом и галенитовом твердых растворах соответственно. Полная энтальпия реакции (B) $\Delta H_{298-1200} = 55,6-57,3$ кДж/моль в пределах ошибок опыта согласуется с указанной выше экспериментальной оценкой. Отметим, что это тот случай, когда эффект смешения относительно весьма мал и сравним по величине с влиянием температуры на тепловой эффект. Однако нужно подчеркнуть, что это связано с компенсацией отклонений от идеальности обоих твердых растворов, а не с идеальностью твердых растворов. Напомним, что Бетке и Бартон (1971), установившие "идеальное поведение" (независимость D от состава для каждой температуры опыта) твердых растворов галенита и сфалерита с добавками селена, предусмотрели и альтернативную возможность, которая состоит "во взаимной компенсации отклонений от идеальности в обеих фазах, что может привести к кажущемуся идеальному поведению".

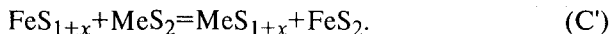
Однако такая компенсация является скорее исключением из правила, чем правилом. Так, например, для распределения Te между галенитом и сфалеритом ($\Delta H_{298}^{\circ} = -58,9$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{см}} = Q_1 - Q_2 = 23,0 - 33,0 = -10,0$ кДж/моль) эффект смешения составляет почти 20% энтальпии реакции обмена, что должно существенным образом отразиться на величине и температурной зависимости коэффициента распределения. К сожалению, это равновесие еще не изучено экспериментально.

Еще более характерным должно быть влияние эффектов смешения на распределение примесей между пирротинном Fe_{1-x}S и пиритом FeS_2 , что связано с различием кристаллохимических факторов смешения в обеих фазах. Это различие вызвано отчасти тем, что сульфид железа относится к так называемым высокоспиновым соединениям (слабое кристаллическое поле, неспаренные d -электроны, ферромагнетик), а дисульфид - к низкоспиновым (сильное кристаллическое поле, спаренные d -электроны, диамагнетик), а отчасти своеобразной геометрией пиритного радикала S_2 (гантель с расстоянием между атомами S около $2,1 \text{ \AA}$).

Распределение Sn , Co и Ni между пиритом и пирротинном изучено экспериментально в ряде работ (Безмен и др., 1973; Безмен и др., 1975). В них проведен также теоретический расчет распределения Me между FeS и FeS_2 в приближении идеальных растворов. Однако при теоретическом анализе этих равновесий, которые в общем виде можно описать реакцией



где индексы x и y обозначают отклонения моносulfидов от стехиометрического состава, возникает целый ряд серьезных проблем. Можно согласиться с авторами работы (Безмен и др., 1975), допустившими равенство отклонений от стехиометрии пирротина FeS_{1+x} и примесного моносulfида MeS_{1+x} , что исключает из равновесия участие серы:



Это предположение во всяком случае справедливо для области малых содержаний примеси, где замещение проходит по схеме $(\text{Fe}, \text{Me})\text{S}_{1+x}$, и становится менее точным по мере увеличения содержания второго компонента. Не столь очевиден переход к рассмотрению равновесия стехиометрических соединений ($x=y=0$):



Это второе предположение, сделанное в работе (Безмен и др., 1975), требует одинакового изменения термодинамических свойств всех рассматриваемых моносulfидов с изменением индекса x . Можно ожидать лишь качественного или в лучшем случае полуко-

личественного соответствия этому допущению. Тем не менее из-за недостаточной изученности этого вопроса примем за исходную модель равновесие (С"). Откажемся, однако, от третьего допущения, а именно от предположения об идеальности твердых растворов, и посмотрим, к каким следствиям это приводит.

Коэффициенты распределения D_{Me} между пиритом и пирротиним в приближении идеальных растворов, т.е. константы равновесий реакций типа (С"), были рассчитаны с помощью табличных данных для ряда температур. Они сопоставлены на рис.3.29-3.31 с экспериментальными зависимостями D от T (кривые 1 и 2 соответственно). Кривая 3 на рис.3.29 отражает результаты расчета с учетом влияния давления 1000 атм, которое соответствует давлению в гидротермальных опытах (Безмен и др., 1973), поскольку интересующие нас равновесия сопровождаются заметными объемными эффектами (-2,18; -2,90 и -5,84 см³/моль соответственно). Для Co и Ni поправки на действие давления слишком малы, чтобы быть показанными в масштабе рисунка. Можно видеть, что наилучшее согласие с опытом обнаруживает расчет в приближении идеальных растворов для распределения Co между пиритом и пирротиним. Действительно, именно в этом случае твердые растворы FeS-CoS и $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ близки по свойствам к идеальным, что обусловлено сходством структур и размеров компонентов ($\Delta R/R=0,016$ и $0,022$ соответственно). Отсюда получаем $Q_I=0,9$ и $Q_{II}=3,8$ кДж/моль, т.е. поправка на неидеальность твердых растворов к свободной энергии реакции (С) составит лишь $Q_I-Q_{II}=-2,9$ кДж/моль. Она приводит тем не менее к

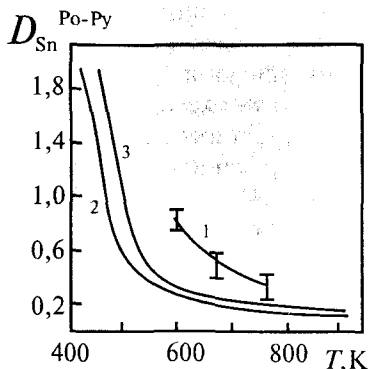


Рис. 3.29. Распределение олова между пиритом и пирротиним. 1 - эксперимент; 2 - расчет в приближении идеальных растворов; 3 - то же, с поправкой на давление

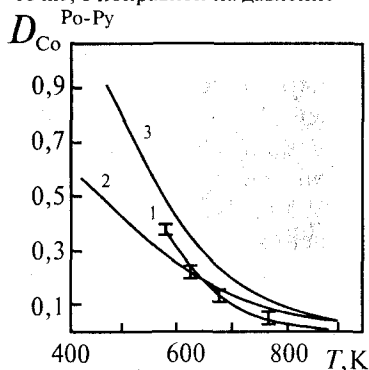


Рис. 3.30. Распределение кобальта между пиритом и пирротиним. 1 - эксперимент; 2 - расчет в приближении идеальных растворов; 3 - расчет с учетом эффектов смешения

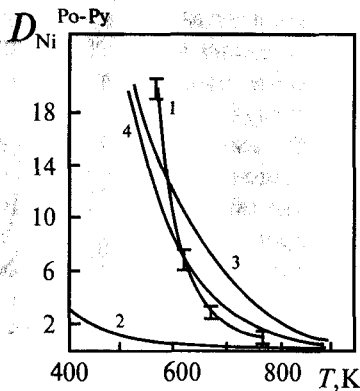


Рис. 3.31. Распределение никеля между пиритом и пирротином. 1 - эксперимент; 2 - расчет в приближении идеальных растворов; 3 - расчет с учетом эффектов смешения; 4 - учет колебательной энтропии

заметному увеличению значений D_{Co} . Окончательные значения D_{Co} получим, если учтем еще некоторую поправку на колебательную энтропию смешения, связанную с энергией смешения корреляцией (2-68). Эти значения изображены на рис.3.31 кривой 3, которая приближается к экспериментальным значениям в области низких температур, но уступает идеальному приближению в районе 600-800°K. Возможно, это связано с недооценкой нами энергии смешения Q_I в твердых растворах на основе FeS, поскольку FeS и CoS неполностью изоструктурны (отношения c/a их гексагональных ячеек равны 1,71 и 1,53 соответственно). Если эта энергия $>0,9$ кДж/моль, то разность $Q_I - Q_{II}$ близка к нулю и поправка к идеальному приближению весьма мала.

Гораздо большее влияние отклонений твердых растворов от идеальности для распределения Ni между пирротином и пиритом. Это связано с заметным различием периодов ячеек пирита и ваэсита ($\Delta R/R=0,050$, $Q_{II}=20,0$ кДж/моль) и близостью межатомных расстояний в FeS и NiS ($\Delta R/R=0,020$; $Q_I=1,2$ кДж/моль). Если учесть, что переход миллерита NiS, являющегося стабильным в природных условиях, в фазу со структурой типа NiAs требует еще около 2,5 кДж/моль, то окончательное значение $Q_I - Q_{II} = -16,7$ ккал/моль. На рис.3.31 видно, что идеальное приближение (кривая 2) далеко не описывает экспериментальной зависимости D_{Ni} (кривая 1) а учет неидеальности за счет энергетических эффектов смешения (кривая 3), а также включение колебательной энтропии (кривая 4) радикально улучшает согласие теории с опытом.

Своеобразный пример почти полной компенсации очень больших отклонений от идеальности и "кажущегося" близкого к идеальному поведению дает распределение Sn между пирротинном и пиритом. Твердые растворы $\text{FeS}_2\text{-SnS}_2$ и FeS-SnS далеко не идеальны, что является следствием различия структурных типов и размеров компонентов. Это приводит к резкому ограничению пределов замещений в рассматриваемых системах: по данным Мо (Moh, 1963), твердые растворы между FeS_2 и SnS_2 при 600°C находятся в пределах 1%, а взаимная растворимость между FeS и SnS несколько превышает 1%. Отсюда следует, что значения параметров взаимодействия Q велики в обеих системах, но в первой (на основе пирита) несколько больше. Это соотношение должно вести к перераспределению олова из пирита в пирротин, т.е. к увеличению D_{Sn} по отношению к идеальному распределению: действительно, как показывает рис.3.29, экспериментальная кривая 1 лежит выше теоретических 2 и 3, последняя учитывает влияние давления. Кроме того, с ростом содержания Sn изотермы распределения изгибаются в сторону увеличения содержания Sn в пирите. Это можно понять на основе уравнения (3-55), если допустить, что энергия смешения в твердом растворе на основе пирита существенно больше, чем на основе пирротина, и имеет порядок 40 кДж. Тогда присутствие в растворе 0,5 мол.% SnS_2 уменьшает Q_{II} на 1%, т.е. на 0,4 кДж. При близости D к единице $\lg D=0$, изменение ΔH на 0,4 кДж отвечает при 325°C уменьшению D от 0,91 до 0,83 в соответствии с экспериментальными наблюдениями (Безмен и др., 1973).

Сильная зависимость D от состава, указывающая на неидеальность твердых растворов, была обнаружена экспериментально также для Co и Ni при больших их содержаниях в пирите и пирротине (Безмен и др., 1975). Эти соотношения показаны на рис.3.32, где штрих-пунктирная линия изображает рассчитанное нами поведение D_{Me} с изменением состава. Для расчета было использовано вместо (3-55) полное уравнение, учитывающее изменение парциальных функций смешения обоих компонентов с изменением состава:

$$\bar{H}_{\text{см}} = (1-x_1)^2 Q_{\text{II}} - x_1^2 Q'_{\text{II}} - (1-x_2)^2 Q_1 + x_2^2 Q'_1 .$$

Здесь x_1 и x_2 - содержания MeS в пирротинном и пиритовом твердых растворах соответственно, а Q и Q' - энергии смешения для Me и Fe- компонентов соответственно. Можно видеть, что для Co достигается практически полное согласие с опытом, для Ni - лишь качественно правильно передается увеличение D_{Ni} при росте содержания примеси.

Во всех рассмотренных случаях (распределение Mn между вюрцитом и галенитом, Sn, Co и Ni между пирротиним и пиритом) изменения $D(x)$ имеют общую особенность, которая позволяет сформулировать следующее правило: относительное содержание примеси при росте ее концентрации увеличивается в той фазе, в которой ее содержание вообще больше. Другими словами, D увеличивается, если его значение больше единицы, и уменьшается, если его значение меньше единицы. В конечном счете это связано с более быстрым уменьшением величины парциальной энергии смешения примеси именно для более богатой примесью фазы, что облегчает условия образования изоморфной смеси на ее основе.

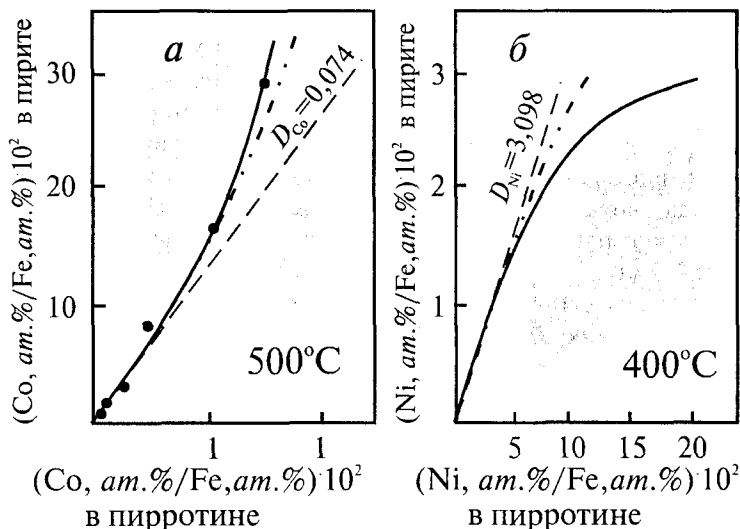


Рис. 3.32. Влияние состава на распределение Co (а) и Ni (б) между пирротиним и пиритом. Штрих-пунктиром показаны рассчитанные кривые

В заключение коротко рассмотрим близкую задачу, а именно распределение примеси между сульфидом и металлом, устанавливающееся, например, в метеоритных минеральных ассоциациях. Так, в работе (Безмен и др., 1978) было экспериментально изучено распределение Ni при $t = 700, 800$ и 900°C между троилитом и тэнитом, описываемое реакцией



Константа равновесия реакции (D) для 627°C в идеальном приближении: $D_{900}=0,0093$. Поправка на небольшое отклонение от идеальности твердого раствора NiS в троилите ($Q=1,2$ кДж/моль) при условии идеальности тэнитового твердого раствора дает $D_{900}=0,0078$. Экстраполяция экспериментальных данных к температуре 627°C=900°K приводит к значению $D_{900}=0,0080\pm 0,0006$, которое находится в полном согласии с расчетом. Таким образом, можно заключить, что практически во всех рассмотренных выше примерах включение эффектов смешения, даже когда отклонения твердых растворов от идеальности малы, существенно приближает результаты расчета к эксперименту.

Глава IV

ЭФФЕКТ УЛАВЛИВАНИЯ МИКРОПРИМЕСИ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛА И ЕГО ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Как было показано в предыдущей главе, для многих изовалентных примесей достигается количественное (или полуколичественное) согласие с опытом для теоретических оценок коэффициентов распределения K_i при кристаллизации из расплавов и растворов галогенидов, оксидов и кислородных солей. Однако расхождение между теорией и опытом остается весьма значительным, если речь идет о малых значениях $K_i < 0,00n$, т.е. микропримесях в кристаллах. При этом почти всегда теоретическое значение K_i оказывается меньше экспериментального. Например, теоретическое значение K_{Cs} в NaNO_3 $1 \cdot 10^{-5}$, а экспериментальное - $5 \cdot 10^{-4}$, K_{Ba} в энстатите MgSiO_3 0,0008 и 0,003 соответственно. Отчасти эти расхождения объясняются неполным достижением равновесия в опытах по направленной кристаллизации или при кристаллизации в природных условиях. Однако имеется еще ряд факторов, которые действуют в том же направлении и которые мы рассмотрим в настоящей главе.

4.1. Изоморфная примесь в реальном кристалле

Теоретический анализ коэффициентов распределения, проведенный в главе 3, опирается на знание энергетических характеристик изоморфной смеси, содержащей только так называемые "внешние" дефекты (Свелин, 1968) - примесные атомы, а также вакансии или внедрения в междоузельные пустоты, компенсирующие заряд примеси (если он отличается от заряда замещаемого атома). Однако реальный кристалл содержит еще большое количество "внутренних" или собственных дефектов (Свелин, 1968), не связанных непосредственно с присутствием примеси. Как уже было сказано ранее (глава I), этот вид дефектов подразделяется на точечные (равное число вакансий в катионных и анионных позициях - де-

фекты Шоттки, равное число вакансий в одной из подрешеток и соответствующее количество атомов в междоузлиях - дефекты Френкеля), линейные (винтовые и краевые дислокации) и плоские (внутренние и внешние поверхности). Существуют и самые различные комбинации этих дефектов: так, скопление вакансий приводит к образованию трехмерного дефекта - поры в теле кристалла (глава I).

Дефекты всех типов взаимодействуют друг с другом, в том числе и с примесными дефектами. Поэтому принципиальное объяснение отклонений K_i (теор.) от K_i (эксп.) сводится к учету разнообразных способов подобных взаимодействий. Известно, например, что изменение концентрации растворенного вещества на поверхности по сравнению с объемом равно (Свелин, 1968):

$$\Delta x_{\sigma} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln x} \right), \quad (4-1)$$

где R - универсальная газовая постоянная; σ - поверхностная энергия; x - концентрация примеси в объеме. Из уравнения (4-1) следует, что если добавка примеси понижает поверхностное натяжение σ , то растворенное вещество будет накапливаться на поверхности, и, наоборот, если растворенное вещество увеличивает σ , то оно будет удаляться с поверхности раздела. Поверхностная энергия есть энергия, необходимая для образования единицы поверхности, т.е. энергия разрыва части химических связей. Поскольку в большинстве случаев, представляющих для нас интерес, появление изоморфной примеси связано с эндотермическим тепловым эффектом (глава 2), т.е. ослаблением химических связей, то, следовательно, примесь уменьшает σ . Это означает, что большинство изоморфных примесей в кристалле являются поверхностно-активными и обогащают внутренние и внешние поверхности раздела. Простая оценка (Свелин, 1968) показывает, что в пробе, состоящей из зерен размером 0,1 мм и содержащей около $2 \cdot 10^{-6}$ примеси, может быть максимально сконцентрировано почти вдвое большее количество примеси на поверхности, чем в объеме (при условии, что все внешние поверхности заполняются только атомами примеси). Следует, однако, иметь в виду, что поверхностная энергия порядка энергии связи, а энергия смешения для обычных изоморфных примесей гораздо (почти на два порядка) меньше. Поэтому стягивание примеси на поверхность оказывается существенным только при большом вкладе энергии смешения, т.е. для примесей, растворимость которых в объеме кристалла очень мала. В таком случае уравнение (4-1) переходит практически в уравнение адсорбции и основной формой примеси становится неизоморфный захват поверхностным слоем.

В повышении концентрации примеси на поверхностях важную роль играют и линейные дефекты - краевые и винтовые дислокации. Эти дефекты вызывают деформацию кристалла, и если попадание примеси на дислокацию снижает напряжение (уменьшает энергию деформации), то примесь будет на ней концентрироваться. Кроме того, разрыв химических связей на дислокации (Хенней, 1971) позволяет ей выступить в роли акцептора электрона, что приводит к появлению суммарного отрицательного заряда на дислокации. В результате она может притягивать катионы, а наличие некоторого свободного объема вблизи дислокации благоприятствует агрегации в этом месте атомов примеси ("облака Котрелла", см. также главу 1). Если учесть, что в кристалле обычно плотность дислокаций на поверхностях порядка 10^6 см^{-2} , то можно сделать вывод, что для микропримесей (с содержаниями меньше 10^{-4}) этот вид сегрегации на поверхности может быть ответственным за заметную долю общей растворимости в твердом веществе.

Соотношение между концентрацией примеси в позициях замещения x (собственно изоморфная примесь) и на дефектах x_d иногда характеризуется так называемым коэффициентом "двойного распределения" (Рощина, Мелик-Гайказян, 1962):

$$K_{\text{дв}} = x_d/x. \quad (4-2)$$

Сейчас имеется большое число методов одновременного изучения изоморфной и сегрегированной на различных дефектах микропримеси в кристаллах. Среди них надо отметить изучение диэлектрических потерь, ионных токов, электропроводности, плотности, микротвердости, поглощения, рассеяния света, ЭПР и др. Так, например, в спектрах поглощения щелочногалогидных кристаллов (NaCl, KCl, KBr) с примесями Pb^{2+} наблюдаются коротковолновые (В-полосы) и длинноволновые (А-полосы) максимумы. Установлено, что длинноволновые полосы связаны с изоморфным замещением щелочного металла на Pb^{2+} , так как интенсивность А-полосы увеличивается с ростом содержания примеси вплоть до предела растворимости. В-полосы предположительно связываются с сегрегацией примеси на дефектах различного типа. Однако, оценка доли примеси разного характера, т.е. количественная оценка $K_{\text{дв}}$, остается пока нерешенной проблемой (Дудникова и др., 1978).

Затронутые здесь вопросы более подробно будут рассмотрены позже, в главах 6 и 7, посвященных взаимодействию примеси с линейными и плоскими дефектами.

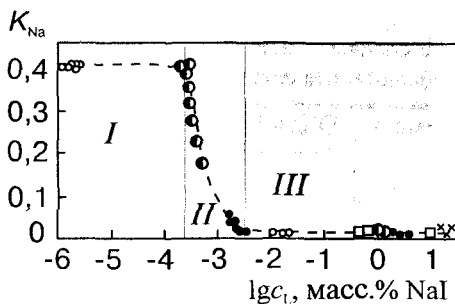


Рис. 4.1. Зависимость коэффициента распределения натрия от состава расплава в системе CsI-NaI

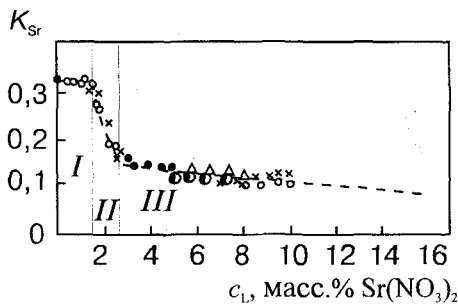


Рис. 4.2. Зависимость коэффициента распределения стронция от состава расплава в системе $\text{NaNO}_3\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2$

4.2. Скачок коэффициента распределения в области микроконцентраций примеси

В опытах по направленной кристаллизации расплавленных солей (Киргинцев и др., 1977) в 70-е годы были неоднократно обнаружены явления скачкообразного роста коэффициента распределения примесного компонента в области его малых содержаний. Рисунки 4.1 и 4.2, заимствованные из книги (Киргинцев и др., 1977), дают примеры такого скачкообразного изменения K_i в системах NaCl-CaCl_2 и CsI-NaI .

В табл. 4.1 сведены экспериментальные данные о скачкообразном изменении K_i для гетеровалентных солевых смесей. В ней приводится также интервал концентраций, где обнаруживается скачок: обычно это область содержаний в расплаве меньше 1% второго компонента. Следствием скачка является излом на линии солидуса,

Таблица 4.1

ентные солевые системы, в которых экспериментально об-
нок коэффициента распределения

Примесь	Область концентрации примеси в расплаве, моль %.	K_i^*	K_i
MgCl ₂	0,06-0,1	0,3	0,1
CaCl ₂	0,04-0,06	0,8	0,67
SrCl ₂	0,3-2,0	0,35	0,15
BaCl ₂	0,015-0,025	0,14	0,05
ZnCl ₂	-	0,18	0,01
CdCl ₂	0,5-0,7	0,20	0,09
PbCl ₂	1,0-3,0	0,14	0,05
SrCl ₂	0,5-1,5	0,10	0,05
SrCl ₂	1,0-2,5	0,05	0,03
SrCl ₂	1,0-2,0	0,02	0,01
Sr(NO ₃) ₂	0,62-1,90	0,033	0,015

эффициент распределения в области низких концентраций, K_i - в
высоких концентраций примеси.

ки показанный на рис.
и столь малых концент-
того из компонентов
о обнаружить обычным
м анализом.

аемое явление было на-
переходом в работе
дцева и др. (1971). В ней
азано предположение о
полиморфном превра-
стом NaCl при темпера-
близкой к температуре

Однако на том основании, что превращение происходит
м температурном интервале и линия солидуса в области
не претерпевает разрыва, позже А.Н.Киргинцев и его
отказались от своего предположения (Киргинцев и др.,
же они подошли к более реальному, на наш взгляд, объ-
-перехода, ссылаясь на исследования роста дефектности
сталла вблизи точки плавления.

ьше, в 1949 году, увеличение K_i в области микрокон-
примеси наблюдалось Келтингом и Виттом на примере
лочноземельными примесями (Kelting and Witt, 1949).

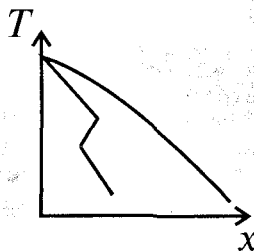


Рис. 4.3. Схематическая форма
линии солидуса вблизи скачка ко-
эффициента распределения

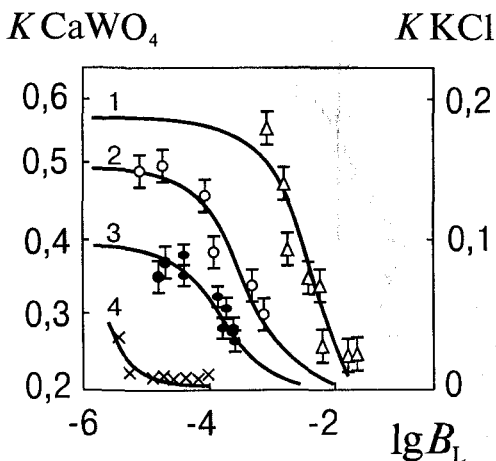


Рис. 4.4. Концентрационная зависимость коэффициента распределения примесей в системах $\text{CaWO}_4\text{-Nd}$ (1), KCl-Ba (2), KCl-Pb (3), KCl-Mg (4). B_L - атомная доля примеси в расплаве

Позже такое поведение K_i неоднократно обнаруживалось как для гетеровалентных, так и для изовалентных твердых растворов. Этому явлению давались в разных работах и в разное время различные объяснения: увеличение K_i при уменьшении концентрации примеси связывалось с неравновесностью условий эксперимента, взаимодействием частиц примеси между собой при возрастании ее концентраций. Для объяснения этого явления предлагали также модель локальной решеточной деформации твердого раствора, модель взаимодействия примеси с метастабильными дефектами: дислокациями, границами блоков, для гетеровалентных систем - модель взаимодействия с тепловыми дефектами кристалла.

4.3. Концентрационная зависимость коэффициента распределения и отклонения от равновесия

На рисунках 4.4-4.8 даны примеры увеличения K_i в области микроконцентраций гетеровалентных примесей. Контроль за достижением равновесия обычно проводится при исследовании зависимостей K от скорости роста кристалла: либо по установлению постоянного значения K_i , обеспечивающего гомогенность распределения элемента (Киргинцев и др., 1977), либо путем оценки равновесных значений K_i экстраполяцией эффективных коэффициентов распределения на нулевую скорость (Андреев, 1965). В целом ряде работ осуществлялся подход к равновесию с двух сторон и исследо-

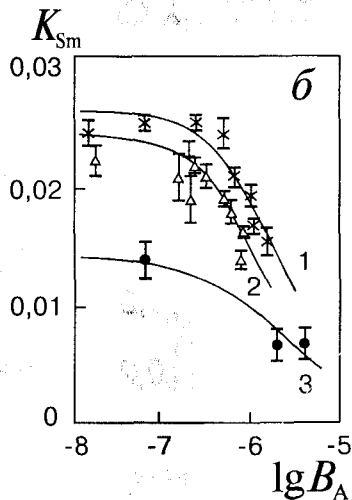
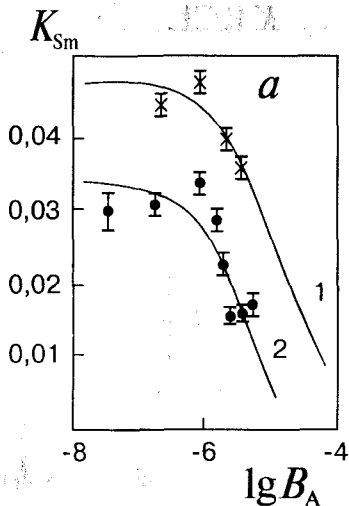


Рис. 4.5. Концентрационная зависимость коэффициента распределения самария в ортопироксене (а) и форстерите (б): а) 1075°С, 10 кбар (1); 1075°С, 20 кбар (2) б) 1075°С, 20 кбар (1); 1025°С, 20 кбар (2). B_A - атомная доля примеси в кристалле

валось перераспределение примеси между кристаллом и расплавом в противоположных направлениях: в одном - расплав более обогащен примесью, чем кристалл, в другом - кристалл содержит больше примеси, чем расплав. На рисунках эти данные отмечены значком R (реверсивный эксперимент), они являются серьезным подтверждением равновесности наблюдаемого эффекта.

В тех случаях, когда равновесие не достигается, относительное различие K в области микроконцентраций, также, как и его абсолютное значение, могут существенно возрастать при увеличении скорости роста (Любалин и др., 1976) или сокращении продолжительности опытов по распределению примесного

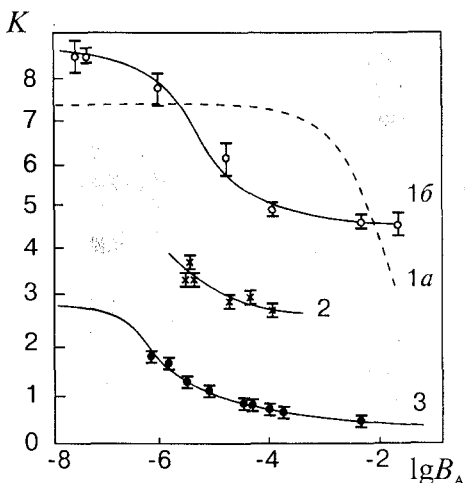


Рис. 4.6. Концентрационная зависимость коэффициента распределения примесей в гроссуляре: 1) Tu, 1300°С, 30 кбар; 2) Sm, 950°С, 20 кбар; 3) Sm, 1300°С, 30 кбар

компонента между кристаллом и расплавом (Drake and Holloway, 1978; Leeman and Lindstrom, 1978). В работах (Любалин и др., 1976, 1977) предпринята попытка объяснить концентрационную зависимость K_i влиянием кинетического фактора перераспределения примеси между расплавом и кристаллом. Согласно этим авторам, при одних и тех же условиях роста отличие эффективного коэффициента распределения примеси от равновесного более существенно для слабелегированных кристаллов. Увеличение содержания примеси в расплаве уменьшает влияние переохлаждения на вхождение примеси из расплава в кристалл. Кинетический фактор, вероятно, играет существенную роль при синтезе полупроводниковых кристаллов. Однако в работе (Lindstrom, 1983) сделан вывод о том, что кинетический эффект в распределении следовых количеств редкоземельных элементов при синтезе анортита, форстерита и диопсида пренебрежимо мал при скоростях роста кристаллов, типичных для магматических систем.

Таким образом, можно уверенно полагать, что увеличение K_i в области микроконцентраций присуще равновесным системам, неравновесность лишь усиливает этот эффект. Следовательно, гипотеза об отклонении от равновесия не может быть использована для объяснения механизма увеличения K_i в области микроконцентраций.

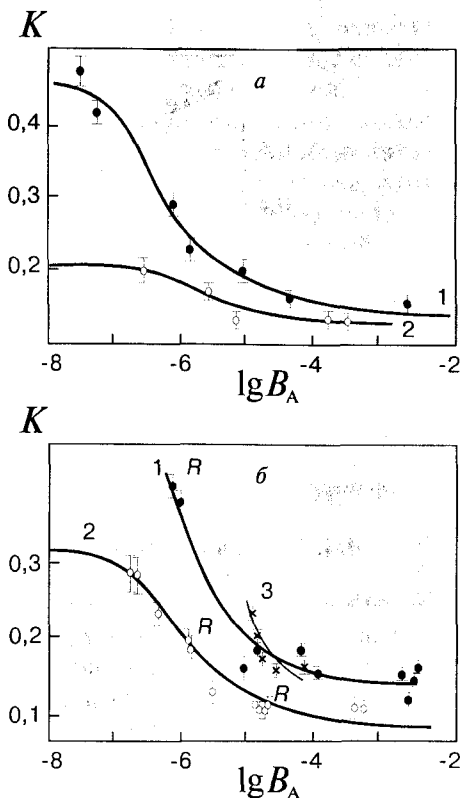


Рис. 4.7. Концентрационная зависимость коэффициента распределения примесей в пиропе: а) Tu, 1300°C, 30 кбар (1); Sm, 1500°C, 30 кбар (2); б) Sm, 1500°C, 30 кбар (1); Sm, 1300°C, 30 кбар (2); Sm, 1300°C, 30 кбар (3)

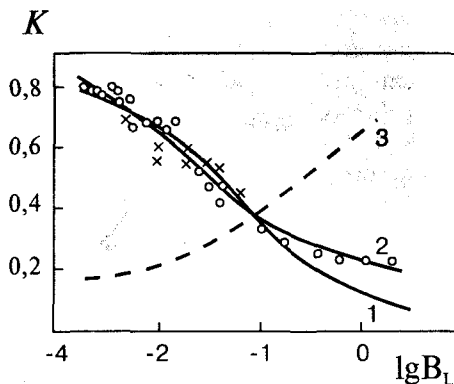


Рис. 4.8. Зависимость от состава расплава коэффициента распределения кальция в NaCl. Кривые 1 и 2 соответствуют теоретическим моделям с учетом и без учета образования ассоциатов, соответственно. Пунктиром 3 показана доля ассоциированной примеси

4.4. Модель взаимодействия примеси с линейными и плоскими метастабильными дефектами

Эта модель, предложенная в работе (Navrotsky, 1978), предполагает связь концентрационной зависимости K_i с дефектами реальных кристаллов и допускает, что в области микроконцентраций примесь преимущественно встраивается по дислокациям, границам блоков, а после их насыщения меняется механизм ее растворения и уменьшается коэффициент распределения.

Поскольку в рассматриваемых нами примерах изменение K_i происходит при очень низких содержаниях примеси, а увеличение концентрации примеси на дислокациях наблюдается вплоть до выделения второй фазы при высоких содержаниях примеси, повидимому, речь должна идти о насыщении ядра дислокаций.

Модель кажется довольно убедительной и реалистичной, так как известно, что взаимодействие примеси с линейными и плоскими дефектами кристалла играет важную роль в металлах, полупроводниках и ионных кристаллах. В соответствии с этой моделью можно ожидать, что изменение коэффициента распределения должно сопровождаться изменением соотношения изоморфной и неизоморфной примеси. Однако, при исследовании спектров поглощения $KCl-Pb^{2+}$ в ультрафиолетовой области спектра не было обнаружено такого изменения (Дудникова и др., 1978).

Уменьшение K_i гетеровалентных микропримесей между кристаллом и расплавом в щелочных галогенидах (Урусов, Дудникова,

1987) и форстерите (Дудникова и др., 1989) по мере возрастания разницы их ионного радиуса и радиуса катиона матрицы свидетельствует в пользу изоморфного вхождения микропримесей.

Кроме того, в рамках модели преимущественного вхождения примеси по линейным и плоским дефектам трудно объяснить совпадение результатов прямого и обратного эксперимента, которое уже обсуждалось выше и характеризовало эффект возрастания K_i как равновесный. Действительно, плотность дислокаций, границ блоков сильно зависит от условий синтеза, в ряде случаев неконтролируемых, и практически не может быть точно воспроизведена.

По-видимому, для оценки областей применимости этой модели необходимо параллельное прецизионное исследование концентрационных зависимостей коэффициента распределения и структурного состояния микропримеси. Это сделано, например, в работе (Таусон и др., 1989) на примере установления изоморфной и сорбционной форм ртути в галените. Подобный анализ будет проведен более подробно в главе 6.

4.5. Взаимодействие примеси с точечными дефектами кристалла - хозяина

В существенно ионных кристаллах точечные дефекты обладают некоторыми эффективными зарядами, причем катионная вакансия несет отрицательный заряд, а анионная - положительный (Хенней, 1971). Ясно поэтому, что гетеровалентная примесь, имеющая некоторый заряд (по отношению к заряду иона в кристалле - хозяине) должна взаимодействовать с противоположно заряженным дефектом, образуя дипольные ассоциаты. Кроме чисто кулоновского взаимодействия, в энергию образования такого диполя вносит свой вклад и энергия деформации. Поскольку атомы примеси и вакансии деформируют кристаллическую структуру растворителя, то энергия деформации уменьшается, когда они становятся ближайшими соседями.

Схема релаксации атомов вокруг вакансии в позиции катиона приведена на рис.4.9. Стрелками показано, что соседние катионы смещаются внутрь (в направлении к отрицательно заряженной вакансии), а со-

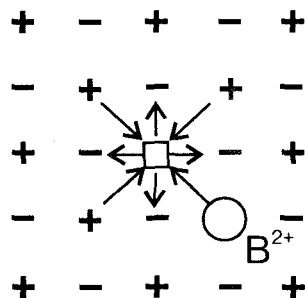
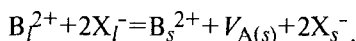


Рис. 4.9. Релаксация ионов вокруг вакансии в позиции катиона (квадрат). Кружком показан соседний ион примеси

седние анионы - наружу, раздвигая окружение. Ближайшими соседями вакансии являются анионы, поэтому их более интенсивное смещение наружу приводит в конечном счете к некоторому разрыхлению дефектного кристалла. Если в одной из ближайших катионных позиций, обозначенной на схеме рис. 4.9 кружком, окажется ион с избыточным зарядом, то он будет сильнее других смещаться внутрь и общая деформация решетки уменьшится.

Термодинамика взаимодействия гетеровалентных примесей с вакансиями (на примере щелочногалогенидных кристаллов с двухвалентными катионами) рассмотрена уже довольно давно (Keltling, Witt, 1949). Процесс вхождения двухвалентной примеси B^{2+} из расплава (l) в кристалл $A^+X^-(s)$, который сопровождается образованием катионной вакансии $V_{A(s)}$ может быть записан следующим уравнением:



Закон действия масс дает равенство

$$K_1 = \frac{[B^{2+}]_s [V_A]_s}{[B^{2+}]_l} = \frac{x_s [V_A]_s}{x_l} \quad (4-3)$$

(постоянные концентрации атомов X в расплаве и твердой фазе опускаются, коэффициенты активности примесных компонентов считаются близкими к 1). Константа равновесия K_1 , которую можно назвать термодинамическим коэффициентом распределения, следующим образом связана с концентрационным коэффициентом распределения:

$$K_i = [B^{2+}]_s / [B^{2+}]_l = x_s / x_l;$$

$$K_i = K_1 / [V_A]_s \quad (4-4)$$

В чистом кристалле AX концентрации катионных и анионных вакансий равны и связаны условием равновесия

$$[V_A]_s [V_X]_s = K_2; \quad [V_A]_s = [V_X]_s = \sqrt{K_2} \quad (4-5)$$

Если концентрация примесных атомов B^{2+} меньше, чем концентрация тепловых дефектов, то внешними вакансиями можно пренебречь, и из (4-4) и (4-5) получим для концентрационного коэффициента распределения K_i в области микросодержаний примеси

$$K_i^0 = K_1 \sqrt{K_2} \quad (4-6)$$

Если же концентрация примеси B^{2+} много больше, чем концентрация тепловых дефектов, то концентрация вакансий определяется "внешними" вакансиями и становится практически равной концентрации примеси:

$$[V_A]_s = [B^{2+}]_s = x_s \quad (4-7)$$

Подстановка (4-7) в (4-4) дает

$$K_i = K_1/[B^{2+}]_s = K_1/x_s. \quad (4-8)$$

Учитывая условие электронейтральности

$$[B^{2+}]_s + [V_X]_s = [V_A]_s \quad (4-9)$$

и комбинируя (4-3) и (4-5), Келтинг и Витт (Kelting, Witt, 1949) получили следующую связь между коэффициентами распределения K_i и K_i^0 :

$$K_i = K_i^0 (1 + K_i^0 x_i / \sqrt{K_2})^{1/2}. \quad (4-10)$$

В работе (Nassau, 1963) подобная задача была решена для случая Nd в шеелите $CaWO_4$ и получено уравнение, связывающее концентрацию трехвалентной примеси в расплаве с концентрацией тепловых дефектов и соответствующим коэффициентом распределения. Наконец, в недавней обзорной работе (Дудникова, Урусов, 1992) эта задача была решена в общем виде для замещения иона с зарядом z в кристалле - хозяине на ион примеси с зарядом $z+1$. Окончательное уравнение в результате такого анализа выглядит следующим образом:

$$K_i = K_1 \{x_s/2z + [(x_s/2z)^2 + K_2]^{1/2}\}^{-1/z}. \quad (4-11)$$

Уравнение (4-11) получено в предположении, что коэффициенты активности собственных дефектов и примеси постоянны во всем диапазоне концентраций, т.е. твердый и жидкий растворы ведут себя как строго регулярные. Уравнения, полученные ранее авторами работ (Kelting, Witt, 1949; Nassau, 1963), являются частными случаями уравнения (4-11) при $z=1$ и $z=2$ соответственно.

Если основным типом собственных дефектов являются дефекты типа Френкеля, например, катионные, то из совместного решения системы уравнений, характеризующих растворение гетеровалентной примеси, получаем концентрационную зависимость K_i , также описываемую уравнением (4-11), т.е. окончательное аналитическое выражение не зависит от типа собственных дефектов (Дудникова, Урусов, 1992).

Анализ уравнения (4-11) дает следующие предельные случаи:

1) при условии $[B_A] \ll K_2^{1/2}$, т.е. для очень малых содержаний микропримеси в кристалле, имеем: $K_i = K_1/K_2^{1/2z}$. Другими словами, если концентрация примеси существенно меньше концентрации тепловых дефектов, коэффициент распределения постоянен и определяется концентрацией собственных дефектов, что соответствует ситуации, наблюдаемой в ряде случаев экспериментально, см., например, рис. 4.1 и 4.2, область I.

2) при условии $[B_A] \gg K_2^{1/2}$, т.е. в области больших содержаний примеси, имеем: $K_i = K_1/([B_A]/z)^{1/z}$. Следовательно, в этой области

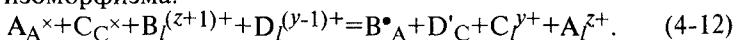
K_i имеет тенденцию несколько уменьшаться с увеличением содержания i -примеси (при прочих равных условиях, т.е. при той же температуре, давлении и т.п.), см. рис. 4.2, область III.

Уравнение (4-11) позволяет неплохо описать экспериментальные данные для распределения примесей в щелочных галогенидах, форстерите, ортопироксене (кривые на рис.4.4, 4.5, 4.7, 4.8), но не описывает концентрационной зависимости коэффициентов распределения редких земель в гранатах (рис. 4.6). На рис. 4.6 пунктиром показан пример непригодности такой аппроксимации для Ту в гроссуляре.

4.6. Влияние сопряженных изоморфных замещений (компенсаторов валентности)

В таких многоподрешеточных твердых растворах, как шпинели, гранаты, пироксены, в которых замещение и компенсация заряда могут происходить в неэквивалентных позициях структуры, наряду с обсуждавшимся выше механизмом вакансионной компенсации избыточного заряда важную роль играет также сопряженный изоморфизм. В этом случае компенсация избыточного заряда, возникающего при замещении иона A^{z+} примесью $B^{(z+1)+}$ происходит за счет замещения в другой подрешетке иона C^{y+} примесью $D^{(y-1)+}$.

Обозначим примесь, растворенную по вакансионному механизму $[B_A]_1$, а по механизму сопряженного изоморфизма $[B_A]_2$. Уравнения (4-3)-(4-9) относятся теперь к $[B_A]_1$, они должны быть дополнены в результате растворения примеси по механизму сопряженного изоморфизма:



Здесь и далее для компонентов, участвующих в реакции, нижний индекс обозначает позицию в кристалле или присутствие в расплаве (l), верхний индекс - заряд: () - избыточный отрицательный, (°) - избыточный положительный, (x) - нейтральный по отношению к заряду атома в кристаллической матрице. Квадратные скобки обозначают концентрацию соответствующего компонента.

Принимая по-прежнему активности основных компонентов при низких содержаниях примеси равными 1, получим:

$$K^* = \gamma_1 [B^* A]_2 [D_C^l] \gamma_3 / \gamma_2 [B_i^{(z+1)+}] [D_i^{(y-1)+}] \gamma_4.$$

K^* - константа равновесия реакции (4-12), $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ - коэффициенты активности В и D в кристалле и расплаве, соответственно.

Общее содержание примеси в кристалле определяется суммой концентраций примеси, растворенной по тому и другому механизму:

$$K_{\text{общ}} = [B_A^\bullet] / V_l = ([B_A^\bullet]_1 + [B_A^\bullet]_2) / V_l = K + S,$$

где $K = [B_A^\bullet]_1 / [V_l]$; $S = [B_A^\bullet]_2 / [V_l] = K * \gamma_2 \gamma_4 / \gamma_1 \gamma_3 K_D$.

K_D - коэффициент распределения примеси D: $K_D = [D_s] / [D]$. При сопряженном изоморфизме суммарный заряд атомов в структурных позициях не меняется, следовательно, входящие в кристалл по этому механизму примеси не влияют на концентрации заряженных дефектов, в том числе примеси, растворенной по вакансионному механизму. K определяется, как и ранее, из совместного решения системы уравнений. В итоге получаем:

$$K_{\text{общ}} = K_1 \{ ([B_A^\bullet] / 2z) + [([B_A^\bullet] / 2z)^2 + K_2]^{1/2} \}^{-1/z} + S. \quad (4-13)$$

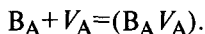
Уравнение (4-13), в отличие от уравнения (4-11), хорошо описывает ход концентрационных зависимостей K примесей в гроссуляре и пиропе (рис. 4.6, 4.7).

4.7. Образование примесно-вакансионных ассоциатов

В системе $\text{NaCl}-\text{Ca}^{2+}$, как и в гранатах с редкими землями, существует довольно широкая область твердого раствора при сравнительно высоких содержаниях примеси ($10^{-2}-10^{-1}$) со слабо меняющимся K_{Ca} . Концентрационная зависимость K_{Ca} плохо описывается уравнением (4-11), на рис. 4.8 пунктирная линия, однако в этой системе невозможен сопряженный изоморфизм.

Вероятно, в области высоких содержаний примеси становится существенным вклад второго типа взаимодействия примеси с другими "внешними" дефектами - образование примесно-вакансионных ассоциатов. Имеются экспериментальные подтверждения существования таких ассоциатов при значительных концентрациях примеси, полученные методом измерения диэлектрических потерь.

Для учета этого вида взаимодействия реакции образования собственных дефектов и растворения примеси должны быть дополнены реакцией образования примесно-вакансионных ассоциатов (VI):



В случае образования заряженных ассоциатов изменится и уравнение электронейтральности. Обозначим общую концентрацию примеси c и введем степень ассоциации примеси $p = [B_A V_A] / c$,

тогда количество неассоциированной примеси будет $c(1-p)$. Соответственно:

$$K_p = p / c(1-p)[V_A]; \quad (4-14)$$

$$K_s = c(1-p)[V_A]^{1/z}/B_I, \quad (4-15)$$

а уравнение электронейтральности становится:

$$cp(z-1) + z[V_A] = z[V_X] + c(1-p). \quad (4-16)$$

Совместное решение этих уравнений для случая замещения одновалентного иона, например, натрия, двухвалентным, например, кальцием ($z=2$)¹ дает следующее выражение для $K=c/B_I$:

$$K = K_s/(K_2 + K_s B_I)^{1/2} + K_s K_p. \quad (4-17)$$

Из рисунка 4.8 видно, что уравнение (4-17) значительно лучше, чем уравнение (4-11), описывает экспериментальные данные. На рисунке пунктиром показаны оптимальные значения K_p , которые обеспечивают лучшее совпадение с опытом. Кажется вполне разумным, что степень ассоциации примеси увеличивается по мере роста концентрации примеси.

Для гетеровалентных систем удалось с помощью приведенных выше формул достаточно хорошо описать ход экспериментальных зависимостей, характерный вид которых наиболее полно, на наш взгляд, передает, например, рис. 4.7 (кривая 1). Исключение составляет система $\text{NaNO}_3\text{-Sr}^{2+}$, имеющая нетипичную, существенно более резкую форму этой зависимости, а также $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Nd}^{3+}$. В работе (Дудникова и др., 1989) для описания системы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Nd}^{3+}$ использовалось приближенное решение уравнения электронейтральности.

4.8. Оценки характеристик собственных дефектов кристалла

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнений (4-11), (4-13) или (4-17) позволяет сделать эмпирические оценки констант равновесия K_1 , K_2 , S и K_p . Это, в свою очередь, дает возможность найти некоторые характеристики собственных дефектов кристалла.

В таблице 4.2 для тех систем, где достаточно экспериментальных данных, приведены оценки концентрации собственных дефектов n/N , равные $K_2^{1/2}$. Свободные энергии их образования g получают из уравнения Больцмана: $(n/N)^2 = \exp(-g/kT)$, k - константа Больцмана, T - температура (К).

¹Для более высоких значений z аналитического уравнения для K получить не удается и требуется использование численных методов решения.

Обратим внимание на то, что уровень концентраций собственных дефектов в силикатах составляет 10^{-6} - 10^{-7} , а в галогенидах, нитратах, ванадатах 10^{-4} - 10^{-5} . Это различие в два порядка понятно, так как энергии взаимодействия атомов в первых примерно в 3 - 4 раза больше, чем во вторых (Урусов, 1975).

Таблица 4.2

Оценки концентрации собственных дефектов и свободной энергии их образования, полученные из концентрационных зависимостей коэффициентов распределения микропримеси

Система $T, ^\circ\text{C}, P, \text{кбар}$	n/N	$g, \text{эВ}$	Система	n/N	$g, \text{эВ}$
Pyg-Sm 1300, 30	$1 \cdot 10^{-7}$	4,4	CaWO ₄ -Nd	$7 \cdot 10^{-4}$	2,3
Pyg-Sm 1500, 30	$3 \cdot 10^{-7}$	4,6	KCl-Ba	$2 \cdot 10^{-4}$	1,6
Pyg-Tu 1300, 30	$1 \cdot 10^{-7}$	4,4	KCl-Ca	$1 \cdot 10^{-4}$	1,7
Gros-Sm 1300, 30	$3 \cdot 10^{-7}$	4,1	KCl-Pb	$9 \cdot 10^{-5}$	1,7
Gros-Tu 1300, 30	$6 \cdot 10^{-7}$	3,9	KCl-Mg	$9 \cdot 10^{-5}$	1,7
Opх-Sm 1025, 20	$1 \cdot 10^{-7}$	3,6	NaNO ₃ -Sr	$1 \cdot 10^{-4}$	0,9
Opх-Sm 1075, 20	$7 \cdot 10^{-7}$	3,3	NaCl-Ca	$7 \cdot 10^{-4}$	1,4
Opх-Sm 1075, 20	$1 \cdot 10^{-6}$	3,2			
Fo-Sm 1025, 20	$3 \cdot 10^{-7}$	3,4			
Fo-Sm 1075, 20	$5 \cdot 10^{-7}$	3,4			
Fo-Sm 1075, 10	$1 \cdot 10^{-7}$	3,7			

Сравним эти оценки энергии образования дефектов с результатами, полученными другими методами. Основным источником информации об энергии образования собственных дефектов являются температурные зависимости электропроводности и диффузии. Для ряда ионных систем проведены также теоретические расчеты по модели Мотта - Литтлтона (Лидьярд, 1962). Для щелочных галогенидов со структурой NaCl эти свойства хорошо изучены и дают на-

дежную информацию об энтальпии h и энтропии s/k собственных дефектов. Основной вклад в свободную энергию образования дефектов $g=h-Ts$ вносит энтальпия. В таблице 4.3 приведены характеристики собственных дефектов в KCl и NaCl. Они хорошо согласуются с теми, что были нами получены из концентрационных зависимостей K (таблица 4.2).

Таблица 4.3

Энтальпия h , энтропия s/k , свободная энергия g образования дефектов Шоттки и их концентрация n/N при температуре плавления, оцененные по измерениям электропроводности кристаллов KCl и NaCl с различными примесями

KCl			
h , эВ	s/k	g , эВ	n/N
2,22	7,1	1,58	$1,6 \cdot 10^{-4}$
2,59	9,29	1,75	$6,2 \cdot 10^{-5}$
2,59	9,61	1,72	$7,3 \cdot 10^{-5}$
2,30	4,4	1,9	$2,7 \cdot 10^{-5}$
2,54	8,99	1,73	$7,1 \cdot 10^{-5}$
2,50	7,5-7,9	1,82-1,78	$(4,2-5) \cdot 10^{-5}$
2,42	7,94	1,70	$8,1 \cdot 10^{-5}$
2,26	5,37	1,77	$5,4 \cdot 10^{-5}$
Среднее: $2,43 \pm 0,15$	$6,3 \pm 1,5$	$1,75 \pm 0,10$	$7,2(\pm 3,0) \cdot 10^{-5}$
NaCl			
h , эВ	s/k	g , эВ	n/N
2,04	3,32	1,73	$8,5 \cdot 10^{-5}$
2,12	6,2	1,54	$2,3 \cdot 10^{-4}$
2,44	9,8	1,53	$2,5 \cdot 10^{-4}$
2,30	7,86	1,57	$2,0 \cdot 10^{-4}$
2,17	2,52	1,94	$2,8 \cdot 10^{-5}$
2,74	11,5	1,68	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Среднее: $2,30 \pm 0,20$	$7,0 \pm 3,0$	$1,65 \pm 0,10$	$1,5(\pm 0,7) \cdot 10^{-4}$

Для гранатов, ортопироксена и форстерита полученные нами оценки энергии образования собственных дефектов (3-5 эВ) сопоставимы с энтальпиями образования собственных дефектов в оксидах (Чеботин, 1982; Maskrodt, 1984). Результаты работ (Mysen, 1977; 1978) по концентрационным зависимостям K для разных температур (при $P=20$ кбар), дают возможность оценить энтальпию образования пары дефектов Френкеля в форстерите h ; она составляет 3,1

эВ. Более подробные сведения об оригинальных источниках экспериментальных данных можно найти в обзорной работе (Дудникова, Урусов, 1992).

4.9. Взаимное влияние микропримесей на величину эффекта улавливания

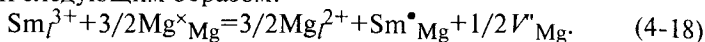
Исходя из объяснения увеличения K_i в области микроконцентраций с помощью участия тепловых дефектов в процессе компенсации избыточного заряда, вносимого гетеровалентной примесью, можно ожидать, что при одновременном растворении различных микропримесей из-за их конкуренции во взаимодействии с тепловыми дефектами, концентрация которых существенно ограничена, увеличение K_i в области микроконцентраций может ослабляться или полностью исчезать.

Выяснение взаимного влияния примесей может оказаться особенно важным для исследования геохимических объектов, которые практически всегда одновременно содержат целый набор различных примесей. Взаимное влияние микропримесей исследовалось ранее экспериментально для водно-силикатных систем, из которых кристаллизуются гранаты и плагиоклазы (Wood, 1976; Harrison, 1978; Harrison, Wood, 1980). Было установлено, что если наряду с микропримесью самария в гранате растворена другая редкоземельная примесь, то K_{Sm} уменьшается относительно его значения для Sm в качестве единственной примеси. В этих работах показано, что коэффициент распределения самария между гранатом и расплавом зависит от концентрации тех примесей, которые входят в те же позиции, что и самарий. Добавка 80 ppm La, Dy, Lu уменьшает K_{Sm} до значения, характерного для высоких содержаний примеси, а 80 ppm Sr не меняют его (авторы предполагают, что хром замещает алюминий, а не кальций, как редкоземельные элементы).

В работе Дрэйка и Холлоуэя (Drake, Holloway, 1978) при изучении распределения Sm между плагиоклазом и расплавом и использовании в качестве исходных веществ природных образцов с суммарным содержанием редких земель 30 ppm увеличения K_{Sm} в области микроконцентраций не было найдено. Однако при исследовании коэффициента распределения Sm между природными пироповым гранатом и сосуществующим силикатным расплавом наблюдалось столь же сильная зависимость K_{Sm} от концентрации редкоземельной примеси, как и в синтетических кристаллах (Harrison, Wood, 1980).

По-видимому, в значительной мере влияние дополнительных примесей зависит от их общей концентрации, от уровня концентрации основной примеси и собственных дефектов кристалла. Рассмотрим с этих позиций возможное изменение коэффициента распределения S_m в форстерите за счет присутствия других трехвалентных примесей.

Процесс растворения примеси S_m в форстерите может быть представлен следующим образом:



Константа равновесия реакции (4-18):

$$K_1 = \frac{[Sm_{Mg}^{\bullet}][V_{Mg}^{\prime}]^{1/2}}{[Sm_{f^{3+}}]} = K_{S_m}[V_{Mg}^{\prime}]^{1/2}, \quad (4-19)$$

где K_{S_m} - коэффициент распределения самария, если допустить, что отношение коэффициентов активности S_m в кристалле и расплаве постоянно во всем диапазоне изменения концентраций. Коэффициенты активности Mg в кристалле и расплаве можно считать близкими к единице, поскольку примесь составляет лишь малую долю кристалла и расплава.

Константа реакции образования собственных дефектов (дефектов Френкеля) в форстерите:

$$K_f = [V_{Mg}^{\prime}][Mg_i^{\bullet\bullet}], \quad (4-20)$$

где $Mg_i^{\bullet\bullet}$ - ионы магния в междоузлиях (интерстициях).

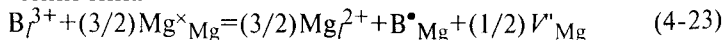
Условие электронейтральности кристалла записывается следующим образом:

$$[V_{Mg}^{\prime}] = [Mg_i^{\bullet\bullet}] + 1/2 [Sm_{Mg}^{\bullet}]. \quad (4-21)$$

Совместное решение уравнений (4-19) - (4-21) позволяет определить концентрационную зависимость коэффициента распределения примеси самария:

$$K_{S_m} = K_1 \{ [Sm_{Mg}^{\bullet}] / 4 + [([Sm_{Mg}^{\bullet}] / 4)^2 + K_f]^{1/2} \}^{-1/2}. \quad (4-22)$$

В случае добавления в расплав, помимо самария, $(q-1)$ других трехвалентных примесей V^{3+} к уравнению (4-18) следует добавить $(q-1)$ уравнений типа



для каждой из примесей.

Другую форму приобретает уравнение электронейтральности:

$$[V_{Mg}^{\prime}] = [Mg_i^{\bullet\bullet}] + (1/2) \sum_q [V_{Mg}^{\bullet}], \quad (4-24)$$

где $\sum_q [B_{Mg}^{\bullet}]$ - суммарная концентрация примесей, замещающих Mg в форстерите (включая и самарий).

Коэффициент распределения S_m в присутствии других трехвалентных примесей $K_{S_m}^R$ определяется из решения системы уравнений (4-19), (4-20) и (4-24):

$$K_{S_m}^R = K_f \left\{ \sum_q [B_{Mg}^{\bullet}] / 4 + [(\sum_q [B_{Mg}^{\bullet}]) / 4]^2 + K_f \right\}^{1/2} \quad (4-25)$$

Относительное изменение коэффициента распределения S_m может быть представлено в форме:

$$\frac{K_{S_m}}{K_{S_m}^R} = \left\{ \frac{\sum [B_{Mg}^{\bullet}] + \sum [B_{Mg}^{\bullet}]^2 + 16K_f^{1/2}}{\sum [S_m \bullet_{Mg}] + \sum [S_m \bullet_{Mg}]^2 + 16K_f^{1/2}} \right\}^{1/2} \quad (4-26)$$

Из уравнения (4-26), используя для константы равновесия реакции создания собственных дефектов в форстерите значение $K_f = 9 \cdot 10^{-14}$ (Дудникова, Урусов, 1992), получим, что, например, при содержании самария в кристалле 0,05 ppm, или в атомных долях $6,8 \cdot 10^{-8}$ добавка $1,5 \cdot 10^{-6}$ других примесей уменьшит коэффициент распределения в 1,7 раза. На рисунке 4.10 показано найденное экспериментально в работе (Дудникова, Урусов, 1992) распределение примеси S_m по длине кристалла в том случае, когда самарий является единственной вводимой примесью (1) и в присутствии других примесей: $8 \cdot 10^{-9}$ La, $2,4 \cdot 10^{-8}$ Ga, $8,3 \cdot 10^{-8}$ Sc, $3,6 \cdot 10^{-7}$ Nd, $4,4 \cdot 10^{-7}$ Lu, $4,9 \cdot 10^{-7}$ Gd; общим количеством $1,5 \cdot 10^{-6}$ (2).

Видно, что наличие других трехвалентных примесей снижает коэффициент распределения S_m между кристаллом и расплавом от $0,014 \pm 0,001$ до $0,007 \pm 0,001$.

Таким образом, при общем содержании в форстерите $1,5 \cdot 10^{-6}$ трехвалентных примесей K_{S_m} уменьшается в 2 раза и принимает значение, характерное для высоких содержаний примеси. Расчеты, сделанные по уравнению (4-26), пред-

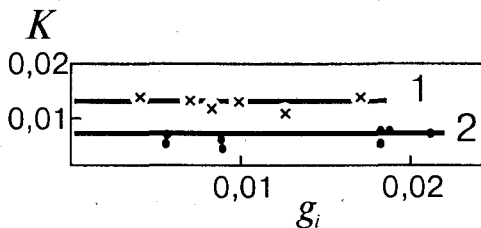


Рис. 4.10. Коэффициенты распределения самария между кристаллом и расплавом форстерита при содержании в кристалле: 1 - $6,8 \cdot 10^{-8}$ Sm; 2 - $\Sigma RE = 1,5 \cdot 10^{-6}$; g_i - доля закристаллизованного расплава

сказывают значение $K^R_{Sm}=0,008$, что соответствует измеренной величине в пределах точности эксперимента.

4.10. Механизм увеличения коэффициента распределения изовалентных микропримесей в процессах кристаллизации

Для объяснения увеличения коэффициента распределения изовалентных примесей в области микроконцентраций легко могут быть привлечены представления о взаимодействиях примеси с дислокационными дефектами. Этому вопросу будет посвящена глава 6. Однако, нельзя исключить и возможное взаимодействие между собой точечных дефектов, которое уместно проанализировать в этом разделе (Урусов, Дудникова, 1993).

Еще в середине 70-х годов Иияма предложил для объяснения подобных наблюдений модель локальной деформации структуры (Iiyama, 1974; Iiyama, Volfinger, 1976). Согласно этой модели в тех случаях, когда размеры иона примеси В и иона матрицы А близки и В может легко замещать А в минерале, атомы В статистически распределены среди позиций, занятых А. Результирующее изменение конфигурационной энтропии от присутствия $N(B)$ атомов в структуре соответствует случаю образования идеального твердого раствора:

$$\Delta S_{ид} = -k[N(A)\ln N(A) + N(B)\ln N(B)],$$

где k - константа Больцмана, $N(A)$ - число атомов А. Если размеры ионов отличаются значительно, а толерантность структуры к вхождению примесного иона на место иона-хозяина недостаточно велика, замещение иона А ионом В будет вызывать локальную деформацию кристалла вокруг позиции примесного дефекта. Степень искажений и объем деформированной зоны зависит от размерного различия атомов А и В и упругих свойств кристалла. В упрощенном варианте модели предполагалось, что деформированные примесью зоны не могут принимать другие атомы В. Для этого случая конфигурационная энтропия смешения выражается формулой:

$$\Delta S^{деф} = -k[N(B)\ln\{N(B)/N\} + \{(N(A)-rN(B))/(r+1)\}\ln\{(N(A)-rN(B)/N\}],$$

где r - число позиций А, включенных в одну деформированную зону, $N=N(A)+N(B)$. В предположении отсутствия тепловых эффектов смешения, или атермального раствора, с конфигурационной энтропией смешения $\Delta S^{деф}$, учитывающей "запрещенные", деформированные участки кристалла, была оценена (Iiyama, Volfinger, 1976) избыточная свободная энергия раствора и коэффициенты активности компонентов А и В. Изотермы ионного обмена для такого

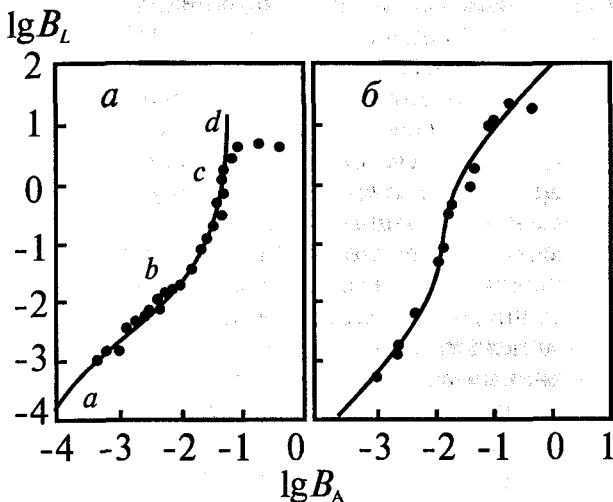


Рис. 4.11. Изотермы ионного обмена Li-K в мусковите (а) и флогопите (б) при 600°C , $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар

типа твердого раствора при очень низких содержаниях примеси характеризуются линейной зависимостью логарифмов содержания примеси в кристалле B_A и флюиде B_L (рис. 4.11, линия *ab*). При определенных содержаниях примеси в кристалле, связанных с величиной r , эта зависимость отклоняется от линейности (рис. 4.11, участок *bc*) и, наконец, когда кристалл насыщается локально деформированными зонами и не может больше включать атомы В, изотерма становится вертикальной (*cd*). Этому моменту предельной растворимости соответствует условие $(N(B)-rN(A))/N=0$. Ионно-обменные равновесия, изученные экспериментально для Rb и Sr в альбите, Sr, Ba в санидине, Rb в нефелине при 600°C хорошо согласуются с этой моделью (Iiyama, 1974).

Однако для ряда систем наблюдается образование твердых растворов за пределами растворимости, предсказанными моделью локальной решеточной деформации. Для таких случаев была предложена обобщенная версия этой модели (Iiyama, Volfinger, 1976). В обобщенном варианте допускается некоторая вероятность того, что атом В может попасть в одну из деформированных зон, созданных другими атомами В, уже вошедшими в кристалл. Количество таких атомов зависит от концентрации примеси, а именно допускается, что размер деформированной зоны r уменьшается пропорционально отношению $rN(B)/[N(A)-rN(B)]$, т.е. числа позиций, составляющих запрещенную зону, к числу позиций, остающихся

доступными для замещения. Число позиций, запрещенных для замещения, связано с концентрацией примеси $N(B)$:

$$r = r_0[1 - FrN(B)/\{N(A) - rN(B)\}],$$

где r_0 - размер запрещенной зоны при бесконечном разбавлении твердого раствора, F - коэффициент пропорциональности, зависящий от природы минерала; он представляет степень вариации запрещенной зоны: чем больше F , тем быстрее уменьшается значение r с увеличением концентрации примеси.

Теоретическая изотерма обобщенной модели передает характерные черты ионно-обменных равновесий Cs-K, Na-K в мусковите, Li-K в санидине, мусковите и флогопите.

Очевидным недостатком этой модели является то, что в ней не учтен энтальпийный вклад в свободную энергию смешения, который неизбежно должен сопровождать деформацию структуры вокруг примеси. Нереально высокими кажутся размеры деформированных зон при бесконечном разбавлении, т.е. предельно низком содержании примеси, достигающие величины 10^5 позиций. Кроме того, предположению о полном или частичном исключении следового элемента из деформированной зоны может быть противопоставлена точка зрения о преимущественном вхождении примеси в эти зоны, если твердый раствор имеет тенденцию к кластеризации и выделению примесных фаз (Navrotsky, 1978).

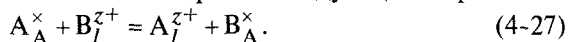
Поэтому несколько позже было выдвинуто предположение об образовании ассоциатов между тепловыми дефектами кристалла и изовалентными примесями, присутствующими в нем (Урусов, Кравчук, 1978), как о возможном механизме увеличения коэффициента распределения в области микроконцентраций.

Основанием для такого предположения служат, в частности, оценки упругих энергий взаимодействия между вакансиями и примесями, которые увеличиваются при увеличении разности радиусов примеси и замещаемого атома (Фридель, 1956). С этой точки зрения склонность к образованию ассоциатов между собственными дефектами кристалла и примесью должна сильно зависеть от различия свойств атомов (ионов) примеси и матрицы. Действительно, в таких галогенидных системах, как NaCl(Br), CsI(Tl), NaCl(K) (Киргинцев и др., 1977), CaF₂(Sr), SrF₂(Ca) (Григораш и др., 1981), для которых относительное различие межатомных расстояний δ^2 не превышает ~ 1%, эффекта улавливания не зафиксировано. То же относится к силикатным твердым растворам, например, мусковиту с примесью Rb или Sr в анортите (Roux, 1971; 1974), Na в лейците (Mysen, 1978). Если $\delta^2 \sim 1-3\%$, то эффект улавливания оказывается вполне заметным: NaCl(I), NaCl(Rb), NaCl(Cs) (Киргинцев и др.,

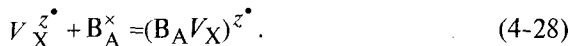
1977), $BaF_2(Ca)$, $CaF_2(Ba)$ (Григораш и др., 1981) (рис. 4.12). И, наконец, он становится типичным скачком коэффициента распределения в области микроконцентраций, если $\delta^2 \sim 3-5\%$, как в системах $CsI(Na)$ (Киргинцев и др., 1977), рис. 4.1, Cs в альбите и ортоклазе, рис. 4.13, Li в санидине, флогопите и мусковите, рис. 4.14 (Mysen, 1978).

Процессы взаимодействия изовалентных примесей с собственными дефектами кристалла могут быть последовательно рассмотрены с точки зрения теории дефектов, подобно тому, как это сделано для гетеровалентных систем (раздел 4.5), с учетом иного характера этого взаимодействия.

Переход изовалентной примеси B с зарядом z из расплава в кристалл на место атома A может быть выражен следующим образом:



Предположим также, что основным видом ассоциатов являются ассоциаты между примесью и ближайшей анионной вакансией:



Общее содержание примеси в кристалле c определится суммой ассоциированной и неассоциированной составляющих: $c = [B_A^{\times}] + [(B_A V_X)^{z\cdot}]$. Если обозначить степень ассоциации примеси $p = [(B_A V_X)^{z\cdot}]/c$, то количество неассоциированной примеси будет $c(1-p)$. В этих обозначениях константы равновесия реакции (4-27) - K_S и (4-28) - K_p имеют вид:

$$K_S = c(1-p)/[B_I], \quad (4-29)$$

$$K_p = p/(1-p)[V_X^{z\cdot}]. \quad (4-30)$$

Как и раньше, K_S и K_p представляют собой "приведенные" константы равновесия, "исправленные" на коэффициенты активности соответствующих дефектов. При дальнейшем рассмотрении допускается, что соотношение между "приведенными" и истинными константами равновесия не меняется с концентрацией примеси.

Условие электронейтральности системы обеспечивается в том случае, если:

$$[V_X^{z\cdot}] + [(B_A V_X)^{z\cdot}] = [V_A^{z\cdot}]$$

или в принятых обозначениях:

$$[V_X^{z\cdot}] + cp = [V_A^{z\cdot}]. \quad (4-31)$$

Решение полученной системы уравнений позволяет определить концентрации дефектов и получить аналитическое выражение, связывающее коэффициент распределения $K_B = c/B_I$ с концентрацией примеси:

$$K_B = K_S \{ 1 + [K_2 K_p^2 / (1 + B_I K_S K_p)]^{1/2} \}. \quad (4-32)$$

Такое же выражение может быть получено для зависимости K от концентрации примеси и в случае ассоциатов другого типа, например, $(V_A V_A)^2$ и в случае дефектов Френкеля. Анионные дефекты Френкеля, как известно, являются основным типом собственных дефектов во фторидах щелочноземельных металлов со структурой флюорита.

Уравнение (4-27) описывает растворение неассоциированной примеси, и мы предполагаем, что образование ассоциатов происходит в кристалле, т.е. не имеет места переход ассоциатов из расплава в кристалл. Уравнение (4-27) характеризует равновесие между примесью в расплаве и изолированной (неассоциированной) примесью в кристалле. При образовании ассоциатов концентрация (активность) изолированной примеси уменьшается и для сохранения равновесия в кристалл должна войти дополнительная доля примеси из внешнего источника (расплава, флюида). Таким образом взаимодействие примеси с тепловыми вакансиями, в результате которого образуются ассоциаты, способствуют повышению общего содержания примеси в кристалле.

Из-за сильной корреляции параметров K_s и K_p уравнение (4-32) для практического использования было преобразовано к виду:

$$K_B = a_1 + a_2 a_3 / (1 + a_2 V_I)^{1/2}, \quad (4-33)$$

где новые параметры: $a_1 = K_s$; $a_2 = K_s K_p$; $a_3 = K_2^{1/2}$. Анализ уравнения (4-33) дает следующие предельные случаи:

1) при низких содержаниях примеси в расплаве ($V_I < 1/a_2$) оно приобретает вид $K = a_1 + a_2 a_3$ и коэффициент распределения постоянен; в прежних обозначениях: при $V_I < 1/K_s K_p$ имеем коэффициент распределения, не зависящий от состава $K = K_s (1 + K_p K_d^{1/2})$;

2) при высоких содержаниях примеси ($V_I \gg 1/a_2$) получим: $K = a_1 + a_3 (a_2/V_I)^{1/2}$ или иначе при $V_I \gg 1/K_s K_p$ $K = K_s + (K_s K_p K_2/V_I)^{1/2}$.

В общем случае степень ассоциации меняется с концентрацией примеси. При отсутствии такой зависимости, если $p=0$ во всем концентрационном интервале (примесные ассоциаты не образуются), то $K_p=0$ и $K=K_s$, т.е. коэффициент распределения постоянен. Если $p=1$ (вся примесь ассоциирована), $K_s K_p = c/[V_x^{z^*}]$. В этом случае при низких содержаниях примеси ($V_I < 1/K_s K_p$) коэффициент распределения примеси постоянен $K = K_s K_p K_d^{1/2}$. При больших концентрациях примеси ($V_I \gg 1/K_s K_p$) имеем $K = (K_s K_p K_d/V_I)^{1/2}$. Следует отметить, что при $p=1$ граница между двумя областями $V_I = 1/K_s K_p$ соответствует $V_A = K/K_s K_p = K_2^{1/2}$, т.е. концентрации примеси в кристалле, равной концентрации собственных дефектов.

На рис. 4.1, 4.12-4.15 даны аппроксимации экспериментальных данных для случаев изовалентного микроизоморфизма уравнением

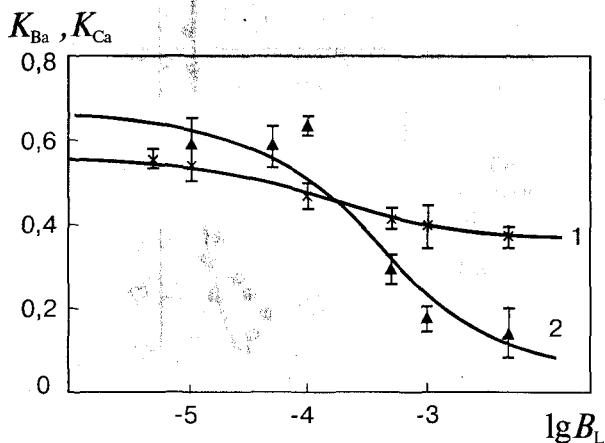


Рис. 4.12. Концентрационные зависимости коэффициентов распределения примесей во фторидах: $\text{BaF}_2\text{-Ca}$ (1), $\text{CaF}_2\text{-Ba}$ (2). Точки - экспериментальные данные, кривые - расчет по уравнению (4-32)

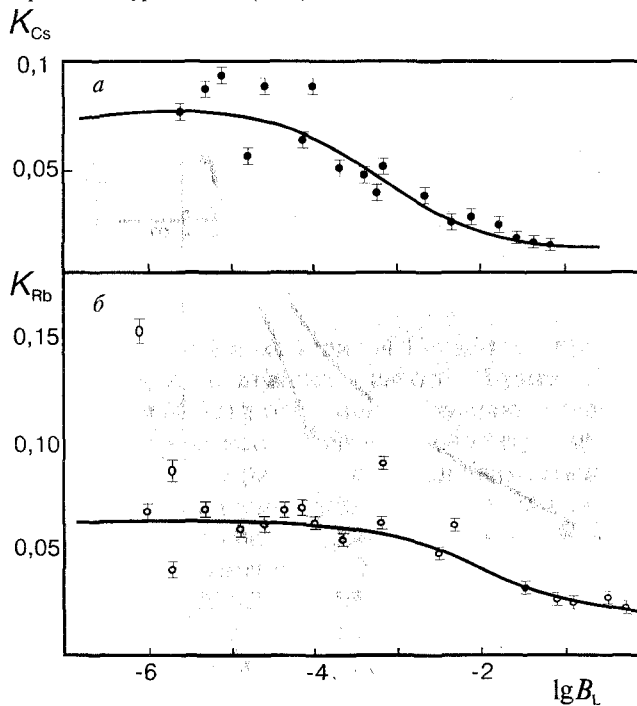


Рис. 4.13. Зависимость коэффициентов распределения цезия (а) и рубидия (б) от их концентрации в расплаве при кристаллизации альбита при 600°C и 1 кбар. Точки - экспериментальные данные, кривые - расчет по уравнению (4-32)

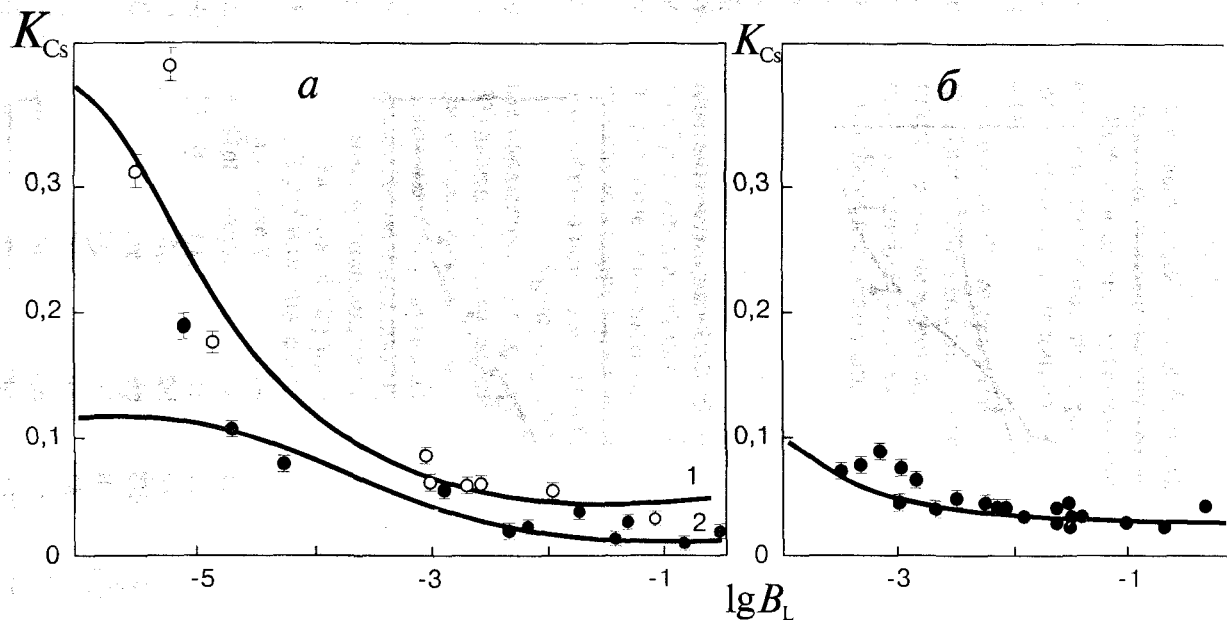


Рис. 4.14. Концентрационные зависимости коэффициентов распределения цезия в мусковите при давлении 1 кбар: Кривые соответствуют расчету по уравнению (4-32): а - эксперимент при 400°C и 500°C; б - эксперимент при 600°C

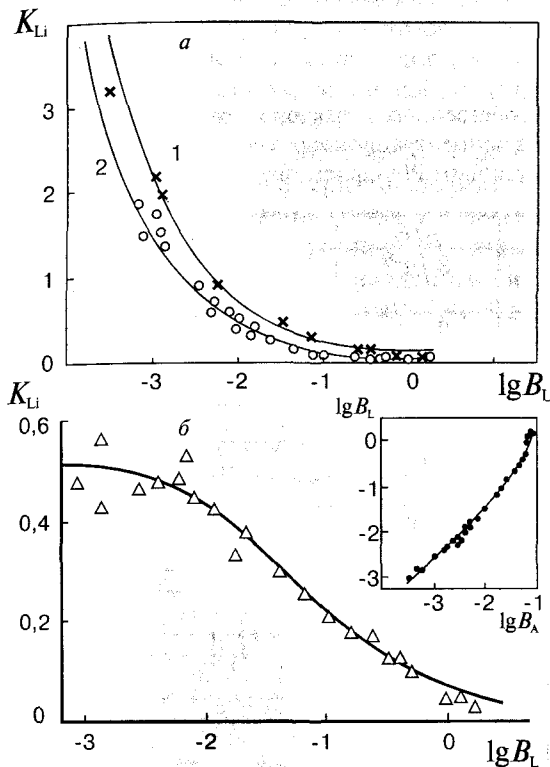


Рис. 4.15. Концентрационные зависимости коэффициентов распределения при 600°C и 1 кбар примеси лития: *a* - во флогопите (1) и сандине (2), *б* - в мусковите. Экспериментальные данные аппроксимированы уравнением (4-32). Для сравнения во врезке $k_{\text{бт}}$ те же данные представлены в координатах работ (Iiyama, 1974, 1976)

(4-32). Для сравнения во врезке к рис. 4.15б данные представлены также в координатах, используемых в работах (Iiyama, 1974, 1976). Видно, что уравнение (4-32) в основном правильно передает характер экспериментальных зависимостей K от концентрации примеси.

В системе CsI-Na^+ экспериментальная зависимость коэффициента распределения от концентрации примеси носит нетипичный характер, вместо области сравнительно плавного изменения K_{Na} имеет место резкое его изменение. Эти экспериментальные данные, как и в двух аналогичных случаях гетеровалентных замещений, обсуждавшихся ранее, описываются уравнениями, являющимися итогом квазихимического рассмотрения, хуже, чем остальные (рис 4.1).

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (4-32) позволяет найти величину K_2 и оценить концентрацию

собственных дефектов $n/N=K_2^{1/2}$ и свободную энергию их образования $g: K_2=\exp(-g/kT)$.

Таблица 4.4

Оценки концентрации собственных дефектов и свободной энергии их образования, полученные из концентрационных зависимостей коэффициента распределения (Mus-мусковит; Phl - флогопит; Alb - альбит).

Система	n/N	g , эВ
BaF ₂ -Ca 1643 К	$8 \cdot 10^{-6}$	3,2
CaF ₂ -Ba 1691 К	$9 \cdot 10^{-5}$	2,7
CsI-Na 844 К	$8 \cdot 10^{-7}$	2,2
Mus-Cs 672 К, 1кбар	$2 \cdot 10^{-6}$	1,5
Mus-Cs 773 К, 1кбар	$2 \cdot 10^{-5}$	1,4
Mus-Li 873 К, 1кбар	$1 \cdot 10^{-2}$	0,7
Phl-Li 873 К, 1кбар	$5 \cdot 10^{-4}$	1,1
Alb-Cs 873 К, 1кбар	$2 \cdot 10^{-5}$	1,6
Alb-Rb 873 К, 1кбар	$1 \cdot 10^{-4}$	1,4

Эти результаты даны в табл. 4.4. Для CsI и CaF₂ они сопоставимы с оценками энтальпии образования собственных дефектов, определенными из температурных зависимостей электропроводности и из расчетов по теории Мотта и Литтлтона, которые для CsI составляют соответственно 1,9 эВ (Lynch, 1980) и 2,14 эВ (Etzel, Manger, 1950), для CaF₂ - 2,8 эВ (Ure, 1957) и 2,7 эВ (Franklin, 1967). Для BaF₂ соответствие с литературными данными хуже: 1,9 эВ (Mackrodt, Stewart, 1979); 2,3 эВ (Franklin, 1967)¹. Отсутствие информации о концентрации собственных дефектов в других системах затрудняет анализ полученных для них результатов.

В случае распределения Na и Cs в мусковите при 600°С имеющих экспериментальных данных недостаточно для определения

¹ Все указанные ссылки можно найти в работе (Урусов, Дудникова, 1993).

K_2 . Сопоставление результатов для 400°C и 500°C для Cs и 600°C для Li в мусковите свидетельствует о заметном увеличении концентрации собственных дефектов с ростом температуры. По этим данным энтальпия образования собственных дефектов в мусковите оценивается величиной 4 эВ.

Важным критерием достоверности рассматриваемой модели является совпадение характеристик дефектов, полученных для одной и той же матрицы в одинаковых условиях (давление, температура, состав расплава и др.) с различными примесями: можно сравнить подобные характеристики, найденные из распределения изovalентных Rb и Cs в альбите (табл. 4.4). Совпадение данных о концентрации дефектов с точностью до порядка величины, а энергии их образования до $\pm 0,1-0,2$ эВ, кажется вполне удовлетворительным.

Таблица 4.5

Энергии образования ассоциатов между примесью и тепловым дефектом, оцененные по концентрационным зависимостям коэффициентов распределения

Система	g_p , эВ	$(r_B - r_A)/r_A$
BaF ₂ - Ca 1643 K	1,59	-0,21
CsI - Na 894 K	1,31	-0,40
Mus - Cs 673 K, 1кбар	0,90	0,23
Mus - Cs 773 K, 1кбар	0,87	0,23
Alb - Cs 873 K, 1кбар	0,99	0,66
Alb - Rb 873 K, 1кбар	0,77	0,60

Если отличие истинных и "приведенных" констант равновесия не слишком велико и в случае реакции образования ассоциатов, протекающей с участием примеси, то можно получить оценки свободной энергии ассоциации примеси с тепловыми дефектами g_p : $K_p = \exp(-g_p/kT)$. Для ряда систем, где экспериментальные данные позволяют рассчитать K_p , эти оценки приведены в таблице 4.5. Их трудно сопоставить между собой, так как они относятся к различным температурам. Можно однако отметить, что наибольшая склонность к образованию ассоциатов проявляется в системах, где

примесь существенно меньше, чем ион матрицы, ($r_B < r_A$), что, возможно, связано с тем, что вакансии, как правило, "разрыхляют" структуру, т.е. занимают больше места, чем ион матрицы. Можно также видеть, что значения g_p оцениваются величинами порядка 1 эВ и больше этого значения для двухвалентных катионов ($\text{BaF}_2\text{-Ca}$) или при очень большом различии размеров ионов хозяина и примеси (Alb-Cs). Это свидетельствует о существенном уменьшении энергии системы при образовании ассоциата, несколько даже больше, чем при образовании примесно - вакансионных ассоциатов в гетеровалентных системах, где энтальпия образования меняется в пределах 0,2-1,2 эВ и в большинстве изученных экспериментально систем она составляет десятые доли эВ. Экспериментальные оценки энтальпии образования ассоциатов примеси с тепловыми дефектами в изовалентных системах отсутствуют, более того, по-видимому, нет даже экспериментальных наблюдений, подтверждающих их существование.

4.11. Геохимическое значение эффекта улавливания

Рост коэффициента распределения при микроконцентрациях примеси играет, несомненно, большую роль в технологических системах очистки и концентрировании веществ. Точнее говоря, он затрудняет получение чистых веществ, так как на последних этапах разделения, в микропримесной области, методы направленной кристаллизации становятся недостаточно эффективными. Однако и в природных процессах разделения и фракционирования эффект улавливания микропримеси должен также приводить к важным следствиям, на которые мы здесь обратим особое внимание.

Большое число геохимических наблюдений над распределением компонентов между кристаллами и расплавом (стеклом, основной массой) для различных эффузивных горных пород собрано в работе (Jensen, 1973). На рис. 4.16 представлены данные о коэффициентах распределения ряда элементов между основными породообразующими минералами, образующими фенокристаллы, и остаточным расплавом, затвердевшим в виде частично раскристаллизованного стекла. Коэффициенты распределения даны как функции ионных радиусов, что позволяет подчеркнуть кристаллохимический фактор и выявить роль особенностей кристаллической структуры.

На рис. 4.16а демонстрируется распределение элементов между выделениями ромбического пироксена (бронзита) и основной массой щелочного оливинового базальта. Два максимума на кривых коэффициентов распределения соответствуют двум видам катион-

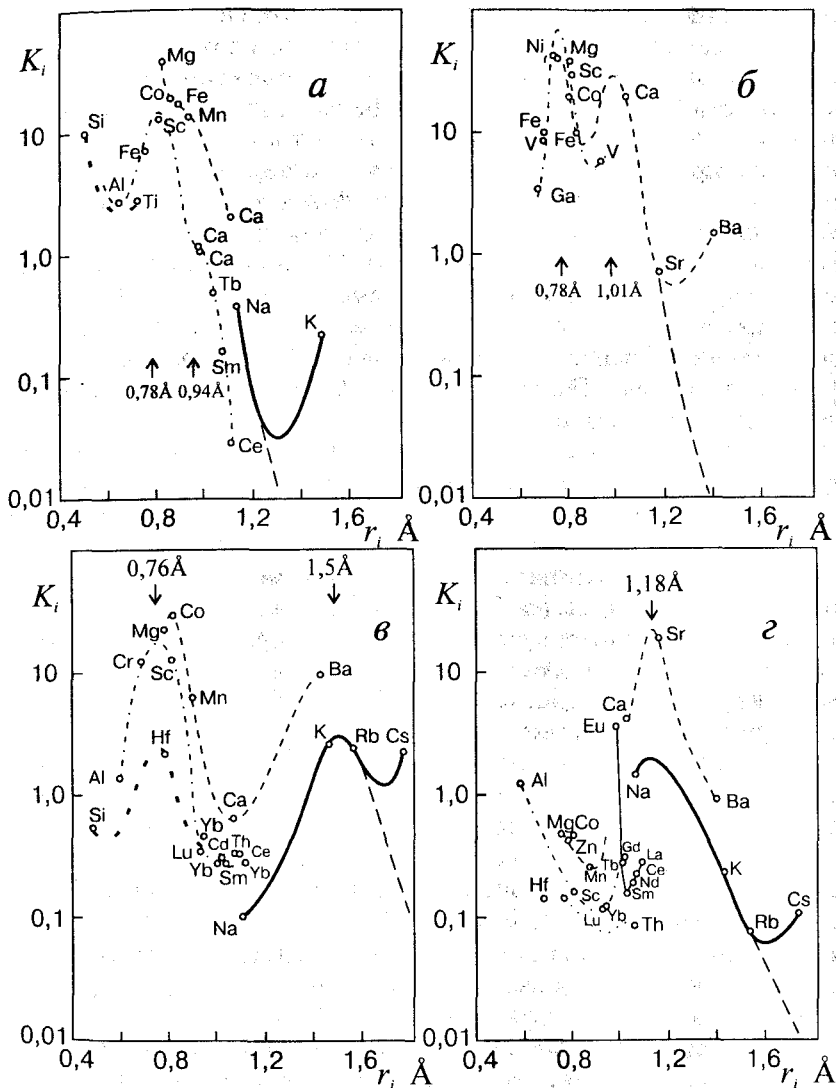


Рис. 4.16. Коэффициенты распределения ряда элементов между минералами и основной массой пород как функции ионных радиусов: а - между бронзитом и основной массой щелочного оливинового базальта, б - между авгитом и расплавом гиперстенowego андезита, в - между биотитом и пемзой дацитового состава, г - между плагиоклазом и пемзой дацитового состава

ных позиций в структуре ромбического пироксена - тетраэдрическим и октаэдрическим. K_i отдельных катионов-примесей располагаются на гладких склонах по обе стороны от максимумов, распределяясь семействами соответственно их валентности. Однако микропримесь К, содержание которого в расплаве составляет $n \cdot 10^{-2}$ вес.%, а в кристаллах бронзита почти на два порядка меньше, обнаруживает неожиданное возрастание коэффициента распределения. Нормальный ход K_i одновалентных катионов в зависимости от радиуса показан на рис. 4.16а пунктиром. Можно видеть, что K_K фактически примерно на два порядка больше, чем ожидаемый из кристаллохимической зависимости, что можно объяснить действием рассмотренного ранее механизма улавливания микропримеси дефектами кристалла. Подобный скачок K_K наблюдался и для выделения гиперстена в даците.

На рис.4.16б показано распределение ряда элементов между кристаллами авгита и расплавом гиперстенового андезита. Два максимума на кривых K_i при $r=0,79$ и $1,01 \text{ \AA}$ соответствуют катионным позициям M1 и M2 моноклинного пироксена, занятым преимущественно Mg и Ca соответственно. Можно видеть, что $K_{Ba} > K_{Sr}$ и примерно на два порядка больше ожидаемого, лежащего на продолжении монотонной кривой, как показано на рис. 4.16б пунктиром. Это резкое повышение K_{Ba} (содержание микропримеси Ba в расплаве 10^{-2} , в фенокристаллах - 10^{-3} вес %) следует объяснить тем же эффектом улавливания.

Еще два рисунка из статьи (Jensen, 1973) (рис. 4.16в,г) иллюстрируют подобное неожиданное повышение коэффициента распределения Cs между биотитами и плагиоклазами и основной массой (пемзой) дацитового состава. Два максимума K_i для биотитов соответствуют двум основным разновидностям катионных позиций, заселенных преимущественно (Mg, Fe) и К. $K_{Cs} \geq K_{Rb}$ и более, чем на порядок, превышает ожидаемое значение, что без сомнения связано с эффектом улавливания микропримеси Cs, содержание которого в дацитах составляет 10^{-4} вес.%. Максимум K_{Ba} в биотитах не имеет столь однозначного толкования, так как изоморфная примесь Ba распределяется между обоими сортами позиций. В плагиоклазах (рис. 4.16г) K_i дают практически один максимум вокруг близких значений ионных радиусов Na^+ и Ca^{2+} . Здесь подобное превышение K_{Cs} на порядок против ожидаемого должно быть связано с эффектом улавливания микропримеси Cs.

Еще более значительное повышение K_{Cs} в плагиоклазе, кристаллизующемся из лавы базальтового состава вулкана Толбачик (Камчатка), было найдено в работе (Кравчук и др., 1980), рис. 4.17.

Обратим внимание на то, что Ва, который в плагиоклазах не является микропримесью (его содержание 10^{-1} - $10^{-2}\%$), ведет себя в этом случае полностью нормально.

Энергетическая теория коэффициентов распределения (глава 3) позволяет дать оценки ожидаемых отношений K_1/K_2 для некоторой пары примесных компонентов, изоморфно замещающих один и тот же компонент:

$$kNT(\ln K_1 - \ln K_2) = kNT \ln(K_1 / K_2) = -\Delta H_{пл} + T\Delta S_{пл} - \frac{1,2a}{R^2} (\Delta R_1^2 - \Delta R_2^2) \left(1 - \frac{1}{2800}\right), \quad (4-34)$$

где $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ - разности энтальпий и энтропий плавления двух чистых примесных компонентов; R - межатомное расстояние катион-анион в основном компоненте; $\Delta R_1 = R - R_1$; $\Delta R_2 = R - R_2$, где R_1 и R_2 - межатомные расстояния в примесных компонентах. Разностями эффектов плавления для близких по свойствам примесей смело можно пренебречь, и тогда отношение K_1/K_2 становится функцией только разности межатомных расстояний (радиусов ионов) в компонентах смеси:

$$\ln(K_1 / K_2) = \frac{const}{T} \left(\frac{\Delta R_1^2 - \Delta R_2^2}{R^2} \right). \quad (4-35)$$

Используя ионные радиусы $Ca^{2+}(0,95)$, $Sr^{2+}(1,08)$ и $Ba^{2+}(1,31 \text{ \AA})$, а также радиусы гипотетических силикатных и алюмосиликатных анионов в интервале $2-3 \text{ \AA}$, найдем по уравнению (4-35), что отношение коэффициентов распределения Sr и Ba в Ca-минералах при 1250 К должно находиться в пределах от 30 до 300. Поскольку Ba замещает в минералах помимо Ca также и K, это повышает его коэффициент распределения относительно Sr. Поэтому нижняя оценка $K_{Sr}/K_{Ba}=10-30$ является более реальной, как подтверждает рис. 4.17, на котором Ba не обнаруживает

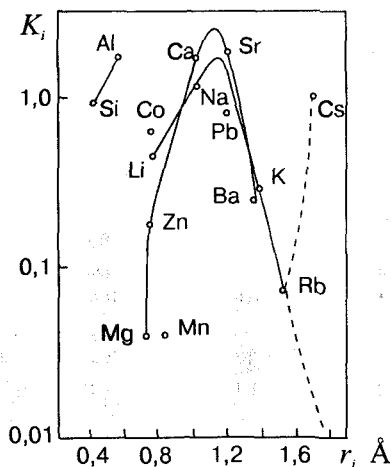


Рис. 4.17. Зависимость величин коэффициентов распределения элементов между плагиоклазом и расплавом от радиусов ионов

¹Опыт показывает, что термохимические радиусы анионов редко превышают эти значения.

эффект улавливания.

При постоянстве K_i относительное количество i -примеси в процессе кристаллизации легко оценить по формуле Рэлея:

$$y_i = 1/[1 - K_i(1-g)], \quad (4-36)$$

где g - доля твердой фазы. Если принять, что $K_{Sr} = 1,0-1,2$ и $K_{Ba} = 0,04-0,12$, то можно изобразить ожидаемый ход накопления Ba относительно Sr в процессе кристаллизации сравнительно узкой полосой (рис. 4.18). На этом же рисунке показано реальное накопление Ba относительно Sr в ходе дифференциации Земной коры. Для этих оценок использованы известные атомные кларки А.П.Виноградова (1961), хондритовое отношение принято за исходное и приравнено 1. Можно видеть, что обогащение барием кислых пород гораздо меньше того, которое следует из кристаллохимической теории коэффициентов распределения.

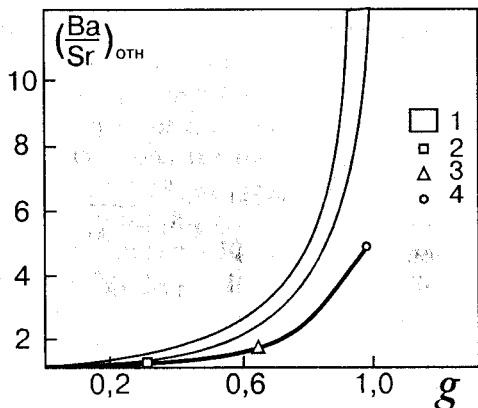


Рис. 4.18. Изменение Ba/Sr - отношения в процессе кристаллизационной дифференциации; 1 - ожидаемое относительное накопление Ba; 2 - основные; 3 - средние; 4 - кислые горные породы

Это явление, на наш взгляд, надо связать с эффектом улавливания микропримеси Ba и повышением его коэффициента распределения на первых этапах кристаллизационной дифференциации, когда твердая фаза представлена орто- и метасиликатами (оливинами, пироксенами). Однако уже в средних породах Ba перестает быть микропримесью, его содержания достигают $n \cdot 10^{-2}$ вес%, и поэтому эффект улавливания перестает действовать. Действительно, Ba/Sr - отношение увеличивается в 15 раз при изменении номера плагиоклаза от 50 до 20, когда содержания Ba становятся выше содержаний Sr (Шоу, 1969). Подобным образом относительное накопление Ba при кристаллизационной дифференциации отдельных

магматических очагов приближается к теоретическим оценкам по уравнению (4-35). Так, Ba/Sr - отношение при переходе от базальтов (габбро) к риолитам (гранитам) в толейтовой серии лав Гебридских островов или кальциево - щелочной серии батолита юга Калифорнии увеличивается почти в 10 раз (Шоу, 1969). Еще более отчетливое обогащение барием прослеживается для серии эффузивных пород Исландии (Герасимовский, Поляков, 1978):

	Базальты	андезито- базальты	андезиты	дациты	риодациты	риолиты
(Ba/Sr)	1,0	2,6	3,6	6,5	6,5	17,2

Это соответствие наблюдений кристаллохимическим оценкам без учета эффекта улавливания становится понятным, если учесть, что в породах Исландии содержания Ba очень высоки: от $10^{-1}\%$ в базальтах до $10^0\%$ в риолитах и уже в андезито-базальтах выше, чем содержания в них Sr.

Более типичным микрокомпонентом для большинства горных пород является цезий. Кроме того, для цезия, как и для рубидия, основными концентраторами являются минералы калия. Используя следующие радиусы катионов: $r_K=1,33$, $r_{Rb}=1,44$ и $r_{Cs}=1,65$ Å, для радиусов комплексных анионов интервал 2-4 Å, найдем из уравнения (4-35), что при 1000 К K_{Cs} должен быть меньше K_{Rb} в 3-4 раза. Если $K_{Rb}=0,8$ и $K_{Cs}=0,2-0,3$, то с помощью (4-36) найдем полосу значений Cs/Rb-отношения в процессе кристаллизации (рис.4.19). На том же рисунке приведены отношения атомных кларков Cs и Rb для разных пород земной коры (Краткий спр., 1971), причем хондритовое отношение принято за 1. Можно видеть, что накопление Cs относительно Rb отстает от ожидаемого в связи с большой характерностью для первого эффектов улавливания (рис. 4.19).

Однако при повышении концентрации цезия, которое происходит, например, в слюдах гранитоидов, где его содержания достигают $n \cdot 10^{-1}\%$, эффект улавливания теряет значение. По данным (Александров, 1977;1978), в слюдах $\lg Cs=1,33 \lg Rb-0,74$ и, следовательно, отношение $Cs/Rb \sim \sqrt[3]{Rb}$. Учитывая, что содержание Rb в слюдах в процессе становления изученных в (Александров, 1977; 1978) гранитоидов изменяется примерно в 15 раз, получим оценки изменения Cs/Rb - отношения, которые приближаются к теоретическим, как показано на рис. 4.19.

В заключение этой главы стоит коснуться еще одного старого геохимического обобщения, известного как логнормальный закон

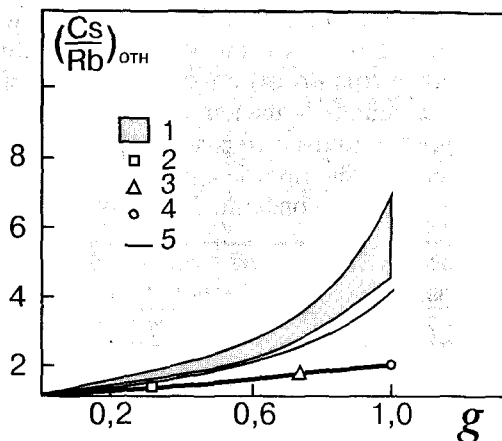


Рис. 4.19. Изменение Cs/Rb-отношения в процессе кристаллизационной дифференциации; 1 - ожидаемое относительное накопление Cs; 2 - основные; 3 - средние; 4 - кислые горные породы; 5 - Cs/Rb отношение в слюдах гранитоидов

распределения элементов (Ahrens, 1954; 1957). Действительно, с 50-х годов было неоднократно обнаружено, что кривые частот распределения содержаний для многих примесных элементов показывают отчетливое положительное отклонение от нормального закона, особенно если дисперсия распределения велика (см. рис.4.20). Аренс предположил, что наблюдаемые кривые распределения становятся нормальными, или почти таковыми, если концентрации выразить в логарифмической шкале. Оставляя в стороне математические проблемы и возникшую вокруг них дискуссию, примем в качестве эмпирического факта, что содержание компонента в магматической породе (арифметическое среднее am) очень часто выше, чем наиболее распространенная концентрация (геометрическое среднее gm) и отношение am/gm обычно возрастает с ростом дисперсии распределения, т.е. именно в тех случаях, когда область низких концентраций захватывается частотной диаграммой.

С точки зрения представлений об эффекте улавливания микропримеси, такое поведение частотных диаграмм отражает тот факт, что вероятность очень низких концентраций намного выше, чем случайная. Это демонстрируется примерами распределения Mo, Cs, Sc и Pb в гранитных породах (рис. 4.20), которые имеют отчетливый логнормальный характер. Дополнительным аргументом в пользу такой трактовки является то, что ни главные компоненты, ни те из микропримесей (Ga, Rb, Sr и др.), которые имеют сильное кристаллохимическое сходство с их изоморфными партнерами среди глав-

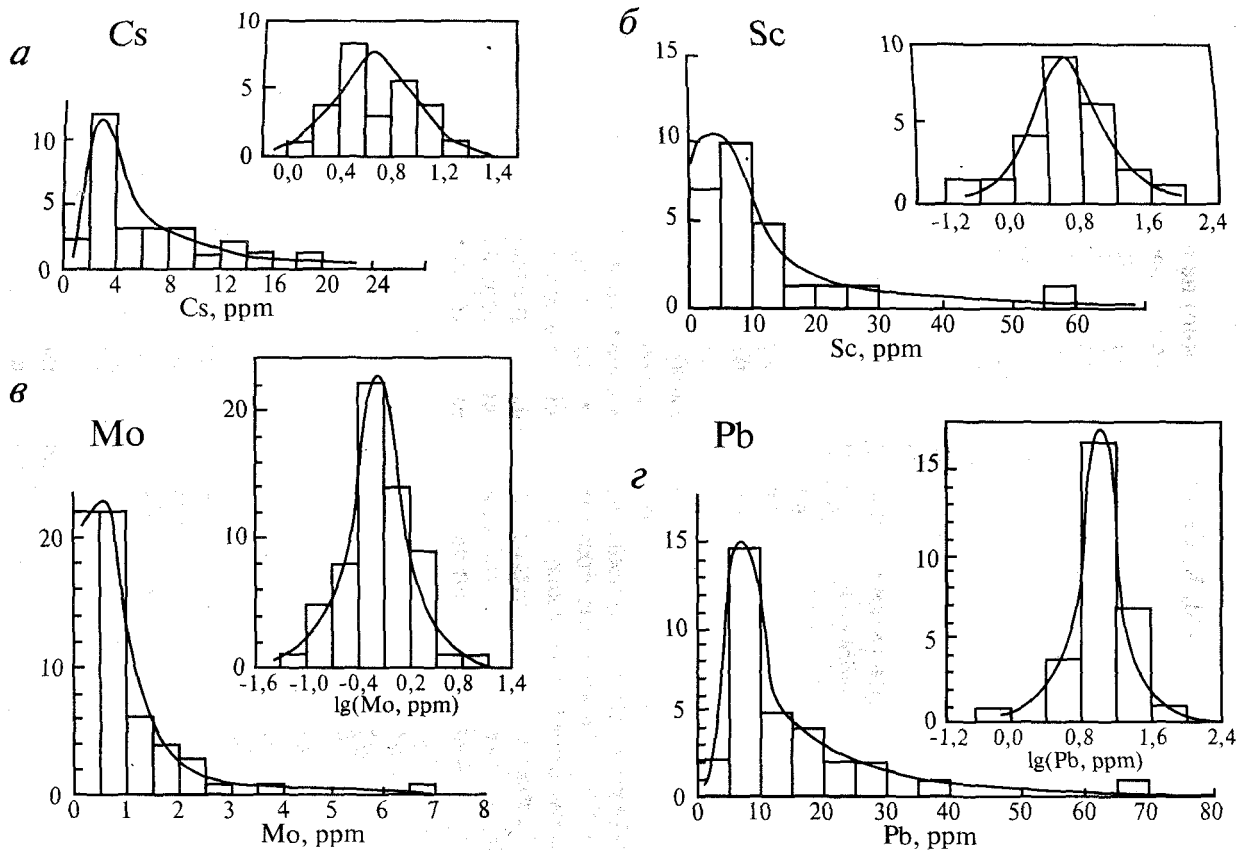


Рис. 4.20. Диаграммы логнормального распределения ряда редких элементов в гранитах:
а - Cs; *б* - Sc; *в* - Mo; *г* - Pb

ных компонентов (Al, K, Ca, соответственно) не проявляют статистически значимых отклонений от нормального распределения.

Таким образом, эффект улавливания микропримеси в геохимических процессах прослеживается в явлениях различных масштабов: при изучении распределения примесей в отдельных кристаллических выделениях и при анализе кларков редких элементов в главных типах пород. Можно допустить, что чрезвычайно малые колебания кларков таких редких и рассеянных элементов, как Se, Te, Sb, Bi, Mo, W, Ag, Au и некоторых других, связаны не в последнюю очередь с рассмотренным здесь эффектом улавливания микропримесей дефектами кристаллической структуры минералов, особенно обильными в области температур их плавления.

Глава V

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ КАК ГЕОТЕРМОМЕТРЫ, БАРОМЕТРЫ И СПИДОМЕТРЫ

5.1. Пределы изоморфных замещений и термобарометрия

Зависимость пределов изоморфных замещений от T и P , рассмотренная в главе II, служит основой для одного из наиболее старых и распространенных способов определения термодинамических параметров кристаллизации минералов. Метод, о котором идет речь, ведет начало по крайней мере с 1925 г., когда в классических работах П. Рамдора были зафиксированы явления несмеси-мости при понижении температуры в твердых растворах сфалерит - халькопирит, ильменит - гематит и ильменит - магнетит. В раннем обзоре Зайферта (1930) и более известном обзоре Ингерсона (1955) уже фигурировали несколько десятков двойных систем, в которых зависимость пределов изоморфных замещений от температуры рекомендовалось использовать в качестве геотермометров.

Необходимым условием применения рассматриваемого метода в целях термобарометрии является насыщение твердого раствора, т.е. присутствие в ассоциации двух фаз или наличие структур распада. Несомненное преимущество метода перед другими состоит в том, что для определения T и P необходим только валовый химический анализ каждой из сосуществующих в равновесии фаз или твердого раствора в целом, тогда как изучение структур распада может дать дополнительную информацию о последующей термобарической истории кристалла или породы, его заключающей.

Конечно, обязательным условием применения метода является знание диаграммы состояния, по крайней мере ее твердофазовой части, для сопоставления с ней наблюдаемых в природе составов сосуществующих фаз. Экспериментальное определение области стабильности твердых растворов представляет очень трудоемкую и сложную задачу, особенно для низких температур ($<300^\circ$), когда прямое воспроизведение стабильных ассоциаций часто оказывается неосуществимым в лабораторных условиях из-за очень малой скорости достижения равновесия. В этих случаях единственным способом установления границ смесимости становится теоретический расчет областей существования твердых растворов, основанный на количественной энергетической теории изоморфизма (глава II).

Метод допускает вариант, который не требует знания границ смесимости, но позволяет дать только примерную оценку температур кристаллизации. Этот вариант сводится к гомогенизации при нагревании кристалла твердого раствора, претерпевшего распад при охлаждении в естественных условиях. Такого рода использованные структур распада предполагалось также, по-видимому, с 1925 г. (Van der Veen, 1925).

Ниже мы рассмотрим довольно большое число примеров определения T и P при кристаллизации разных классов минеральных твердых растворов, происходящей в различных геохимических ситуациях, хотя эта сводка ни в коей мере не претендует на полноту. Анализу будут подвергнуты преимущественно те системы, которые более подробно изучены сейчас с экспериментальных и теоретических позиций, т.е. изовалентные твердые растворы.

Халькогениды. Сульфидные системы являются классическими объектами геотермометрии (Kullerud, 1959; Ramdohr, 1980). Еще в ранних работах Рамдора были описаны "звездочки" сфалерита, характерные для высокотемпературных халькопиритов и представляющие собой продукты распада твердых растворов. Растворение и повторное выпадение ZnS в $CuFeS_2$ он подтвердил экспериментально, что позволило оценить нижний предел температуры кристаллизации. Позже Шварц (Schwartz, 1926, 1927, 1931) экспериментально исследовал смесимость халькопирита $CuFeS_2$ и кубанита $CuFe_2S_3$, борнита Cu_5FeS_4 и халькозина Cu_2S . Он показал, что выше 225° последние смешиваются неограниченно¹, а ниже 175° образуются так называемые "пластинчатые халькозины", содержащие борнит в виде ламелей распада, ориентированных вдоль плоскостей (001) халькозина. По мнению Рамдора, распад твердого раствора халькопирита с выделением кубанита происходит при температурах $250-300^\circ$, во всяком случае, наличие кубанита указывает на то, что температуры кристаллизации были не ниже 250° . В последующие годы Бохерт, Эдварс и др., (Ingerson, 1955; Ramdohr, 1980) включили в число геотермометров структуры распада твердых растворов борнита и халькопирита, борнита и тетраэдрита, халькопирита и пирротина, халькопирита и кубанита и других пар сульфидных минералов.

Однако экспериментальная изученность указанных выше сульфидных систем остается явно недостаточной, а теоретические расчеты для этих гетеровалентных смесей не обладают еще необходи-

¹Рамдор полагал (Ramdohr, 1980), что неограниченная смесимость наступает только при 500° .

мой точностью. Поэтому гораздо более полезным оказался геотермометр Арнольда (Arnold, 1957), основанный на экспериментальном изучении равновесия пары пирротин Fe_{1-x}S - пирит FeS_2 при различных температурах. Экспериментально было определено положение пяти точек на кривой сольвуса в области от 325° до 600° и установлено, что при 325° пирротин в равновесии с пиритом содержит 47,2 ат. % Fe ($x=0,056$), а при 600° - 46 ат. % Fe ($x=0,080$). Этот термометр позволяет оценить температуры образования сульфидных ассоциаций с точностью $\pm 25^\circ$.

Обратимся к минеральным ассоциациям с участием сфалерита, особенно к тем, где он образует твердые растворы с изоструктурным компонентом, чтобы влиянием давления можно было пренебречь². Этот случай осуществляется, например, для ассоциации сфалерит ZnS - метациннабарит HgS , которая обычна для различных ртутных месторождений. Пределы содержания ртути в сфалеритах составляют от нескольких до 38 вес. % (25 мол. % HgS), а максимальные содержания цинка в метациннабаритах - 12- 13 вес. %, что составляет около 35 мол. % ZnS (Груздев, 1975).

Система ZnS - HgS изучена экспериментально при 350° , и в ней установлен непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой цинковой обманки (Kremheller et al, 1960). При более низких температурах, в области возможного распада этих твердых растворов, система не изучалась. Поэтому мы рассчитали область несмешиваемости изоморфной смеси сфалерит ($a=5,847 \text{ \AA}$) - метациннабарит ($a=5,411 \text{ \AA}$) по энергетической теории на основе уравнения (2-52) при следующих параметрах: $\Delta a/a=\Delta R/R=0,081$; $c=15$ ккал; $m=2$; $n=4$; $z_{\text{Me}}=z_x=2$.

Результаты этого расчета, указывающие на ограниченную смешиваемость кубических сульфидов цинка и ртути при температурах ниже 390° , приведены на рис. 5.1. На рассчитанную кривую сольвуса нанесены составы фаз с максимальными содержаниями ртути в сфалерите (25 мол. %, месторождение Гал-Хоя) и цинка в метациннабарите (35 мол. %, месторождение Хайдаркан), которые соответствуют температуре кристаллизации этих составов около 360° , вероятно, максимальной для месторождений подобного типа. На этом же рисунке показаны более обычные составы сосуществующих фаз, отвечающие гвадалкацариту с 13,5 мол. % ZnS и двум разновидностям зонального сфалерита из Сахалинского месторождения с содержаниями 10 и 4,8 мол. % HgS . Эти составы отвечают

²Последнее будет рассмотрено отдельно в следующем разделе на примере сфалеритового космобарометра.

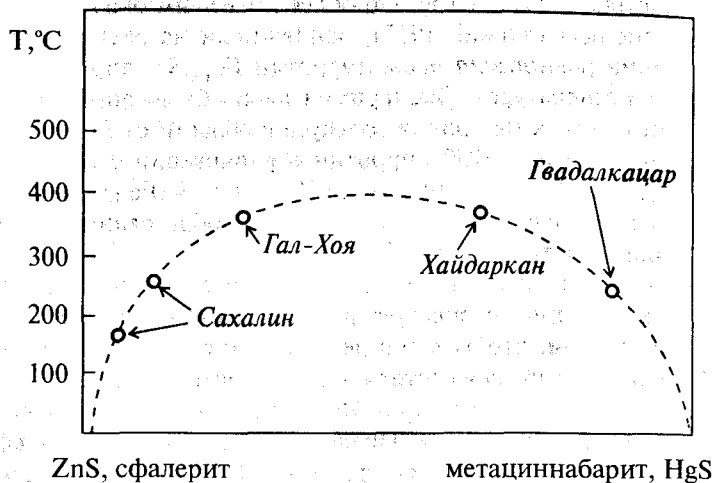


Рис. 5.1. Несмесимость сфалерита и метациннабарита

диапазону температур кристаллизации 170-250°, весьма типичному для указанных ассоциаций, особенно если учесть, что метациннабарит является более высокотемпературной полиморфной модификацией по сравнению с киноварью, температурный интервал кристаллизации которой 50-150° (Наумов, Наумов, 1977).

В низкотемпературных месторождениях, в том числе золотых, иногда сосуществуют друг с другом антимонит Sb_2S_3 и аурипигмент As_2S_3 . Экспериментальные положения некоторых точек на сольвусе в интервале 200-300° были определены гидротермальным методом в работе (Dickson et al, 1975). Они показаны на рис.5.2 вместе с теоретическим сольвусом в системе $SbS_{1,5}-AsS_{1,5}$, рассчитанным с использованием следующих структурных данных: $s=5$ ккал (как для веществ с существенно ковалентным характером химической связи); $n=3$, $R(As-S)=2,26 \text{ \AA}$; $R(Sb-S)=2,40 \text{ \AA}$; $z_x=2$; $z_{Me}=3$; $m=2,5$. Можно видеть, что экспериментальные данные в пределах их разброса хорошо согласуются с теоретическими пределами смесимости. Последние даны и для температур ниже 200°, т.е. для области, представляющей геологический интерес.

Составы антимонитов и аурипигментов, сосуществующих в некоторых золотых месторождениях США (Dickson et al, 1975), нанесены на теоретическую кривую рис.5.2. Они соответствуют диапазонам температур образования антимонита 100-200° (редко ниже) и аурипигмента 0-50°. Такое рассогласование температур может быть связано с действительным отставанием кристаллизации аурипиг-

мента и в результате с неполным достижением равновесия твердых фаз. Во всяком случае для антимонита указывается интервал 50-150° как благоприятный для образования этого минерала (Тугаринов, Наумов, 1972).

Весьма перспективным в отношении термобарометрии кажется такой распространенный сульфидный минерал, как галенит PbS. Например, в тех редких месторождениях, где этот минерал сосуществует с алтаитом PbTe, содержание теллура в галените и серы в алтаите может служить хорошим геотермометром, так как диаграммы состояния систем PbS-PbTe и PbS-PbSe-PbTe в твердофазовой области изучены как экспериментально, так и теоретически. Давно и хорошо известны структуры распада твердых растворов галенит PbS-матильдит AgBiS₂, которые появляются ниже 225°, когда происходит превращение кубического α-AgBiS₂ в тригональный (?) β-AgBiS₂, ограниченно смешивающийся с PbS (Годовиков, 1972). Если в природных галенитах осуществляется замещение типа 2 Pb=AgBi, как допускает большинство исследователей, то составы сосуществующих друг с другом галенита и матильдита могут быть показателем температурных условий образования соответствующих руд.

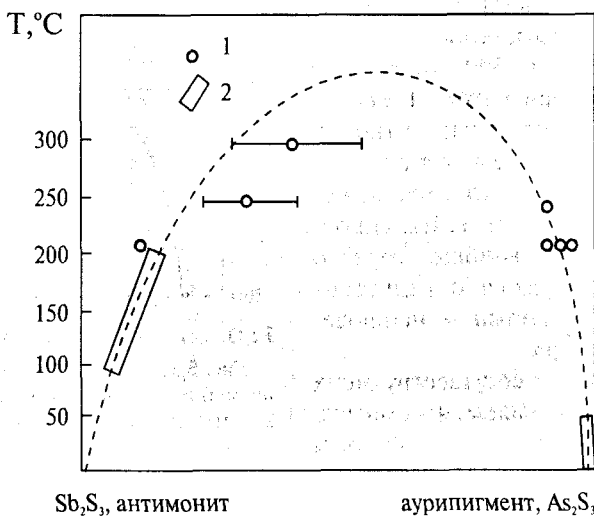


Рис. 5.2. Несмесимость антимонитов и аурипигментов: 1 - данные гидротермальных опытов; 2 - области составов сосуществующих в природе фаз; пунктир - теоретический расчет

Так, по оценке Рамдора, в галените из Шапбаха, срastaющемся с матильдитом, содержится в виде пластинок распада около 10% последнего, что по линии сольвуса, определенной экспериментально Ненашевой (1975), отвечает температуре кристаллизации приблизительно 170°. П.Рамдор отмечает, что для образцов галенита из Шапбаха характерно зональное строение. Участки кристалла, находящиеся в ядре, содержат много выделений пластинок матильдита, они в свою очередь обрастают более богатыми участками и, наконец, "чистым", т.е. не содержащим телец распада, галени- том. Эта картина зональности отвечает, очевидно, уменьшению температуры в процессе кристаллизации.

Оксиды. Как уже отмечалось, распад твердых растворов гематит Fe_2O_3 - ильменит $FeTiO_3$ с образованием линзовидных и дисковидных выделений $\parallel(0001)$ был установлен Рамдором еще в 1926 г. Он предполагал и позже показал с помощью опытов по гомогенизации, что распад происходит ниже 600°, а выше этой температуры существует непрерывная смесимость. Более поздние экспериментальные исследования магнитных свойств с использованием природных минералов (Carmichael, 1961) и синтетических смесей в гидротермальных синтезах (Lindth, 1972; Lindsley, 1973) привели к довольно противоречивым данным. На рис.5.3 показаны кривые распада, полученные разными авторами для этой системы. Можно видеть, что имеется значительное расхождение результатов: гидротермальные опыты дают критические температуры распада около 650° - на 300° ниже, чем "сухие" эксперименты. Теоретическая сольвуса, рассчитанная на основе энергетической теории¹ (глава II), находится между этими экспериментальными данными, но вообще гораздо лучше согласуются с гидротермальными опытами и наблюдениями Рамдора.

Составы сосуществующих друг с другом ильменогематита из кианит - ставролитовой зоны

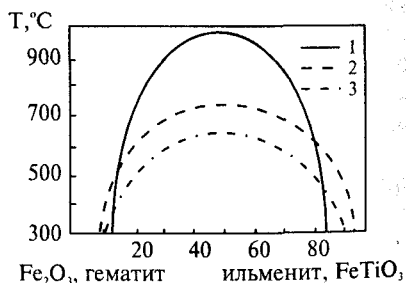


Рис. 5.3. Сольвус в системе гематит-ильменит: 1- твердофазовые отжиги; 2- гидротермальные опыты; 3- теоретический расчет

¹ Теоретические вычисления были сделаны в предположении ближнего порядка, т.е. образования пар $Fe^{II}-Ti$, что согласуется с мессбауровскими исследованиями структуры этой смеси.

метаморфизма (Rumble, 1971) изменяются от 4 до 10 мол.% Fe_2O_3 в FeTiO_3 и от 8 до 30 мол.% FeTiO_3 в Fe_2O_3 . По теоретической и "гидротермальной" кривым сольвуса на рис. 5.3 это соответствует температурам от 300° до $500\text{--}600^\circ$, что вполне допустимо для рассматриваемой геологической ситуации. Температуры, определенные по "сухому" сольвусу, дают слишком большой интервал и нереальны, что указывает на возможную большую ошибку этих экспериментов.

В качестве геотермометра могут быть использованы и часто встречающиеся структуры распада магнетита с выделением пластинок увольшпинели Fe_2TiO_4 параллельно плоскостям (100). Рамдор отмечает, что гомогенизация таких структур происходит при 600° . Эти данные получили экспериментальное подтверждение (Мельников, Хисина, 1976) для образца титаномагнетита, являющегося взаимным проращением двух фаз составов $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0,93}(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_{0,07}$ и $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0,57}(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_{0,43}$. Используя диаграмму состояния, построенную экспериментально Баста (Basta, 1960), и рассчитанную по этим данным когерентную спинодаль (Хисина, 1975), можно оценить, что этот образец из вулканических пород рифтовых зон Африки, который кристаллизовался как однородный при температуре выше 600° , претерпел распад по спинодальному механизму в условиях закалки при температурах не ниже 500° .

Целый ряд других оксидов может быть полезным в целях термометрии. Так, Ингерсон (Ingerson, 1955) указывает на систему гематит Fe_2O_3 - биксбиит Mn_2O_3 , диаграмма состояния которой неоднократно изучена экспериментально; сошлемся на работу (Муан, Сониуа, 1962). Она подтверждает ранние данные, которыми располагал Ингерсон: при комнатных температурах растворимость Fe_2O_3 в Mn_2O_3 составляет менее 20%, при 950° она достигает 60 мол.%. Действительно, биксбииты, образовавшиеся из магматических возгонов при высоких температурах ($750\text{--}875^\circ$), содержат 46–60 % Fe_2O_3 , а ситанарты, возникшие при метаморфизме марганцевых руд или марганцовистых железных руд при гораздо более низких температурах, содержат 0–30 мол.% Fe_2O_3 .

Из других оксидов, по-видимому, касситерит SnO_2 представляет наибольший интерес, поскольку в нем часты выделения колумбита $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ и тапиолита $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$. Однако диаграммы состояния этих систем изучены еще недостаточно и с трудом поддаются теоретическому анализу.

Карбонаты. Твердофазовое равновесие кальцита CaCO_3 и магнезита MgCO_3 впервые было изучено экспериментально в 1955 г. в интервале температур от 500 до 900° (Graf, Goldsmith, 1955; Harker, Tuttle, 1955). Данные разных работ хорошо согласуются между собой, довольно близко соответствуют теоретическим расчетам (Урусов, 1977), по крайней мере в области низких температур, и указывают на значительную зависимость от T содержания в кальците магнезитовой составляющей (рис.5.4). С тех пор эти

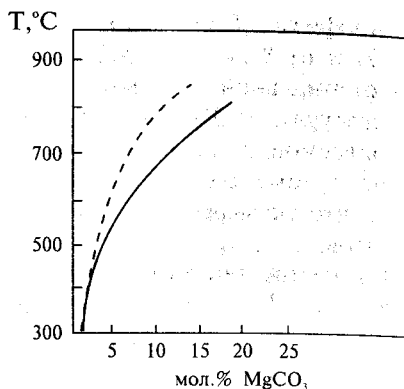


Рис. 5.4. Растворимость магнезитовой составляющей в кальците в зависимости от температуры (сплошная линия - эксперимент, пунктир - теоретический расчет)

результаты неоднократно уточнялись, диапазон температур и давлений, для которых проведены опыты, был расширен: 400-1200° и 1-25 кбар. Частичная сводка этих данных приведена в работах (Равинская-Иоффе, 1975; Goldsmith, 1988). Подобные исследования были распространены на бинарные и тройные смеси других карбонатов (Capitani, Peters, 1981; Schultz-Guttler, 1986, 1993). Все это создало солидную базу для геотермометрии на основе карбонатных равновесий.

В природных карбонатах, особенно кальцитах, весьма часто встречаются структуры распада - выделения доломита, ориентированные вдоль подобных направлений кристалла - хозяина. Гольдсмит (Goldsmith, 1959) считает, что тонко рассеянные в кальците включения доломита свидетельствуют о сильной закалке пород при температуре приблизительно 500°; он получил экспериментальные подтверждения этому явлению. Существование структур распада обеспечивает принципиальную возможность определения по валовому составу минерала нижнего предела температуры его образования. Так, например, кальцит с содержанием около 6 мол.% MgCO_3 образовался при температуре не меньше 500° и при последующем остывании мог подвергнуться распаду. Магнезиальность мраморов и кальцифиров не бывает выше 0,5 мол.% (Равинская-Иоффе, 1975), что соответствует температуре образования этих пород около 60° и ниже.

Кальцит-доломитовый геотермометр использовался для оценки температур метаморфизма неоднократно. Подробный критический

анализ этих исследований сделан в работе (Равинская - Иоффе, 1975). Ее автор на основе комплексного изучения 166 образцов карбонатных пород из разнообразных метаморфических условий определила температуры образования минеральных ассоциаций в хорошем согласии с данными других методов.

Нередко, однако, нельзя ограничиться рассмотрением для подобных целей двойной системы. Сидерит FeCO_3 и родохрозит MnCO_3 также дают твердые растворы с кальцитом и магнезитом, причем в более широких пределах, чем те между собой. Это означает, что их примесь, например, к кальциту будет играть посредническую роль (правило медиации) и расширять взаимную смесимость в ряду CaCO_3 - MgCO_3 (Урусов, 1977). Первая попытка создать более сложный геотермометр, а именно кальцит-магнезит-анкеритовый CaCO_3 - MgCO_3 - $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ на основе ограниченных экспериментальных данных была сделана в работе (Barron, 1974). Позднее этот подход был развит в работе А.С.Таланцева (Таланцев, 1981).

5.2. Сфалеритовый космо- и геобарометр

В качестве одного из наиболее интенсивно изученных минералогических барометров удобно рассмотреть сфалерит ZnS в равновесии с пирротинном Fe_{1-x}S и пиритом FeS_2 (геобарометр) и с троилитом FeS и металлическим Fe (космобарометр). Эти системы исследованы и применены для барометрии во множестве работ, опубликованных после появления статьи Куллеруда в 1953 г. (Kullerud, 1953). Именно этот автор впервые обратил внимание на то, что вхождение Fe в сфалерит на место Zn связано с уменьшением КЧ от 6 к 4 и, следовательно, с большим ростом парциального объема FeS в структуре сфалерита (ΔV больше $6 \text{ см}^3/\text{моль}$). На этом основании Куллеруд предсказал значительное уменьшение предела растворимости Fe в сфалерите при повышении давления. Однако эксперименты Куллеруда допускали и значительную зависимость растворимости Fe от температуры в интервале 800 - 200°C , которая в общем не подтвердилась при более точных проверках в последующих работах.

Начнем анализ ситуации, сложившейся в этой области к настоящему времени, со сфалеритового космобарометра в системе ZnS - FeS - Fe , так как решение этой задачи представляется более успешным. Подробное изложение итогов этой работы можно найти в статьях Балабина и Урусова (Балабин, Урусов, 1994; Balabin, Urusov, 1995).

В более ранней работе этих авторов (Балабин, Урусов и др., 1987) была уточнена высокотемпературная часть сфалерит-троилитового сольвуса в интервале 850-600° С методом сухих отжигов. Низкотемпературная область этого сольвуса (600-400° С) была найдена с помощью перекристаллизации сульфидной шахты в многокомпонентном эвтектическом гаалогенидном расплаве (Балабин, Урусов, 1994). Точки, соответствующие

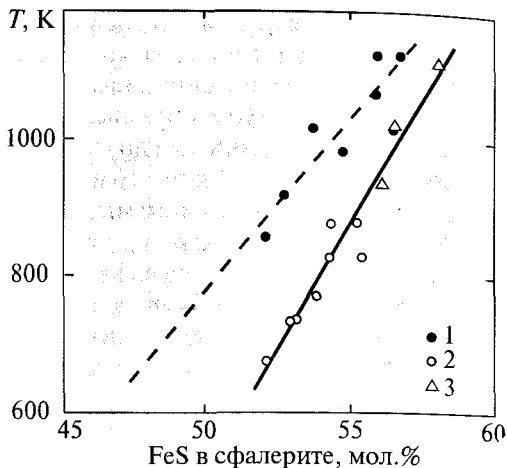


Рис. 5.5. Предельная растворимость FeS в сфалерите как функция температуры ($P=1$ бар) 1 - Бартон и Тулмин, 1966; 2 - Балабин, Урусов, 1994; 3 - Балабин и др., 1987

двум методам синтеза, с хорошей точностью описываются общей прямолинейной зависимостью (рис.5.5)

$$x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}(\text{мол.}\%) = 43,90 + 0,0127 T (\text{K})$$

(коэффициент корреляции 0,95 при уровне значимости 96%). Результаты опытов Бартона и Тулмина (1966) давали более резкое уменьшение $x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ с понижением температуры, вероятно, по той причине, что они не прессовали шихту перед отжигом. Как правило, прессование образцов более чем в два раза увеличивает скорость диффузионного обмена, что может иметь решающее значение для достижения равновесия при относительно низких температурах.

Теоретический расчет изобар $P=2,5$ и 5 кбар для сфалерит-троилитового сольвуса был выполнен с использованием приведенной выше нулевой изобары в качестве стартовой. Из условия равенства химических потенциалов FeS в сфалерите и троилите на кривой сосуществования можно получить следующее уравнение для оценки влияния давления на растворимость FeS:

$$\left(\frac{\partial x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}}{\partial P}\right)_T = \Delta V \left(\frac{\partial \mu_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}}{\partial x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}}\right)_{T,P} \quad (5-1)$$

Здесь $\Delta V = V_{\text{FeS}} - V_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$, где V_{FeS} - мольный объем полиморфной модификации FeS, устойчивой при данных P и T , $V_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ - парциальный мольный объем FeS в сфалерите, $\mu_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ - химический по-

тенциал FeS в сфалеритовом твердом растворе. Мольные объемы всех фаз были оценены с учетом теплового расширения и сжимаемости.

После ряда промежуточных выкладок интегрирование уравнения (5-1) дает растворимость FeS в сфалерите, находящемся в равновесии со стехиометрическим сульфидом железа при некоторых давлении P и температуре T :

$$x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}(T, P) = x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}(T, 0) + \int_0^P \left(\frac{\partial x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}}{\partial P} \right)_T dP. \quad (5-2)$$

В представляющей интерес для барометрии области T и P стабильны три полиморфные модификации FeS: $\alpha(P6_2c)$, 0-420K; $\beta(P6_3mc)$, 420-584 K; $\gamma(P6_3/mmc)$, выше 584 K.

Для вычисления производной $\left(\frac{\partial \mu_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}}{\partial x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}} \right)_{T, P}$, необходимой для

расчета $\left(\frac{\partial x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}}{\partial P} \right)_T$ в соответствии с уравнением (5-1), нужно учесть неидеальность сфалеритового твердого раствора:

$$\mu_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} = \mu^{\circ} + RT \ln x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} + RT \ln \gamma. \quad (5-3)$$

Значения $\mu_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ были найдены из условия $\mu_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} = \mu_{\text{FeS}}^{\text{Po}}$ (химический потенциал FeS в пирротине) на основе современных экспериментальных данных об этом равновесии. Кроме того, для обработки полученных значений $\mu_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ по методу наименьших квадратов была использована двухпараметрическая модель твердого раствора, причем оба параметра взаимодействия полагались зависящими от температуры. Однако, как показали результаты подбора параметров, коэффициент активности γ оказался практически независимым от температуры.

Изобары предельной растворимости FeS в сфалерите при 2,5 и 5 кбар, рассчитанные численным интегрированием уравнения (5-2), нанесены штриховыми линиями на рис.5.6. Звездочками обозначены экспериментальные точки Хатчисона и Скотта (Hutchinson, Scott, 1983). Сравнение эксперимента с теоретической экстраполяцией, использующей в качестве стартовых значений нулевую изобару, позволяет говорить о количественном согласии, хотя заметные расхождения остаются для $P=5$ кбар в низкотемпературной области. Как показывает анализ возможных погрешностей, расхождения должны быть отнесены, главным образом, за счет неидеальности сфалеритового твердого раствора. Действительно, изоба-

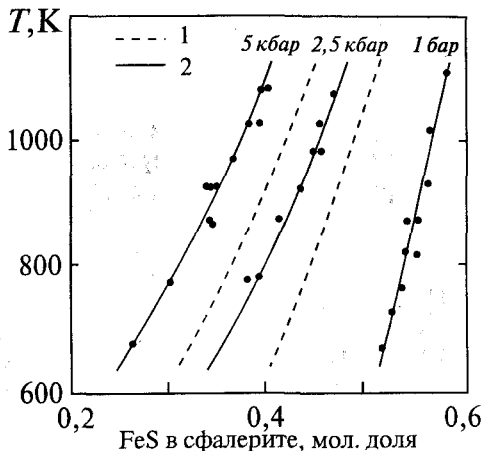


Рис. 5.6. Влияние давления на предельную растворимость FeS в сфалерите. Составление экспериментальных данных Хатчисона и Скотта (1983) с рассчитанными изобарами: 1 - предположение об идеальности сфалеритового твердого раствора; 2 - регулярная модель

ры, рассчитанные в предположении идеальности, т.е. при $RT\ln\gamma=0$ (пунктир, рис.5.6), резко отличаются от экспериментальных и рассчитанных с учетом неидеальности этого раствора.

Важной и непростой задачей является экстраполяция сольвуса в области низких температур, ниже температуры $\beta-\gamma$ превращения FeS (584 K), поскольку именно эта область представляет наибольший практический интерес. Это было сделано в предположении, что и в области устойчивости β -FeS сольвус имеет прямолинейный характер; тогда достаточно оценить изменение наклона сольвуса в точке β/γ перехода. Новое стартовое уравнение нулевой изобары, описывающее растворимость FeS в сфалерите, равновесно сосуществующим с β -FeS и металлическим железом, оказывается следующим:

$$x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} = 31,23 + 0,0345T(\text{K}), 414 < T < 584 \text{ K.}$$

Затем тем же способом, что и ранее, были рассчитаны изобары растворимости при P до 5 кбар (рис.5.7, ниже штриховой линии, соответствующей $\beta-\gamma$ превращению). Основные погрешности в этой части диаграммы могут возникнуть из-за возможной ошибки в величине энтальпии $\beta-\gamma$ превращения, использованной для получения новой нулевой изобары. Если, например, эта ошибка составляет $\pm 100\%$, то соответствующие погрешности определения давления при $T=500 \text{ K}$ изменяются в пределах от $\pm 0,1$ кбар при $P=0$ до ± 1 кбар при $P=5$ кбар.

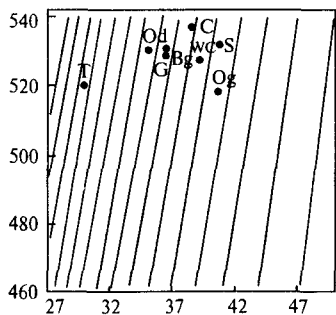
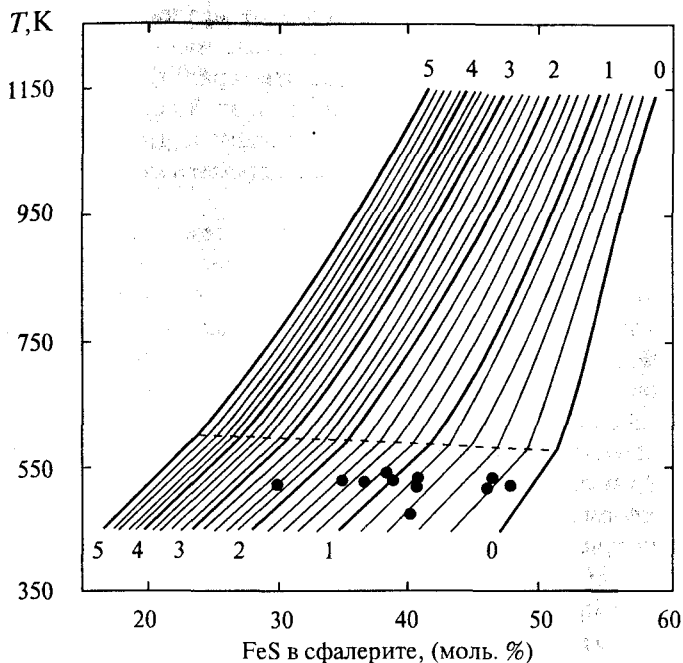


Рис. 5.7. Номограмма для использования сфалеритового геобарометра. Цифрами показано давление (кбар), изобары проведены через 0,2 кбар. Штриховая прямая разграничивает поля стабильности β -FeS и γ -FeS. Соответствие точек и метеоритов расшифровывается на увеличенном фрагменте: L-Landes; G-Gladstone; S-Sardis; WC-Wichita Counti; C-Cориаго; B-Bogou; O-Oдесса; M-Mундрабила; Oг-Oгаллала; T-Tолука; W-Wудбаин; Br-Бурхала

Практическое применение сфалеритового космобарометра для определения давления образования того или иного метеорита базируется на представлении о равновесной ассоциации сфалерита с

троилитом, сформировавшейся в процессе медленного остывания родоначального астероида. Предполагается, что состав сфалерита фиксируется при прохождении через температуру затухания диффузии атомов Fe и Zn в (Fe,Zn)S, что при этой температуре состав достаточно близок к равновесному и, наконец, что этот состав не был изменен в последующих процессах дробления и ударного нагрева метеоритного вещества.

Следовательно, правильное определение температуры затухания диффузии T_c имеет принципиальное значение. Шварц и др. (1975), Хатчисон и Скотт (1983), Киссин и др. (1986), см. (Балабин, Урусов, 1994), основываясь на опыте экспериментального исследования равновесий с участием сульфидов цинка и железа в "сухих" условиях, постулировали, что эта температура должна быть близка к 350° С (623 К). В работе Балабина и Урусова (1994) эта оценка была подвергнута пересмотру на основании новых данных о взаимодиффузии Fe и Zn в сфалерите (Mizuta, 1988) и скоростях остывания железных метеоритов (Narayan, Goldstein, 1985). Для большинства метеоритов полученные оценки T_c оказались практически одинаковы: 534-521 К, при скоростях остывания от 3000 до 600 град/млн. лет. Таким образом, остановка диффузии происходит в районе 250° С вместо 350° по данным предыдущих исследователей.

Оценки давления образования P для 11 железных метеоритов группы I-AB и аномального тонкодисперсного октаэдрита Бурхала, полученные с помощью номограммы рис.5.7, представлены в таблице 5.1.

Первые же оценки P , полученные Шварцем и др. (1975) для железных метеоритов группы I-AB, выявили следующую любопытную закономерность: величина P монотонно возрастает с увеличением содержания Ni в метеорите. Позднее обнаружили отклонения от такой зависимости. Киссин и др. (1986) обратили внимание, что указанные отклонения наблюдаются главным образом для тех метеоритов, в которых сфалеритовые зерна заключены внутри силикатных включений. Подобная же закономерность легко усматривается и для новых значений P (рис.5.8): 7 из 11 точек расположились в координатах P - C_{Ni} вблизи прямой линии: $P = -4,31 + 0,738 C_{Ni}$ (коэффициент корреляции 0,95).

Наличие такой корреляции можно объяснить только тем, что метеориты сформировались в одном крупном родоначальном теле, а составы сфалерита в тех из них, которые подчиняются указанной корреляции, действительно характеризуют гидростатическое давление на соответствующей глубине.

Таблица 5.1. Оценки давления образования железных метеоритов.

метеорит	Ni, вес %	ширина камаситовой пластины, мм	скорость остывания, град/млн. лет	T затух. диффузии К	x_{FeS}^{Sp} мол%	x_{MnS}^{Sp} мол%	P_{350} , кбар Киссин и др., 1986	P_{350} , кбар Балабин, Урусов, 1994
Landes	6,31		3000	534	46,3	6,8	0,0	0,23
Gladstone	6,53	2,8	1500	529	38,7	6,6	2,0	1,30
Sardis	6,58	2,5	2000	532	40,6	7,1	1,1	0,76
Wichita Counti	6,78	2,4	1500	528	40,7	4,3	1,4	0,92
Copiaro	7,01	1,5	2500	537	38,4	19,1	1,5	1,06
Bogou	7,15	1,90	1500	531	35,5 37,4	6,6 9,3	2,0 1,8-2,2	1,28 (1,1-1,4)
Odessa	7,20	1,7	1500	531	35,6 34,3	0,1-1,3	2,3 2,1-2,4	1,5 1,4-1,6
Mundra-billa	7,72		1000	519	46,1		0	0,21
Ogallala	7,85	1,6	800	519	40,5	7	1,1	0,70
Toluca	8,07	1,40	600	521	29,9	19,5	3,5	2,31
Woodbine	10,6	1,4	80	473	40,1	11,6	1,2	0,52
Бурхала	9,1	0,27	2000	520	47,8 45,1 44,7	1,24 25,5 24,6		0,09 0,28 0,31

P , кбар

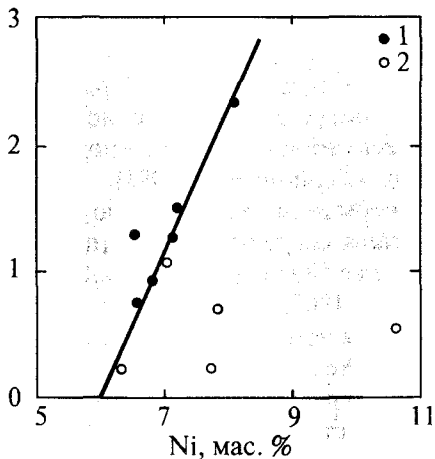


Рис. 5.8. Корреляция давления образования метеоритов группы I-AB с содержанием Ni в метеорите: 1-сфалерит содержится в металлической матрице; 2-сфалерит содержится в силикатных включениях

Иными словами, корреляция оправдывается для тех метеоритов, к которым приложима изложенная выше идеализированная схема тепловой истории. Отклонения от прямой, по всей видимости, связаны с повторным нагревом на стадии дробления астероида. Кратковременному нагреву при прохождении ударной волны в первую очередь подвергаются те зерна сфалерита, которые находятся внутри силикатных включений. При этом содержание Fe в сфалерите должно несколько увеличиться за счет частичного растворения контактирующего с ним троилита и соответствующие оценки P окажутся заниженными. В результате часть точек, представляющих составы сфалерита из силикатных включений, должна расположиться ниже прямой линии, что в действительности и наблюдается (рис. 5.8).

Оценки P для метеорита Бурхала, полученные по трем различным зернам сфалерита, оказались близки к 0. Кроме того, эти оценки отличаются лишь на 0,2 кбар, в то время как содержания Mn в сфалерите изменяются в пределах 1,3 - 25,5 мол.%. Создается впечатление, что вхождение Mn в сфалерит не вносит ощутимых искажений в показания сфалеритового космобарометра, однако этот вопрос требует дополнительных экспериментальных сведений.

Для применения сфалеритового космобарометра к определению давления образования энстатитовых метеоритов, для которых существуют многочисленные данные, необходимо учесть влияние содержаний Cr в равновесии сфалерита с добреелитом $FeCr_2S_4$ и троилитом. Эта задача требует также специальных экспериментальных исследований.

Несмотря на большие усилия разных групп исследователей, современное состояние сфалеритового барометра в равновесии сфалерит - пирит - пирротин остается довольно неопределенным. Сложившаяся здесь ситуация недавно подробно рассмотрена в работе Тулмина и др. (Toulmin et al., 1991).

В этой системе были последовательно проведены эксперименты по изучению состава сосуществующих (при 1 атм) фаз сначала до температуры не ниже $580^\circ C$ (Barton, Toulmin, 1966), а затем вплоть до $300^\circ C$ (Boorman, 1967; Чернышев и др, 1967, 1968; Scott, Barnes, 1971). Эксперименты при высоких давлениях (до 10 кбар) были выполнены в работах (Scott, 1973; 1976; Lusk, Ford, 1978). Все указанные выше ссылки можно найти в обзоре (Toulmin et al., 1991).

Теоретическая экстраполяция нулевой изобары в сторону более высоких давлений впервые была сделана еще Куллерудом в пионерской работе 1953 г., хотя затем его результаты были существенно модифицированы Бартоном и Тулмином (Barton, Toulmin,

1966). Окончательное выражение для расчетов изменения предельных содержаний FeS в сфалерите под действием давления имеет вид (Toulmin et al., 1991):

$$\left(\frac{\partial x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}}{\partial P}\right)_T = \frac{((1/\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}})(da_{\text{FeS}}/dP)_T - x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}(V_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} - V_{\text{FeS}}^{\text{o}})RT}{1 + x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}(\partial \ln \gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} / \partial x_{\text{FeS}}^{\text{Sph}})_T, P} \quad (5-4)$$

Для численного интегрирования этого уравнения были использованы наиболее точные сведения об отклонении сфалеритового твердого раствора от идеальности, термическом расширении и сжимаемости всех участвующих в равновесии кристаллических фаз. Однако результаты теоретических вычислений оказались в определенном смысле разочаровывающими: рис. 5.9, на котором показаны теоретические изобары для $P=2,5; 5,0; 7,5; 10,0$ кбар в сравнении с экспериментальными точками для этих давлений, демонстрирует серьезные расхождения между теорией и опытом. В частности, теоретические расчеты дают заметную кривизну изобар при низких температурах (ниже $450-500^\circ\text{C}$), хотя экспериментальные данные не ведут к такому выводу: даже нулевая изобара имеет вертикальное положение ниже 520°C , т.е. зависимость растворимости от температуры отсутствует при 1 атм и не появляется в проведенных до сих пор экспериментах при более высоких давлениях. Причины таких расхождений неизвестны до сих пор и их выяснение необходимо для более уверенного использования этого геобарометра.

Наблюдения на природных ассоциациях также неоднозначны: найдены как большие содержания (до 17 мол.% FeS) в сфалерите, образовавшемся при $325 \pm 25^\circ\text{C}$ вместе с пиритом и пирротинном, так и низкие концентрации ($7,1 \pm 0,6$ и $9,8 \pm 0,9$ мол.% FeS при 219 и 253°C соответственно) в современных гидротермальных полях, где сфалерит осаждается вместе с пиритом и пирротинном при давлениях

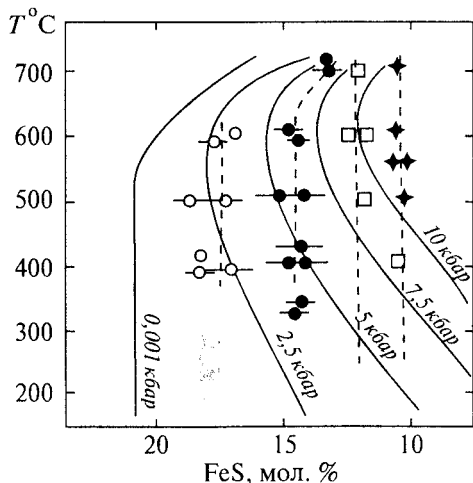


Рис. 5.9. Растворимость Fe в сфалерите в системе ZnS-FeS-FeS₂ в зависимости от давления и температуры: сравнение теории (линии) и опытов (крестики и точки)

меньше 100 бар. Таким образом, остается серьезная неопределенность в вопросе о применении сфалеритового геобарометра при низких температурах.

С другой стороны, обширные экспериментальные исследования (Byrondzya et al., 1988, 1990) сосуществующих сфалерита и гексагонального пирротина (без пирита) в интервалах 1-6 кбар и 450-750°С позволили довольно уверенно констатировать отсутствие зависимости $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$ от T в этой области параметров, тогда как зависимость от P линейна:

$$P(\text{кбар}) = 27,982 \gamma_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} - 8,549.$$

Ошибка оценки давления по этому уравнению оценивается указанными авторами в $\pm 0,5$ кбар, если средние погрешности в микрозондовом анализе составов пирротина и сфалерита составляют $\pm 0,3$ и $\pm 1,0\%$ соответственно.

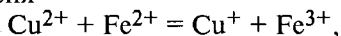
Применение сфалеритового барометра для определения давления регионального метаморфизма Pb-Zn-Ag сульфидного месторождения Брокен Хилл (Австралия) привело (Byrondzya et al., 1990) к среднему значению $5,8 \pm 0,7$ кбар для парагенезисов сфалерита с массивным гексагональным пирротинном (без пирита). Эта оценка очень хорошо согласуется со средним давлением $6,0 \pm 0,5$ кбар, найденным для этого месторождения с помощью силикатных барометров.

Однако для другой не подвергнутой вторичным изменениям ассоциации сфалерит и гексагональный пирротин с выделениями троилита давление оказывается выше: $8,3 \pm 0,7$ кбар. Эта ассоциация является результатом изохимического остывания от более высоких температур. Действительно, месторождение Брокен Хилл находится среди вмещающих толщ, регионально метаморфизованных в пределах от амфиболитовой до гранулитовой фаций. Температуры образования гранулитов были около 800°С (пик метаморфизма), а температуры окончательного сульфидного равновесия около 650°С, как следует из данных по распределению ^{34}S между сфалеритом и галенитом. Поэтому можно думать, что пик давления и температуры метаморфизма приходился на 8 кбар и 800°С.

Среднее содержание около 12 мол.% FeS в сфалерите стратиформного месторождения Квемонт (Канада), как было найдено (Lusk et al., 1975), соответствуют $P=8$ кбар в качестве давления регионального метаморфизма этих Cu-Zn руд.

Другие ассоциации сфалерита, подвергнутые существенным изменениям и включающие моноклинный пирротин, вторичные пирит и марказит, не пригодны для использования барометра. Еще одна серьезная проблема в применениях этого барометра сводится

к учету возможного влияния примесей. Считается, что примеси большинства двухвалентных катионов (Cd, Mn, Fe, Co, Ni и др.), замещающих Zn в сфалерите, не оказывают существенного воздействия на величину парциального объема FeS в сфалерите. Подобным же образом примесь CuS практически не изменяет парциального объема FeS в пирротине. Однако этот же компонент может, хотя и довольно слабо, поскольку его концентрации обычно не превышают 1%, увеличить растворимость FeS в сфалерите и, следовательно привести к завышению давлений, определяемых по барометру. Это связано с тем, что в присутствии Cu, т.е. в ассоциации сфалерита с пирротинном, пиритом и халькопиритом, изменение мольного объема ΔV_{FeS} в уравнении (5-4) становится приблизительно $5,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ вместо $6 \text{ см}^3/\text{моль}$ в системе без меди. В свою очередь, этот факт может объясняться частичным окислением Fe в присутствии Cu, т.е. смещением вправо окислительно - восстановительного равновесия



образованием пар $\text{Cu}^{+}\text{-Fe}^{3+}$ и уменьшением среднего межатомного расстояния Fe-S (ср. Fe-S = $2,36 \text{ \AA}$ в сфалерите и $2,26 \text{ \AA}$ в халькопирите CuFeS_2).

5.3. Термобарометрия равновесий породообразующих минералов

Это направление геохимии твердого тела и петрологии охватывает большой массив исследований, общая характеристика которого сделана недавно в работе Л.Л.Перчука (Perchuk, 1991). Впервые идея использовать составы равновесно сосуществующих твердых растворов минералов, зависящие от T и P , для целей геологической термометрии была высказана еще в 1949 г. И.Фридманом¹. Немного позже Т.Барт (1951) дал первую калибровку геотермометра, основанного на распределении альбитового компонента между сосуществующими полевыми шпатами (плагиоклазом и К-полевым шпатом), а Г.Рамберг и Дж.Де Воре (1951) рассчитали на основе термомохимических данных распределение Mg и Fe в оливин - ортопироксеновом равновесии. После работ И.Д.Рябчикова (1965), уточнившего двухполевошпатовый геотермометр Барта, и Л.Л.Перчука (1965), предложившего нефелин - полевошпатовый геотермометр, а также на основе магнетит - ильменитового геотер-

¹Если не отмечено специально, то все ссылки в этом разделе читатель найдет в цитированной работе Л.Л.Перчука.

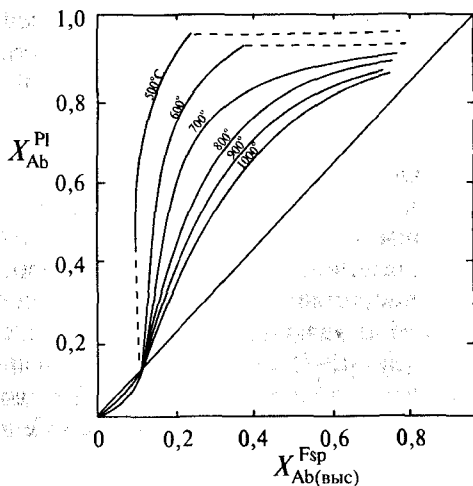


Рис. 5.10. Графическое представление двух-полевошпатового термометра

тового геотермометра как в аналитическом, так и в графическом (рис. 5.10, 5.11, 5.12) вариантах.

Большое число геотермометров основано на распределении Mg и Fe между следующими парами сосуществующих минералов: оливин - ортопироксен, оливин - клинопироксен, орто - и клинопироксен, гранат - биотит, гранат - кордиерит, гранат - клинопироксен, гранат - ортопироксен, гранат - оливин и др. (Курепин, 1981).

Общее правило смещения таких равновесий основано на эмпирическом наблюдении (Перчук, 1970): при повышении температуры каждый последующий член ряда кордиерит - хлорит - биотит - роговая обманка - куммингтонит - ор-

мометра² стало возможным откалибровать более десятка других геотермометров. В связи с особым геотермометрическим статусом равновесий каркасных алюмосиликатов (полевых шпатов и нефелина) термодинамические свойства смешения этих твердых растворов были исследованы за прошедшие годы с наибольшей тщательностью (Perchuk et al., 1991). Это позволило дать надежные калибровки двухполевошпатового и нефелин - полевошпатового

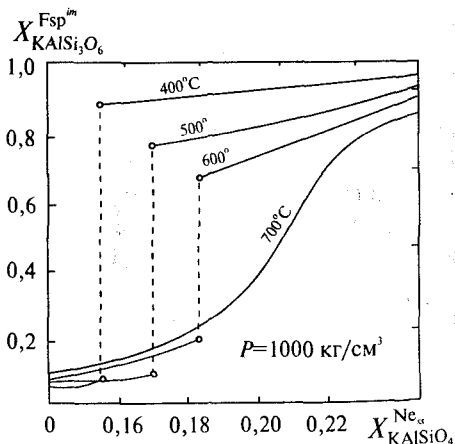


Рис. 5.11. Диаграмма фазового соответствия для системы нефелин-промежуточный полево шпат

²Более подробно об этом термометре и оксидометре см. в следующем разделе.

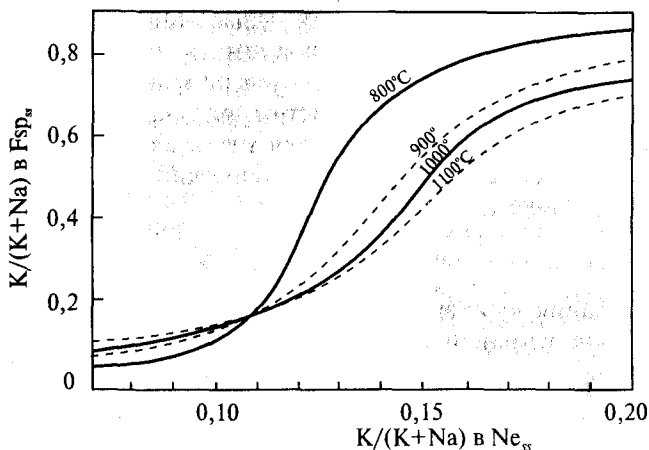


Рис. 5.12. Диаграмма фазового соответствия для высокотемпературных нефелин-полевошпатовых парагенезисов

топироксен - оливин - шпинель - гранат обогащается магнием (и, следовательно, обедняется железом) за счет любого из стоящих впереди и сосуществующих с ним минералов. Из этого правила следует также, что наиболее чувствительными геотермометрами являются пары минералов, находящиеся в противоположных концах ряда, например, парагенезисы оливина или граната с биотитом или кордиеритом. Соседние члены ряда, например, роговая обманка и биотит, оказываются менее перспективными в отношении термобарометрии.

Действие этого правила иллюстрируется рис. 5.13, на котором показаны вычисленные (Геря, Перчук, 1991) изотермы распределения Mg и Fe между кордиеритом и шпинелью (без примесей Cr и Zn) и между гранатом (пироп - альман-

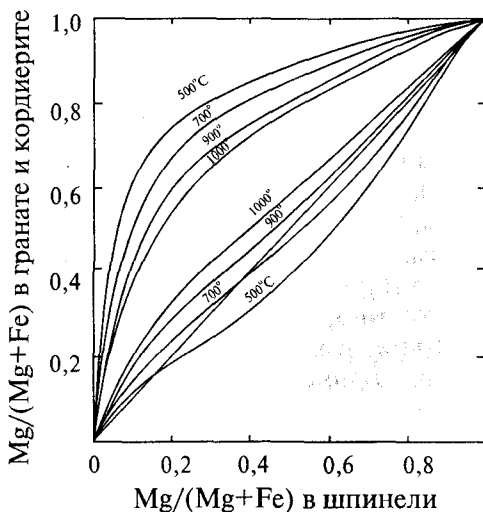


Рис. 5.13. Диаграмма фазового соответствия для равновесий Fe-Mg шпинели (без примесей Cr и Zn) с кордиеритом (верхние изотермы) и гранатом (нижние изотермы) при $P=1$ атм

диновым твердым раствором) и шпинелью. Можно видеть, что повышение T приводит к обогащению магнем шпинели относительно кордиерита и обеднению - относительно граната.

Если эффективные геотермометры получаются на основе обменных реакций, характеризующихся значительным тепловым эффектом $\Delta H_{P,T}$, согласно известному термодинамическому соотношению Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{P,T}}{kNT^2}, \quad (5-5)$$

то для создания чувствительных геобарометров необходима большая величина изменения объема ΔV^0 в ходе такой реакции в соответствии с выражением:

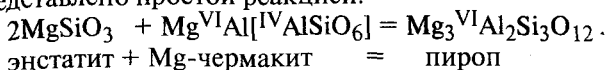
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{kNT}. \quad (5-6)$$

В уравнениях (5-5, 5-6) K - константа равновесия соответствующей реакции. Кроме того, надо иметь в виду, что при больших значениях ΔH и ΔV реакции ошибка, вносимая в расчеты при допущении идеальности растворов или из-за неточностей в коэффициентах активности компонентов, относительно мала.

Большинство геологических барометров, использующих зависимость состава породообразующих минералов (т.е. величины константы равновесия K) от давления, основано на том кристаллохимическом факте, что с изменением координационного числа Al от 4 к 6 происходит значительное, в среднем примерно на 9% (Урусов, 1988), уменьшение объема координационного полиэдра. Поэтому в типичных фазах высокого давления (гранат, кианит, жадеит и др.) Al занимает только октаэдрические позиции, а в типичных минералах низкого давления (полевые шпаты, цеолиты и др.) - только тетраэдрические позиции. С другой стороны, такие минеральные фазы, как орто- и клинопироксен, а также кордиерит, содержат Al как в тетра-, так и в октаэдрической позициях. Это становится причиной того, что такие равновесия с участием пироксенов или кордиерита, как парагенезисы гранат + кордиерит + силлиманит + кварц, ортопироксен + гранат + ортопироксен + силлиманит + кварц, клинопироксен + плагиоклаз + кварц, гранат + плагиоклаз + силлиманит + кварц, являются используемыми или потенциальными геобарометрами.

Одним из наиболее проверенных и хорошо откалиброванных геобарометров служит содержание глинозема Al_2O_3 в ортопироксенах, сосуществующих с гранатом. Это равновесие неоднократно

изучалось экспериментально (см. Курепин, 1981). Оно может быть представлено простой реакцией:



Соединения, записанные в этом уравнении слева, представляют собой компоненты ортопироксенового твердого раствора, который обедняется алюминием при повышении давления и образовании пироба за счет глиноземистой составляющей пироксена. Экспериментальная калибровка этого равновесия, сделанная в работе (Wood, 1974) показана на рис. 5.14. По экспериментальным определениям (O'Hara, Howells, 1978) растворимости Al в энстатите при давлении 2,5 - 3,5 ГПа и температуре 1050 - 1500° С свободная энергия Гиббса (и константа равновесия) указанной реакции выражается уравнением:

$$\Delta G_p, T(\text{Дж}) = -kNT \ln K = -20920 + 6,53 T(\text{К}) + 2,1 P(\text{МПа}).$$

Таким образом, парагенезис ортопироксена и граната был бы действительно хорошим термобарометром, если бы не значительное влияние других компонентов в природных системах (Fe, Ca и др.) на показания этого барометра.

Для разработки другой серии барометров с участием шпинели использовалось (в неявном виде) то обстоятельство, что в магнезиальной шпинели Mg занимает необычную для него тетраэдрическую позицию, т.е. обладает относительно большим парциальным объемом, особенно по сравнению с пироповым гранатом, где Mg находится в позиции с $KЧ = 8$. Это является причиной того, что равновесие гранат + силлиманит = кварц + шпинель характеризуется большим увеличением объема (Bohle et al., 1986). Внутренняя согласованность этого геобарометра очень высока (средне-квадратичное отклонение измеряемых по нему давлений составляет ± 30 бар). Так, для метапелитов Канского комплекса в Енисейском кряже бы-

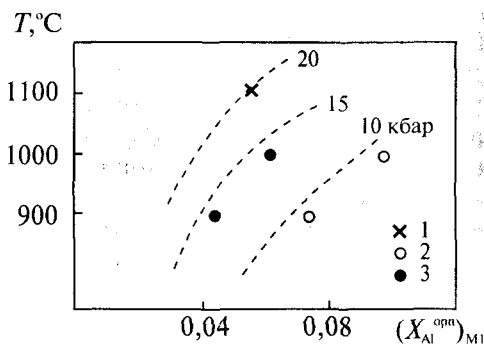


Рис. 5.14. Экспериментальные данные по составам ортопироксенов, сосуществующих с гранатами в системе $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кривые были рассчитаны при допущении идеальности обеих фаз. 1-20 кбар, 2-10 кбар, 3-15 кбар

ли определены давления 4,0 - 4,7 кбар, которые отличаются от измеренных по кордиерит - гранат - силлиманит - кварцевому барометру (углекислая версия) не более чем на 0,1 кбар.

В заключение этого раздела рассмотрим один характерный пример современной термобарометрии, основанной на минеральных равновесиях (Перчук, Геря, 1991). Метаморфические породы Канского гранулитового комплекса (Енисейский кряж) содержат К-полевой шпат с 0,09 - 0,21 Аб-компонента и плагиоклаз с 0,57 - 0,75 Аб-компонента. Применение двухполевошпатового термометра дает интервал температур образования 490 - 660°C со средней температурой $550 \pm 50^\circ\text{C}$ (по 15 независимым парам). Биотит - гранатовый и кордиерит - гранатовый термометры дают интервал 530-620°C со средней температурой образования этих парагенезисов $580 \pm 30^\circ\text{C}$ (по 20 парам сосуществующих минералов), что близко совпадает с оценкой по двухполевошпатовому термометру. Для характеристики условий образования этого комплекса был применен также барометр, основанный на равновесии кордиерит = гранат + силлиманит + кварц, который дал интервал давлений 4,0-5,6 кбар.

В некоторых геохимических обстановках эффективными индикаторами первичных условий образования минеральных ассоциаций являются реликтовые включения в таких сохраняющих стабильность в широком диапазоне фазах, как гранаты и циркон. В частности, в работах Н.В.Соболева с соавт. (Соболев и др., 1991; 1994) подробно изучены включения в гранатах и цирконах в алмазосодержащих породах, залегающих среди гранито-гнейсов, плагиогнейсов и мигматитов Кокчетавского докембрийского массива (Вост. Казахстан). В этих включениях, помимо алмаза, встречаются другие реликтовые высокобарические минералы, которые отсутствуют в породах: коэсит, омфациит, магнезит и магнезиальный кальцит. Количество MgCO_3 в кальците достигает 25 мол.%, что свидетельствует о высоких (около 900°C , см. рис.5.4) температурах метаморфизма. Повышенные содержания К в пироксенах, Al в сфенах и рутилах также являются, по мнению авторов, признаком высоких *T* и *P* кристаллизации метаморфических пород этого своеобразного алмазного месторождения: 800-1000°C и 40 кбар, что соответствует кристаллизации алмаза в поле его термодинамической устойчивости.

Интересно отметить, что в этих алмазах обнаружена необычная изотопная аномалия He (огромное относительное обогащение ^3He ; Шуколюков и др., 1996), что может свидетельствовать в пользу метасоматического преобразования исходных пород за счет мантийного восстановительного флюида, содержащего, в частности, три-

тий ^3H , захваченный в процессе роста кристаллами алмаза, из которого в результате β -распада в них образовался избыточный ^3He .

5.4. Геотермометры, основанные на распределении примесных компонентов

Наряду с термобарометрами, использующими зависимость от T и P составов сосуществующих минералов в отношении главных компонентов, может быть найдено очень большое, практически неограниченное, число таких индикаторов T - P условий, которые построены на изменении коэффициентов распределения примесных компонентов между равновесными парами минералов. Ряд таких зависимостей (распределение Se и Cd между сфалеритом и галенитом, Co, Ni и Sn между пиритом и пирротинном и др.) был рассмотрен ранее в главе 3.

Добавим здесь лишь несколько дополнительных примеров. Таково, например, распределение Co между пиритом FeS_2 (Py) и халькопиритом CuFeS_2 (Ccp), изученное экспериментально при температурах 300-500°C в работе (Безмен и др., 1978). Экспериментальные результаты выражаются термометрическим уравнением:

$$T, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{1,292 \lg K_{\text{Co}}^{\text{Ccp-Py}} + 2,382} - 273.$$

Более ранние данные (Безмен и др., 1975) по распределению Co между пиритом и пирротинном (Po) описываются другим термометрическим выражением:

$$T, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{0,538 \lg K_{\text{Co}}^{\text{Po-Py}} + 1,907} - 273.$$

В случае равновесия пирротина, пирита и халькопирита, когда фугитивность серы f_{S_2} контролируется пирит-пирротинным сольвусом:

$$\lg K_{\text{Co}}^{\text{Po-Ccp}} = \lg K_{\text{Co}}^{\text{Po-Py}} - \lg K_{\text{Co}}^{\text{Ccp-Py}}.$$

Это соотношение позволяет найти уравнение термометрии для распределения Co между халькопиритом и пирротинном в ассоциации с пиритом:

$$T, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{0,92 \lg K_{\text{Co}}^{\text{Po-Ccp}} + 1,568} - 273.$$

Применение этих зависимостей для анализа температур образования ряда колчеданно-полиметаллических и медно-колчеданных месторождений позволило заключить, что они образуются в интервале 100 - 240°C, однако можно встретить и высокотемпературные

ассоциации (240 - 420°C), которые, вероятно, появились в результате воздействия более поздних высокотемпературных растворов, связанных с малыми интрузиями.

Для сосуществующих оксидных минералов хорошо изучено распределение Zr между ильменитом FeTiO_3 и ульвошпинелью Fe_2TiO_4 (Taylor et al., 1973). В интервале температур 850-1100° С оно выражается уравнением:

$$\lg K_{\text{Zr}}^{\text{II-Usp}} = 1,3787 - 0,1380/T(\text{K} \cdot 10^{-4}).$$

Распределение Zr в этой паре минералов из некоторых лунных базальтов отвечает температуре 1225° С ($K_{\text{Zr}}^{\text{II-Usp}}=3$), а других - 975° С ($K_{\text{Zr}}^{\text{II-Usp}}=2$) и даже ниже, <<900° С ($K_{\text{Zr}}^{\text{II-Usp}} < 2$).

Сильную температурную зависимость обнаруживает и содержание Ti в металлическом Fe и троилите FeS, сосуществующих с ильменитом и ульвошпинелью (Taylor et al., 1972). Содержание титана около 0,8 вес.%, установленное в одной из лунных пород, отвечает $T=950^\circ\text{C}$. Однако обычно измеренные содержания Ti существенно ниже и отвечают температурам от 900 до 700° С. Это объясняется авторами (Taylor et al., 1973) перераспределением Ti из троилита в ильменит в процессе остывания. Таким путем удастся установить, что одни из образцов лунных базальтов остывали быстрее, чем другие (см. также раздел 5.7).

5.5. Минеральные парагенезисы - оксибарометры

Целый ряд минеральных парагенезисов, особенно тогда, когда в составе сосуществующих минералов присутствуют разновалентные состояния переходных элементов ($\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$, $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+} - \text{Cr}^{3+}$, $\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{3+}$ и т.п.), помимо температуры и давления нагрузки, зависят от окислительно-восстановительных условий, т.е. от парциального давления кислорода.

Таковым является, например, парагенезис гемоильменит $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ - титаномагнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, широко распространенный в магматических и метаморфических породах. А.Баддингтон и Д.Линдсли (Buddington, Lindsley, 1964) экспериментально исследовали равновесие ильменита и титаномагнетита в системе $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ и предложили его в качестве показателя температур и кислородного режима минералообразования. Их данные показаны на рис.5.15, на котором составы сосуществующих твердых растворов нанесены в зависимости от температуры и давления кислорода. По пересечениям кривых в точке, соответствующей составам конкретного парагенезиса, могут быть определены T и P_{O_2} .

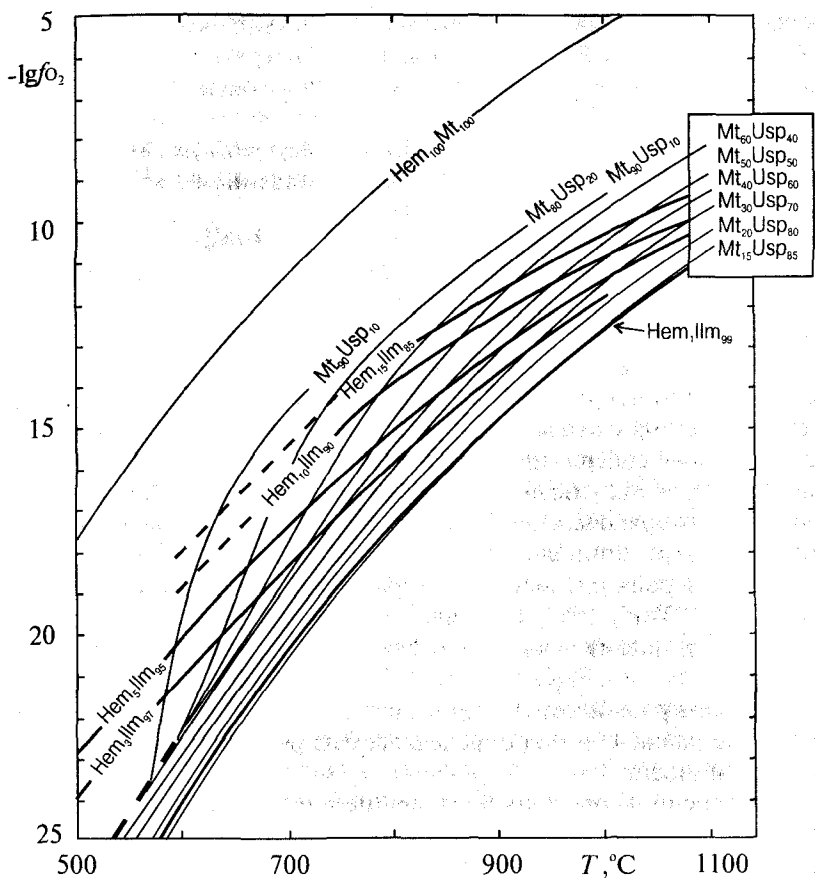
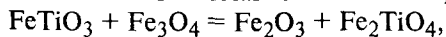
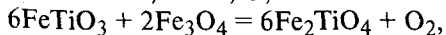


Рис. 5.15. Равновесные составы ильменита и титаномагнетита в зависимости от температуры и фугитивности кислорода

По экспериментальным данным указанных авторов В. Пауэлл и М. Пауэлл (Powell, Powell, 1977) рассчитали константы равновесия двух реакций между четырьмя главными компонентами гемоильменитового и титаномагнетитового твердых растворов:



$$\ln K = -8155/T + 4,59;$$

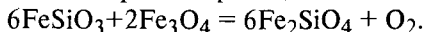


$$\ln K = -87270/T + 44,18 - \ln f_{\text{O}_2},$$

$\ln f_{\text{O}_2}$ - фугитивность кислорода. Считается, что влияние давления нагрузки и примесных компонентов (Mg, Zn, Mn, V) на константы равновесия этих реакций невелико, так что значение термо-

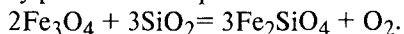
оксидометра Баддингтона - Линдсли достаточно очевидно, особенно для эффузивных пород, испытавших быструю закалку и сохранивших первичные составы сосуществующих оксидов (Carmichael, 1967).

В шпинелевых перидотитах обычно сосуществуют оливин, ортопироксен и шпинель с переменным отношением Fe^{3+}/Fe^{2+} . Это равновесие может быть выражено реакцией:



Этот метод (Wood, 1991) включает измерение общего содержания Fe во всех трех фазах с помощью микрозонда и определение отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} в шпинели с помощью Мессбауэровской спектроскопии. Для калибровки этого оксидометра учитывалась неидеальность твердого раствора Mg-Fe-оливина (пироксеновый твердый раствор считался идеальным в отношении смешения Mg и Fe^{2+}), а также содержание третьих компонентов (Al^{VI} , Cr, Ti в M1, Ca, Na и Mn в M2 - позициях пироксена, Mg, Cr и Al в шпинели) и частичное упорядочение октаэдрических и тетраэдрических катионов в структуре шпинели.

Другая версия кислородного термобарометра была дана в работах (O'Neill, Wall, 1987; Ballhaus et al., 1990). Она сводится по существу к буферному равновесию фаялит - магнетит - кварц (FMQ):

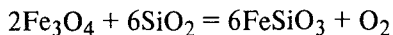


Поскольку перидотиты недосыщены SiO_2 , то активность кремнезема не равна 1, и она определялась из равновесия форстерит + кварц = энстатит.

Обе версии дают очень близкие оценки парциального давления кислорода, которые согласуются в пределах 0,5 - 1,0 $\log f_{O_2}$, что совпадает с ошибкой калибровки ($\pm 0,5 \log f_{O_2}$), хотя и несколько заниженные по сравнению с результатами прямых измерений P_{O_2} над соответствующей ассоциацией минералов при 1 атм и 1200° С (на - 0,35 - 0,6 $\log f_{O_2}$).

Описанный оксидометр применялся (Wood, 1991) для характеристики редокс-условий образования ряда глубинных пород. Так, для ксенолитов шпинелевых лерцолитов в континентальных щелочных базальтах он дает интервал $\pm 1 \log f_{O_2}$ относительно буфера FMQ при 1000°С и 15 кбар (глубины 30 - 60 км). Субокеанические абиссальные перидотиты из срединно-океанических хребтов попадают в более широкий интервал - 2,0 + 1,0 $\log f_{O_2}$ со средним значением - 0,9 $\log f_{O_2}$ относительно FMQ. Перидотитовые массивы по редокс-характеристикам в общем укладываются в тот же интервал, что свидетельствует об относительно небольших вариациях в окислительном состоянии верхней мантии.

В.А.Курепин (Курепин, 1981) предложил использовать парагенезис ортопироксен + кварц + магнетит, который встречается в гранитах, высокометаморфизованных породах и гнейсах, в качестве показателя окислительно-восстановительной обстановки. Поскольку магнетит Fe_3O_4 (как и кварц SiO_2) имеет в таких условиях состав, близкий к стехиометрическому, то константа равновесия реакции



определяется активностью (концентрацией) ферросилитового компонента в ортопироксене и фугитивностью кислорода f_{O_2} :

$$\ln K = 6 \ln a_{FeSiO_3} + \ln f_{O_2}$$

Для подобных парагенезисов в железистых породах разных регионов Украинского щита возможны различные ситуации. Так, для среднего Побужья характерен ортопироксен с 55-60 мол% $FeSiO_3$, что указывает на довольно однородные окислительно - восстановительные условия при образовании этих пород ($\ln f_{O_2} = -33$ при $750^\circ C$). Напротив, в породах Мариупольского месторождения в Приазовье концентрация $FeSiO_3$ в пироксене сильно изменяется (0,45-0,80), что может отражать как различную активность кислорода, так и различия температур образования. В отличие от пород гранулитовой фации метаморфизма этих двух регионов, в железистых породах Криворожья, относящихся к амфиболитовой и эпидот-амфиболитовой фациям ($650-700^\circ C$) ортопироксен в ассоциации с магнетитом и кварцем имеет более железистый состав (0,75 - 0,85 мол.% $FeSiO_3$), что отчетливо указывает на меньшее парциальное давление кислорода ($\ln f_{O_2} = -40$ при $650^\circ C$).

5.6. Минеральные реакции - гидрометры (индикаторы флюидного давления)

Минералы, в состав которых входят летучие компоненты (вода, углекислота, хлор, сера и др.), участвуют в таких реакциях (гидратация - дегидратация, карбонатизация - декарбонатизация и т.п.), которые отражают флюидный режим в процессах кристаллизации (перекристаллизации, вторичных изменений). Среди этих минералов - широко распространенные амфиболы, слюды, хлориты, кордиерит и др. Термодинамика реакций гидратации особенно полно рассмотрена А.А.Маракушевым (Маракушев, 1968).

Целый ряд представляющих интерес с этой точки зрения реакций включает гранаты (альмандин, гроссуляр) в качестве одной из фаз парагенезиса, стабильного при некотором составе флюида и в определенном диапазоне температур и давления. Так, стабильность

гроссуляра в присутствии смешанного флюида $H_2O - CO_2$ ограничивается в порядке понижения температуры следующими реакциями (Мюллер, Саксена, 1980):

гроссуляр + CO_2 = кальцит + анортит + волластонит,

гроссуляр + CO_2 = кальцит + анортит + кварц,

гроссуляр + CO_2 = кальцит + цоизит + кварц.

Линия равновесия первой реакции при 2 кбар проходит через следующие точки: $x_{CO_2} = 0,15$ при $T = 590^\circ C$; $x_{CO_2} = 0,20$ при $T = 665^\circ C$; $x_{CO_2} = 0,30$ при $T = 790^\circ C$. При более низких температурах линия равновесия второй реакции имеет следующие координаты: $x_{CO_2} = 0,10$, $T = 550^\circ C$ и $x_{CO_2} = 0,08$, $T = 530^\circ C$.

В описанных условиях гранат содержит лишь незначительное количество гидрогроссулярового компонента $Ca_3Al_2(OH)_{12}$. Он входит в гранат при температурах 780 - 850°C и давлении ниже 2 кбар, а при температурах ниже 400°C безводный гранат более устойчив, чем гидрогранат.

Для расчета флюидного режима нужно установить предварительно температуру и общее давление минерального равновесия. Изменение фугитивности водного флюида при изменении давления в интервале $T = 400-900^\circ C$ и $P = 3-9$ кбар имеет величину порядка $0,03 \text{ бар}^{-1}$. Поэтому для того, чтобы надежно рассчитать активность a_i флюидного компонента ($i = H_2O, CO_2, CH_4, CO, H_2$) по уравнению изотермы:

$$kN \ln a_i = -\Delta H_T^0 + T\Delta S_T^0 - (P-1)\Delta V_{TB}, \quad (5-7)$$

где общее давление P в барах, ΔV_{TB} - изменение объема твердых фаз, нужно по возможности снизить влияние ошибки в определении давления. Эта ошибка не сказывается сильно на оценке активности водной составляющей флюида в том случае, если величина $-\Delta V_{TB}/kN$ не меньше, чем приблизительно $0,3 \text{ бар}^{-1} \cdot K$ ($\Delta V_{TB} = -0,6 \text{ кал/бар}$). Такому условию отвечает, например, реакция биотит + силлиманит + (2)кварц = гранат + санидин (К-полевош шпат) + вода. При величине $-\Delta V_{TB}/kN$ существенно меньше указанной выше завышение общего давления ведет к занижению активности воды во флюиде в соответствии с уравнением (5-7). Поскольку у всех реакций дегидратации $\ln K$ увеличивается с ростом температуры быстрее, чем $\ln f_{H_2O}$, то для расчета флюидного режима нужно также достаточно точно знать температуру минерального равновесия.

Приведенная выше реакция-гидрометр использовалась, например, для характеристики флюидного режима эволюции гранулитов Ангаро - Канского выступа (Геря, Перчук, 1990). Температуры определялись по гранат - биотитовому термометру, который входит

как составная часть в рассматриваемый парагенезис. Активности компонентов биотита находились из предположения об идеальности этого твердого раствора, а для расчета активности пирропа в твердом растворе граната учитывалось влияние гроссулярового компонента (Ca). Давления были найдены при совместной калибровке указанного гидрометра и барометра на основе равновесия: мусковит + гранат = биотит + (2) силлиманит + кварц. Поскольку мусковит и К-полевой шпат в изученных породах являются почти чистыми, то их активности принимались равными 1.

В результате анализа нескольких десятков равновесных ассоциаций указанных минералов было установлено, что молярная доля воды во флюиде существенно уменьшается (от 0,3 - 0,4 до 0,03 - 0,17) в ходе эволюции метаморфизма Канского комплекса и по мере уменьшения температуры и давления. Весьма сходные результаты были получены при интенсивном изучении газовой-жидких включений в различных минералах этих пород (Бердников и др., 1990).

Вообще, при интерпретации результатов термометрии на основе минеральных равновесий следует иметь в виду, что в большинстве случаев они фиксируют не температуры начала кристаллизации соответствующей ассоциации минералов, а более низкие температуры, отвечающие моменту прекращения катионного обмена между твердыми фазами в посткристаллизационный (субсолидусный) период. Температурный порог консервации состава минералов определяется кинетическими характеристиками реакций обмена, скоростью остывания породы и удалением порового флюида, контролирующего межфазовое распределение компонентов. Поэтому часто бывает необходимо и полезно использовать не один, а серию термобарометров, каждый из которых показывает свою характеристическую температуру фиксации условий обменного равновесия. В целом такая серия способна описать термическую и барическую историю породы или конкретной минеральной ассоциации, иногда в комбинации с методами оценки скорости остывания (см. раздел 5.7). Во всяком случае нужно учитывать, что температуры начала кристаллизации более точно фиксируются при изучении гомогенизации газовой-жидких или расплавных включений в минералах. Так, к примеру, температура гомогенизации включений в минералах карбонатитов (Соколов, 1996) систематически на 100-200°C выше, чем те, которые определяются по обменным равновесиям или распределению изотопов между сосуществующими минералами.

Активно используется в последние годы такой индикатор флюидного режима, как изменение состава кордиерита. По экспери-

ментальным данным о равновесиях кордиерит - вода и кордиерит - углекислота получено (Геря, Перчук, 1990) обобщенное уравнение для расчета мольной доли (n) "сухого" кордиерита как функции состава флюида (мольной доли углекислоты x_{CO_2}) и T - P параметров его равновесия с гранатом, силлиманитом и кварцем:

$$kNTln(n) = -1,333 + 0,617T - 336P + 1026x_{CO_2} + 472(x_{CO_2})^2.$$

Здесь $n = 1 - n_{CO_2} - n_{H_2O}$, где n_{CO_2} и n_{H_2O} - мольные доли углекислого $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot CO_2$ и водного $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot H_2O$ кордиеритов соответственно.

Для известковых пород естественным индикатором флюидного режима является так называемое волластонитовое равновесие



кальцит кварц = волластонит флюид

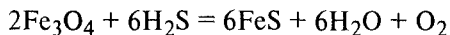
изученное Гринвудом (1967), Скиппеном (1971, 1974) и др. (см. Вуд, Фрейзер, 1981). Оно зависит как от состава флюида (отношение H_2O/CO_2), так от давления и температуры.

В графит-содержащих метапелитовых породах равновесие между графитом и флюидом состава С-О-Н является одним из основных факторов восстановительного режима. При одновременном протекании реакций дегидратации, рассмотренных выше, этот процесс уменьшает фугитивность кислорода и приводит к исчезновению магнетита в таких графит-содержащих породах. Соответствующая реакция может быть представлена в виде:

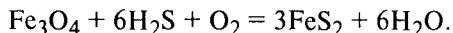


магнетит графит флюид в силикатной форме

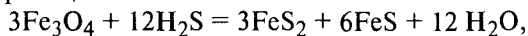
Кроме того, известна положительная корреляция между содержаниями углерода и серы в пелитовых породах (Трасу, Robinson, 1988). При высокой активности серы вместо магнетита становятся стабильными пирротин или пирит. Соответствующие реакции следующие:



и

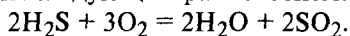


Сравнение этих двух реакций показывает, что превращение пирита в магнетит является источником кислорода, который может потребляться для окисления силикатов и, напротив, превращение пирротина в магнетит требует участия внешнего кислородного резервуара. В ассоциации магнетит + пирит + пирротин превращение оксида в сульфиды может быть представлено суммой двух предыдущих реакций

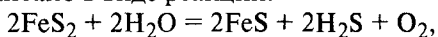


которая не зависит от фугитивности кислорода и сдвигается вправо высокой активностью серы.

В метаморфических условиях фугитивность серы является функцией фугитивности кислорода. Поэтому сера в виде S_2 обычно очень подавлена, а доминирующими формами оказываются H_2S и SO_2 , которые связаны следующим равновесием:



Одинаковые фугитивности SO_2 и H_2O достигаются при фугитивностях O_2 , которые при всех представляющих интерес температурах находятся значительно выше соответствующих буферу FMQ (фаялит - магнетит - кварц). При более низких значениях f_{S_2} преобладающей формой серы во флюиде становится H_2S . Поэтому равновесие пирротин - пирит является не простой сульфуризацией, а должно быть записано в виде реакции:



которая сводится к линейной комбинации (разности) тех же двух исходных реакций. Последний процесс указывает на то, что в обычных метаморфических условиях пирротин будет устойчив в относительно восстановительной обстановке, тогда как пирит будет появляться в более окисленных породах. Действительно, пирротин является главным Fe-сульфидом в метаперидотитах и высокотемпературных метапелитах, в то время как пирит более обычен в метабазитах (Frost, 1991).

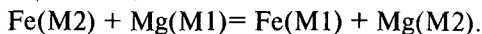
5.7. Геологическая спиδοметрия

Определение скоростей геологических процессов (геоспидо - или тахометрия) требует знания кинетических характеристик таких превращений вещества (в частном случае, кристаллического), как порядок - беспорядок, полиморфные переходы, распад твердых растворов и т.п. Иногда для более полного описания хода процесса остывания (или разгрузки) породы нужно привлекать кинетические характеристики не одного, а нескольких одновременных или следующих друг за другом превращений.

С этих позиций для природных ортопироксенов $M_1M_2Si_2O_6$ ($M_1, M_2 = Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al, Ca, Cr, Ti$) представляет интерес изучение скоростей перераспределения основных катионов - Mg и Fe^{2+} - между октаэдрическими позициями M_1 и M_2 .

На основе экспериментальных данных Вирго и Хафнера (1969), Христофорова и др. (1974), Бесанкона (1981) по скоростям и энергиям активации процесса упорядочения Mg и Fe при остывании ортопироксенов Хисиной (Хисина, 1987; все указанные выше ссылки

могут быть найдены в этой книге) была разработана кинетическая модель межпозиционного обмена катионами:



Ее итогом является *TTT* - диаграмма (диаграмма время - температура - превращение, time - temperature- transition) для ортопироксена промежуточного состава, показанного на рис.5.16. Отдельные кривые на этой диаграмме представляют положение одинаковых степеней превращения $K_D = \frac{\text{Fe}(\text{M}1) \text{Mg}(\text{M}2)}{\text{Fe}(\text{M}2) \text{Mg}(\text{M}1)}$ в координатах

время - температура.

Такие диаграммы имеют подковообразный вид: наибольшие скорости процессов превращения характерны не для самых высоких температур, а для некоторых определенных степеней переохлаждения, тогда как при низких температурах, ниже так называемой пороговой температуры (для ортопироксенов ниже 460°C) процесс становится бесконечно медленным. Если охлаждение до пороговой температуры происходит достаточно быстро, то возникает закалка, фиксирующая начальное состояние упорядочения, соответствующее температурам кристаллизации. Если же закалка оказывается недостаточно жесткой (скорость процесса охлаждения не слишком велика), тогда фиксируются промежуточные степени упорядочения, которые можно использовать как индикатор тепловой истории минерала и заключающей его горной породы.

Так, для ортопироксенов (бронзитов, гиперстенов) из лунного реголита на месте излияния "морских" базальтов типичны значения $K_D = 0,07 - 0,10$, что указывает на относительно быстрое остывание этих эффузивных пород. Однако для ортопироксенов из материковых пород Луны характерны обычно меньшие значения $K_D = 0,06 - 0,07$, что соответствует практически пороговым температурам катионного обмена и свидетельствует о том, что такие кристаллы были извлечены либо из интрузивных пород лунной коры, либо из внутренних частей достаточно мощных эффузивных потоков.

Упорядочение в образце ортопироксена из коллекции автоматической станции "Луна - 20", изученном в работе С.Гоуса (см. Хисина, 1987), дало значение K_D , отвечающее $T = 900^\circ\text{C}$.

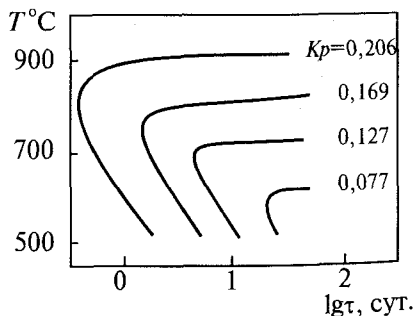


Рис. 5.16. *TTT* диаграмма внутрикристаллического упорядочения Mg и Fe в структуре ортопироксена состава Fs50

Такая высокая температура должна как будто указывать на чрезвычайно быстрое остывание этого кристалла. Однако против такого вывода свидетельствует наличие в нем авгитовых ламелей распада, которые могли образоваться только в случае медленного посткристаллизационного остывания. Это противоречие снимается, если допустить многостадийную термическую историю образца: первый этап - медленное посткристаллизационное остывание, сопровождающееся выделением авгита; второй этап - быстрый повторный нагрев под действием удара метеорита до температуры выше 900°C , но ниже 1150°C , при которой возникла бы гомогенизация и плавление; третий этап - последующая резкая закалка, фиксирующая наблюдаемое межпозиционное распределение катионов.

Мессбауэровские данные по распределению Fe между позициями M1 и M2 в ортопироксенах из лерцолитового желвака в кимберлитовых трубках "Обнаженная" (Якутия), отобранных на разных расстояниях от контакта с кимберлитом, позволили установить мантийное происхождение этого ксенолита (Уханов, Малышева, 1973; см. Хисина, 1987). В центре желвака упорядочение соответствовало равновесию при $520 - 530^{\circ}\text{C}$, в 14 мм от поверхности - 675°C , в 5 мм - 1000°C . Такая неоднородность в степени упорядоченности ортопироксена объясняется авторами процессом разупорядочения относительно холодного (500°C) желвака, который начал прогреваться с поверхности в результате захвата его горячим кимберлитовым расплавом, а затем испытал резкую закалку. На основе данных о скоростях межпозиционного обмена катионами, учитывая теплофизические свойства и размер ксенолита, который был захвачен на глубине около 60 км (в лерцолите наблюдается начальная стадия гранатизации шпинели), можно оценить скорость подъема кимберлитовой магмы на поверхность. Эти оценки подтверждают представления о взрывном характере кимберлитового магматизма.

Кальциевые клинопироксены испытывают при охлаждении целый комплекс структурно - химических превращений: распад твердого раствора, полиморфные превращения низкокальциевой фазы (высокий $C2/c$ - низкий пижонит $P2_1/c$ и клино - ортопироксен $Pbca$), упорядочение Fe и Mg в позициях M1 и M2 обеих фаз распада. Кроме того, благодаря структурной близости высококальциевой (авгит) и низкокальциевой (пижонит) фаз механизм распада подчиняется условиям гомогенного зарождения и роста или спинодального распада. Спинодальный распад, характерный для средних составов, приводит к появлению модулированных структур - синусоидальных изменений концентраций вдоль определенных кристаллографических направлений в кристалле без образования меж-

фазных границ. В области более крайних составов распад развивается по механизму гомогенного зарождения и роста, результатом которого становится появление пластин (ламелей) распада с когерентными межфазовыми границами между ламелями и матрицей. Ориентация пластин распада обусловлена минимумом упругой (когерентные границы) или поверхностной (некогерентные границы) энергий межфазовой поверхности (Хисина, Урусов, 1986; Хисина, 1987). В случае распада клинопироксенов на авгитовую и пизонитовую составляющие как по спинодальному механизму, так и по механизму зарождения и роста осуществляются ориентации выделений вдоль плоскостей (001) и (100), которые обеспечивают наилучшие условия взаимного сопряжения выделений и матрицы: наименьшие различия параметров решеток, вдоль наиболее легко поддающихся сжатию или растяжению направлений, и следовательно, наименьшая упругая энергия границы. Наконец, укрупнение как модулированной (спинодальной) структуры, так и ламелей распада подчиняется общей зависимости от времени:

$$\lambda = \lambda_0 + k\tau^{1/3}, \quad (5-8)$$

где λ - результирующий, λ_0 - начальный масштабы структур распада, k - кинетическая константа, τ - время. В частности, для модулированных структур $\lambda_0 = 70 \text{ \AA}$; $k = 107 \text{ \AA/сут}^{1/3}$.

Для некоторых сечений фазовой диаграммы в системе диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - ферросилит $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - энстатит $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ на основе экспериментальных данных построены *TTT* - диаграммы. Согласно им, структурное состояние клинопироксена в результате твердофазовых превращений зависит от скорости процесса, что позволяет использовать его для восстановления термической истории в качестве геоспидометра. Так, в условиях медленного остывания, характерного для плутонических пород, осуществляется наиболее полная серия превращений низкокальциевого клинопироксена: последовательные инверсионные переходы $C2/c - P2_1/c - Pbc_a$, с выделением на каждом этапе разных генераций ламелей авгита в ориентациях (001) и (100); в сосуществующих фазах распада происходит максимальное (вплоть до пороговых температур) упорядочение Fe и Mg по позициям M1 и M2.

При более быстром охлаждении превращение начинается с распада твердого раствора путем гетерогенного зарождения и роста, который в области более низких температур сменяется механизмом гомогенного зарождения и роста и появления когерентных ламелей распада; инверсионный переход $P2_1/c \rightarrow Pbc_a$ не осуществляется, если скорости остывания превышают скорости этого превращения.

Высокие скорости остывания, характерные для эффузивных пород, создают условия закалки, препятствуя ряду превращений (инверсии $P2_1/c \rightarrow Pbca$, гетерогенному распаду, упорядочению катионов в авгитовой фазе). Распад твердого раствора при таких скоростях остывания происходит по спинодальному механизму с возможным последующим укрупнением микроструктуры по (001), иногда образуется так называемая "твидовая" структура (модуляция состава в двух пересекающихся направлениях (001) и (100)), процессы упорядочения и инверсии частично или полностью подавлены.

Пироксеновая геоспидометрия была с успехом применена для расшифровки термической истории лунного грунта и метеоритных тел (Хисина, 1987). Так, например, для одного из образцов лунных базальтов (12052) было установлено, что при температуре начала кристаллизации 1150°C и появлении клинопироксена при 1140°C , с последующим остыванием со скоростью около 120 град/сут (по толщине ламелей 150 Å) излияние лавы на поверхность Луны произошло при $T=1100^\circ\text{C}$ и в условиях быстрой закалки (по данным о составе фаз распада в клинопироксенах и межпозиционном распределении катионов в пижонитовой матрице).

Сравнительная термическая история ахондритовых метеоритов из группы обычных эвкритов была восстановлена по комплексу данных о составе и структуре кристаллов клинопироксенов в этих космических телах (Хисина, 1987). Так, по данным о ширине ламелей авгита и межламелярных промежутков можно заключить, что скорости посткристаллизационного остывания очень малы и составляют от $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ (Ветлуга) до $2,5 \cdot 10^{-2}$ град/год (Nuevo Laredo), т.е. отличаются более чем на три порядка. В то же время эти скорости гораздо меньше скоростей кристаллизации подобных эвкритам тонкозернистых базальтов, которые составляют от 0,01 до 100 град/час. Сопоставление этих фактов заставляет предположить, что эвкриты после их образования подвергаются ударному дроблению и разогреву (без плавления), после которого возникшая таким путем брекчия остывает достаточно медленно, т.е. на большой глубине. Таким образом, эвкритовая брекчия Ветлуга образовалась на значительно большей глубине и при более медленном охлаждении, чем Nuevo Laredo.

Во многом подобно использованию в целях геоспидометрии твердофазовых превращений в щелочных полевых шпатах и плагиоклазах. Для K - Na полевых шпатов порядок превращений (в направлении уменьшения температуры и скоростей процессов) сле-

дующий: 1) инверсия ¹ мональбит $C2/m$ - высокий альбит (К - анальбит) $C\bar{1}$; 2) спиноподальный распад; 3) распад по механизму гомогенного зарождения и роста; 4) распад по механизму гетерогенного зарождения; 5) упорядочение Al и Si в моноклинной структуре; 6) инверсия ортоклаза $C2/m$ - микроклин $C\bar{1}$.

При медленном остывании проходит полный ряд превращений: распад \rightarrow инверсия продуктов распада в триклинную форму \rightarrow упорядочение Al - Si в триклинных фазах распада. Однако высокие скорости остывания будут препятствовать осуществлению тех превращений, скорости которых меньше скоростей остывания. Поэтому конечное фазовое и структурное состояние полевого шпата будет определяться как его валовым составом, так и скоростями посткристаллизационного остывания.

К - анальбиты (анортоклазы) встречаются в эффузивных породах, прошедших закалку, а также в агапитовых нефелиновых сиенитах. Они обычно существенно неупорядочены, т.е. сохраняют при триклинной симметрии моноклинную (высокотемпературную) схему распределения Al и Si по позициям. Двойникование, свойственное анортоклазам, возникает в момент М/Т - инверсии и свидетельствует об исходной моноклинной симметрии. Возникновение микроклинов в результате относительно медленного остывания первоначально моноклинных санидинов, обычно сопровождается полисинтетическим двойникованием по альбитовому и периклиновому законам - так называемой "микроклиновой решеткой". Моноклинное (неупорядоченное) состояние санидинов при составе >40 мол.% КПШ может быть закалено при быстром остывании. В условиях медленного охлаждения санидины претерпевают пертитовый распад, а матрица анортоклазов распадается с выделением антипертитов существенно калиевого состава.

Наиболее медленный из рассматриваемых процессов - Al - Si - упорядочение, приводящее к переходу санидин \rightarrow микроклин ниже 450°C . Равновесие в этом переходе иногда не достигается даже при относительно высоких температурах, о чем свидетельствует наблюдаемая иногда зональность в пределах одного кристалла с постепенным переходом от внутренних зон высокого санидина к внешним участкам низкого санидина.

ТТТ - диаграммы упорядочения санидинов должны зависеть от состава. В частности, для содержания в щелочном полевоом шпате 70% К - компонента такая диаграмма была построена на основе

¹При содержании менее 40 мол% К-полевого шпата. Для чистого альбита этот переход имеет место при 978°C и не закаливается.

экспериментальных данных Э.Э.Сендеровым (Сендеров, 1990) и показана на рис.5.17. Штриховой линией нанесена кривая остывания эльджуртинского гранита (Сев. Кавказ). Начальные температуры остывания, т.е. окончания магматического этапа, а также оценки давления воды ($T = 1000^\circ\text{K}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар) найдены для этого гранита с помощью исследования газовой-жидких и расплавных включений (Хитаров и др., 1985). На основании предположения, что исходное структурное состояние крупных, ~ 1 см, вкрапленников санидина в этой породе было полностью неупорядоченным ($\Psi = 0,5$, максимальный высокий санидин), а конечное соответствовало среднему значению $\Psi = 0,64$ (промежуточный санидин), можно сделать вывод, что продолжительность остывания этих гранитов была порядка $4 \cdot 10^5$ лет. Изучение различных санидин - содержащих пород позволяет заключить (Сендеров, 1990), что длительность их остывания изменяется приблизительно от сотен лет для шлаковых конусов базальтов Монголии (Каменцев и др., 1982) до сотен тысяч лет для эльджуртинских гранитов. Гипабиссальные трахиты, гранит - порфиры остывают тысячи - десятки тысяч лет, базальты лавовых потоков - тысячи лет. По данным о структурном состоянии санидина в коэзит - санидиновом гроспидите, образующем мантийное включение кимберлита, была сделана оценка скорости подъема этой магмы из очага к поверхности - в среднем около 33 км/год (Сендеров и др., 1991).

Для геологической спидометрии может представлять интерес и изучение масштаба микроструктур распада твердого раствора в полевых шпатах, поскольку укрупнение ширины ламелей является функцией температуры, уравнение (5-8). Методом электронной микроскопии были измерены масштабы микроструктур распада

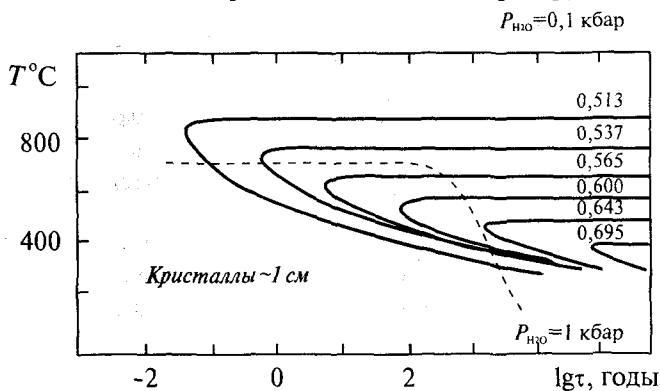


Рис. 5.17. ТТТ диаграмма упорядочения санидинов состава $x_{\text{O}_T} = 0,7$

полевых шпатов в двух потоках риолитовых лав из района Биг Бенд в Техасе (Yund, Chapple, 1980; Christoffersen, Schedel, 1980). Ширина ламелей распада, как было обнаружено, закономерно зависит от расположения образца полевого шпата относительно контактов с вмещающими породами, как от кровли к подошве, так и в горизонтальном разрезе. В частности, в последнем случае криптопертиты у контактов характеризуются большей величиной λ (600 Å) по сравнению с центральными частями потока (450 Å). Эта картина может объясняться тем, что магма имела высокую начальную температуру (900 - 1000°C). Тогда закалка на контактах с вмещающими породами происходит при температурах выше области распада, захватывающей интервал 600 - 400°C. Таким образом, распад осуществляется уже на более низкотемпературной стадии, когда скорости остывания контактовых зон лавового потока ниже скоростей остывания в центральных его частях. Такая оригинальная теоретическая модель остывания позволила авторам (Christoffersen, Schedel, 1980) получить хорошее согласие рассчитанных ширины ламелей криптопертитов с наблюдаемыми.

Аналогичная ситуация была обнаружена при изучении криптопертитовых структур вкрапленников полевых шпатов в лавах вулкана Белоголовского, Камчатка (Хисина, 1987). Ширина ламелей распада в краевой зоне экструзии оказалась равной примерно 400 Å, в промежуточных частях - 350 - 400 Å, а в центральной зоне - 300 Å. Это соответствует в сотни раз более медленному остыванию краевых частей по сравнению с центральными.

Титаномагнетиты $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$, являющиеся порообразующими или (чаще) аксессуарными минералами пород плутонического, гипабиссального и вулканического происхождения, служат источником многообразной петрогенетической информации. Благодаря своим магнитным свойствам, они используются для реконструкции палеомагнетизма горных пород (Кудрявцева, 1990). Зависимость состава фаз распада от фугитивности кислорода и температуры применяется для кислородной барометрии (см. раздел 5-5). Наконец, характер микроструктур распада твердого раствора служит полезным геоспидометром.

Условию наименьших упругих напряжений при выделении ульвошпинели Fe_2TiO_4 отвечает трехмерная система чередующихся ламелей ульвошпинели и магнетита, ориентированная параллельно плоскостям куба (100). Для ранних стадий спинодального распада теория и эксперимент дают значение λ порядка десятков - сотен ангстрем. Поздние стадии сопровождаются огрублением структур распада и формированием по существу двухфазной системы, в ко-

торой λ может достигать, но едва ли превосходить несколько тысяч ангстрем.

Для установления характера термической истории необходимо знать, помимо величины λ , которая измеряется (в зависимости от масштаба распада) либо на электронных микрофотографиях, либо с помощью электронного микронзонда или рудного микроскопа, величину Δc - разность составов сосуществующих фаз. Последняя определяется методом электронного микронзонда, рентгенографически или с помощью данных термомагнитного анализа (по зависимости температуры Кюри от состава) и служит для оценки температуры распада (спинодального или гетерогенного) T_c , тогда как по валовому составу можно найти T_0 - температуру начала распада, используя положение соответствующей точки составов на экспериментальном когерентном сольвусе для системы $Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4$. Время, в течение которого при $T = T_c$ осуществляется распад с образованием наблюдаемых структур распада, рассчитывается по формуле:

$$\tau = \lambda^2 / 2D,$$

где D - константа скорости взаимодиффузии. Данные по экспериментальному определению величины D весьма противоречивы, и этот факт создает основные ограничения в использовании титаномагнетитового геотаксометра.

Тем не менее сравнительные оценки параметров субсолидусного остывания - времени τ и максимальной скорости остывания $V = (T_0 - T_c) / \tau$ - могут быть в ряде случаев сделаны и дают дополнительную информацию о ходе процесса. Таким путем были найдены сравнительные характеристики скоростей остывания титаномагнетит-содержащих ультраосновных пород Кольского полуострова, щелочных пород Хибинского массива, рифтовой зоны Африки, андезит-дацитовой лавы горы Хаконе (Япония), перидотита из Таберга (Швеция) (Хисина, 1987). Наибольшие величины λ ($1 \cdot 10^4 \text{ \AA}$) и Δc (80%) характеризуют распад титаномагнетита из Хибинского массива, наименьшие значения λ и Δc - лавы г. Хаконе ($\lambda = 1,65 \cdot 10^2 \text{ \AA}$ и $\Delta c = 43\%$). Если скорость остывания в первом случае порядка $10^{-6} - 10^{-7}$ град/сут (крупный щелочной массив остывал около миллиона лет), то во втором - несколько град/сут (лава остывала лишь годы).

Дополнительные геоспидометрические возможности открывает изучение скоростей взаимной диффузии компонентов твердого раствора. В частности, "замороженный профиль" распределения Mg и Fe^{2+} в зональных лунных оливинах был интерпретирован с помощью данных о кинетике взаимной диффузии этих ионов для

оценки скорости остывания лунных базальтов (Taylor et al, 1977). В результате этого анализа был сделан вывод, что лунные эффузивы остывают со скоростью не меньше, чем $5 - 10^{\circ}\text{C}/\text{день}$. Указанные оценки рассматриваются как минимальные, поскольку в процессе остывания, даже достаточно быстрого, профиль распределения элементов несколько сглаживается. Во всяком случае, эксперименты по непосредственной динамической кристаллизации аналогичных базальтовых составов (Bianco, Taylor, 1977) действительно дают скорости остывания вдвое более высокие: $10 - 20^{\circ}\text{C}/\text{день}$.

В недавней работе В.Ю.Герасимова (Герасимов, 1988) была экспериментально изучена взаимодиффузия Fe и Mg в гранатах в зависимости от состава пироп - альмандинового твердого раствора в интервале $T=1050-1200^{\circ}\text{C}$ (с шагом 50°). Среди всех Fe - Mg - силикатов гранат обнаруживает самые низкие значения коэффициентов диффузии, из-за полной изолированности друг от друга позиций двухвалентных катионов в структуре этого минерала.

Этот факт благоприятствует образованию диффузионной зональности в гранате на контакте с другими Fe - Mg - минералами (кордиеритом, биотитом). Моделирование профилей диффузионной зональности граната в метапилитах из различных зон Алданского щита привело автора этой работы к заключению о чрезвычайно различных скоростях остывания метаморфических пород этого района: $3^{\circ}\text{C}/\text{млн. лет}$ (Центральный Алдан), $25^{\circ}\text{C}/\text{млн. лет}$ (Западная зона), $1700^{\circ}\text{C}/\text{млн. лет}$ (Восточная зона). Эти выводы согласуются с наиболее сильным проявлением гранитизации в Западной и Центральной зонах и хорошей сохранностью гранулитовых парагенезисов в Восточной.

Изучение диффузионного профиля распределения Mg и Fe^{2+} на контакте между кристаллами оливина и хромшпинелида привело к выводу (Пустоветов и др., 1991), что скорость охлаждения гипербазитов Кемпирсайского массива (Южный Урал) в температурном интервала $600 - 800^{\circ}\text{C}$ варьировала в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} град/год с некоторой тенденцией к увеличению для более мелких по размеру зерен.

Все известные способы определения скоростей остывания железных метеоритов основываются на математическом моделировании процесса диффузионного взаимодействия двух железо - никелевых сплавов: камасита (α - железо, о.ц.к.), содержащего обычно не более 10 вес. % Ni и тэнита (γ - фаза, г.ц.к.), в состав которого может входить до 50 вес. % Ni.

Для чистого металлического железа γ -фаза устойчива в области высоких температур, при охлаждении до 912° она переходит в α -фазу; обе структуры равновесно сосуществуют только при температуре полиморфного перехода. Вхождение никеля расширяет область стабильности г.ц.к. - фазы и понижает температуру γ - α превращения; обе фазы теперь могут находиться в равновесии в широком диапазоне температуры (от 912 до $\sim 300^\circ\text{C}$), рис. 5.18.

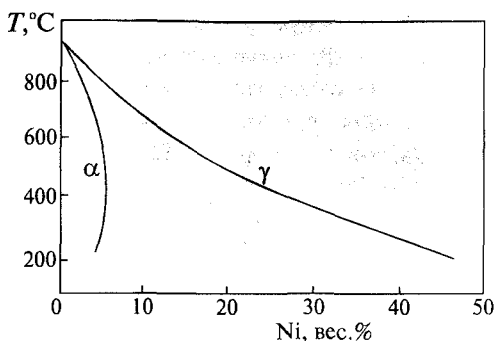


Рис. 5.18. Фазовая диаграмма части системы Fe-Ni. α - камасит; γ - тэнит

На ранних высокотемпературных этапах эволюции метеоритного вещества весь металл представлял собой гомогенную γ -фазу, содержал 5-25 вес.% Ni, а также некоторое количество Co, P и S в твердом растворе. По охлаждению до $750 - 600^\circ\text{C}$ в соответствии с фазовой диаграммой в однородном тэните начинается нуклеация α -фазы: первоначально выделения камасита имеют вид тонких пластинок, ориентированных по плоскостям (111) тэнита. Разрастание пластин камасита при дальнейшем остывании сопровождается сбрасыванием избытка никеля в контактирующий с ним тэнит. Коэффициент диффузии Ni в камасите приблизительно на 2 порядка выше, чем в тэните, поэтому развитие процесса лимитируется темпами выравнивания составов в тэнитовой матрице. Приблизительно при 350° диффузия практически прекращается, к этому времени основную массу металла составляет камасит, а от тэнита обычно остаются лишь реликты в виде тонких пластин (10 - 50 микрон), ориентированных по плоскостям октаэдра (111) - т.н. видманштеттенова структура. Пространственное распределение никеля в тэнитовых пластинах характеризуется резкими градиентами концентрации, которые достигают максимума на границе с камаситом (т.н. M - профиль, рис.5.19), напротив, участки, сложенные камаситом, почти однородны, что объясняется более высокими скоростями диффузии в этой фазе.

Современные оценки остывания основываются на громоздких расчетах, выполняемых численными методами с использованием данных о зависимости коэффициентов диффузии Ni в тэните и

камасите от температуры и от содержания Р, учитывающих наибольшие смещения кривых сольвуса для равновесия $\alpha + \gamma$ при наличии фосфора в системе.

Имеется три основных метода расчета скорости остывания метеоритов из данных о профиле концентрации Ni и/или ширине камаситовой пластины:

1. Метод ширины камаситовой пластины, разработанный Голдштейном и Шортом (Goldstein, Short, 1967), в котором для метеорита с данным содержанием никеля в приближении диффузии из полубесконечного пространства рассчитывается ширина камаситовой пластины как функция скорости остывания.

2. Метод подгонки профиля М (profile-matching method), часто упоминаемый как метод Голдштейна - Огилви (Goldstein, Ogilvi, 1965). Рассчитывается не только ширина, но и весь профиль составов тэнитовой пластины. Варьируя скорость остывания и температуру нуклеации α -фазы (т.е. степень начального переохлаждения по отношению к равновесному сольвусу) находят профиль, наилучшим образом описывающий данные о составах какой-либо отдельной специально изученной тэнитовой пластины.

3. Метод Вуда (Wood, 1979), основанный на том, что при фиксированном исходном составе и скорости остывания концентрация Ni в середине тэнитовой пластины является однозначной функцией полуширины этой пластины. Зная среднее содержание Ni в метеорите, можно построить серию кривых в координатах "содержание Ni в середине пластины - полуширина", соответствующих различным скоростям остывания. Экспериментальные данные для различных тэнитовых пластин одного метеорита должны располагаться вдоль одной из этих кривых.

В одной из недавних работ Голдштейна и Сайкумара (Saikumar, Goldstein, 1988) проведено сопоставление трех названных выше методов определения скоростей остывания. Выяснилось, что метод полуширины камаситовой пластины, как правило, дает оценки, за-

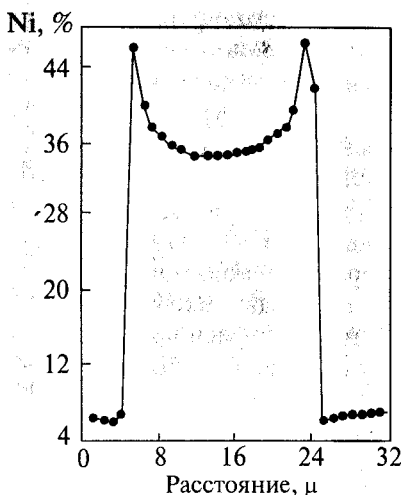


Рис. 5.19. М-профиль распределения Ni в тэнитовых пластинах

вышенные на 2 порядка и более. Столь существенные ошибки свидетельствуют о неприменимости модели диффузии из неограниченной области для моделирования процессов распада концентрированных твердых растворов - диффузионные области двух соседствующих lamелей в значительной мере перекрываются. Другие два метода позволяют адекватным образом учесть это обстоятельство, однако метод Вуда признан более удачным, поскольку он относительно прост и почти не проигрывает в точности, в то время как подгонки профиля довольно утомительны.

Наиболее надежные из имеющихся оценок скоростей остывания железных метеоритов (в диапазоне 700 - 400° С) лежат в пределах 10 - 150 град/млн.лет.

5.8. Индикаторы электрохимического потенциала и их возможная роль в геохимии твердого тела

В тех минералах, которые обладают диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами, концентрация свободных электронов и дырок зависит от присутствия и концентрации других дефектов, например, примесных атомов или вакантных позиций. В природных и искусственных полупроводниковых кристаллах число свободных носителей тока велико и составляет от 10^{16} до 10^{19} см⁻³ при комнатной температуре. В таких случаях электроны и дырки можно рассматривать как самостоятельные химические компоненты системы и характеризовать электрохимическим потенциалом. Для электрона в твердом теле он численно равен работе его выхода в вакуум с уровня Ферми, представляющего собой энергетическое положение потолка валентной зоны, т.е. сумму ширины запрещенной зоны E_g и электронного сродства χ .

Поскольку положение уровня Ферми различно для различных кристаллов, то с позиции электрохимии каждый минерал в контакте с другим минералом играет роль электрода (анода или катода) и между ними возникает разность потенциалов. Ее величина зависит от различия электрических свойств обеих фаз. Так, к примеру, на контакте пирита и галенита разность потенциалов электронов составляет 0,4 - 0,9 В, кварца и пирита - 0,4-0,6 В. Таким образом, нужно учитывать определенную роль этих свойств в геохимических процессах.

Попытки использовать электрические свойства полупроводниковых минералов в геохимических целях предпринимались неоднократно. Одним из наиболее обычных объектов исследования этих свойств является пирит FeS_2 . Так, еще в 1947 г. Г.Смит (Смит, 1968) предложил измерять термоэлектрический потенциал пирита (по отношению к нержавеющей стали) в качестве показателя условий его кристаллизации (температуры, давления и скорости кристаллизации). Применение пиритового геотермометра подверглось суровой критике, поскольку природа проводимости очень сложна и может быть указано, по крайней мере, четыре наиболее важных механизма проводимости: 1) за счет свободных электронов в зоне проводимости; 2) за счет донорных (с более высокой валентностью) примесей (*n*-тип); 3) за счет акцепторных (с более низкой валентностью) примесей - дырочная проводимость (*p* - тип); 4) за счет других ловушек электронов. Относительная роль этих механизмов в кристаллах пирита различна при разных температурах (Sasaku, 1955; см. Смит, 1968).

Описанная выше ситуация приводит к тому, что электрохимические свойства пирита (и других минералов) варьируют в очень широких пределах. Более того, известны многочисленные случаи, когда различные зоны одного кристалла обладали разным типом проводимости, т.е. относились к *p*- или *n*-типам (К.Хаясе, Р.Оцука, Т.Сузуки, В.И.Красников и др., см. Ракчеев, 1989). Это объясняется тем, что на стыках зон с различными свойствами возникает запирающий двойной электрический слой толщиной в несколько микро- и даже нанометров, который позволяет "заморозить" электрические свойства отдельных участков кристалла в течение весьма длительного времени.

Несмотря на эти трудности, термоэлектрические свойства рудных минералов широко используются до сих пор для выделения различных генераций, зональности рудных тел и глубины их эрозионного среза. Так, в некоторых золоторудных месторождениях Канадского щита имеется тесная пространственная связь между термоЭДС пирита и проявлениями золота (Смит, 1968). В 1957-61 г.г. Г.А.Горбатовым были выявлены существенные различия этих свойств у галенитов разного генезиса (Ракчеев, 1989). Электрохимические потенциалы разных минералов одной стадии минерализации могут быть близки друг другу, но значительно отличаться для разных стадий (Ракчеев, 1989).

Электрохимическими процессами иногда пытаются объяснить некоторые текстурные особенности пород и руд, а также образование сферолитов, дендритов и конкреций, в том числе агатов (Хайретдинов, 1990). Хотя и нельзя отрицать участия электрохимических процессов в самых различных геохимических явлениях, думается все-таки, что сейчас еще совершенно недостаточно прямых и точных данных для правильной оценки границ применимости этих представлений.

С другой стороны, электрохимические свойства рудных минералов, в частности, сульфидных (Чантурия, Виндергауз, 1993), успешно используются при технологической переработке и обогащении руд, например, в процессах флотации.

Глава VI

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ДИСЛОКАЦИОННЫМИ НЕСОВЕРШЕНСТВАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

6.1. Анализ взаимодействия атомов примеси с дислокациями (общий случай)

В предыдущей гл. IV были рассмотрены аномалии поведения коэффициентов распределения примесных компонентов (изоморфных точечных дефектов) в системе структурно-несовершенный кристалл - жидкая фаза, связанные с проявлением эффекта "улавливания". Такое поведение должно быть характерным для области высоких температур (вблизи температуры плавления), когда резко увеличивается доля тепловых вакансий и, как следствие - вероятность их взаимодействия с элементами-примесями. Представляется целесообразным продолжить рассмотрение этой проблемы путем расширения круга структурных дефектов, способных в той или иной степени "улавливать" примесные атомы. Наиболее перспективными с этой точки зрения структурными дефектами являются дислокации и их устойчивые скопления, так как известно, что дислокация создает вокруг себя неоднородное упругое поле, способное взаимодействовать с упругими полями точечных дефектов (см. гл. I). По причине неоднородности деформации в реальном кристалле всегда существуют области растяжения и сжатия кристаллической решетки. Иначе говоря, независимо от размера примесных атомов всегда существуют такие участки решетки, в которых взаимодействие с примесью положительно (атомы примеси "притягиваются" к ним, т.е. стремятся в них расположиться). Следовательно, проявление эффекта улавливания примесей дислокациями потенциально возможно для любых кристаллических фаз и изоморфных примесных элементов, хотя величина эффекта зависит от плотности дислокаций и характера их распределения в объеме кристалла. Не останавливаясь пока на конкретных типах дислокационных скоплений, реализующихся в кристаллах минералов, проведем термодинамический анализ взаимодействия атомов примеси с дислокациями в общем виде.

Рассмотрим кристалл твердого раствора с дислокациями, распределенными по его объему произвольным образом. Каждая микрорегион такого кристалла характеризуется локальными значениями термодинамических параметров: температуры (T), тензора

полных напряжений (σ_{ij}) и концентрации изоморфного компонента (x). Условия равновесия, которые должны выполняться в каждой точке кристалла, могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial q_i} = 0 \quad (6-1)$$

(условие механического равновесия в объеме кристалла);

$$\frac{\partial G(\sigma_{ij}, x)}{\partial x} = \lambda \quad (6-2)$$

(условие химического равновесия в объеме кристалла).

Здесь q_i - декартова координата точки в кристалле (X, Y, Z), λ - постоянная, $G(\sigma_{ij}, x)$ - мольная энергия Гиббса деформированных участков кристалла.

Эти условия достаточно очевидны; строго они могут быть получены в рамках концепции вынужденных равновесий (см. гл. 7). Тензор полных напряжений в приближении линейной теории упругости можно представить как сумму тензора напряжений, обусловленных присутствием дислокации (σ^o_{ij}), и тензора напряжений, связанных с деформацией при замещении атомов матрицы атомами примеси ($\bar{\sigma}_{ij}$):

$$\sigma_{ij} = \sigma^o_{ij} + \bar{\sigma}_{ij}. \quad (6-3)$$

Будем считать, что тензор напряжений $\bar{\sigma}_{ij}$ соответствует модели концентрационного расширения упругой среды (Гайдуков, Любов, 1979):

$$\bar{\sigma}_{ij} = K\gamma^{-1} \frac{\Delta V_a}{V_a} \delta_{ij} \Delta x, \quad (6-4)$$

где $\gamma = 1 + (4G/3K)$, ΔV_a - разность атомных объемов матрицы и изоморфной примеси, $1/V_a$ - число атомов в единице объема, δ_{ij} - дельта (символ Кронекера), K и G - модули всестороннего сжатия и сдвига соответственно.

Следует указать, что используя модель концентрационного расширения упругой среды, мы рассматриваем примесные точечные дефекты как центры дилатации, которое описывается тензором деформации, зависящим от разницы атомных объемов матрицы и дефекта. Это значит, что все атомы в таком твердом растворе сохраняют свои стандартные радиусы, характерные для чистых компонентов. При более строгом подходе необходимо учесть параметр релаксации, что подробно рассматривалось ранее (см. гл. 2).

Подставляя (6-3) с учетом (6-4) в выражение (6-1), получим:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}^0}{\partial q_i} = 0, \quad (6-5)$$

так как тензор напряжений $\bar{\sigma}_{ij}$ в явном виде не зависит от координат рассматриваемой микрообласти кристалла. Таким образом, выражение (6-5) определяет равновесное поле упругих напряжений, создаваемое дислокациями. Конкретные выражения для σ_{ij}^0 , удовлетворяющие уравнению (6-5), будет представлено позднее при рассмотрении различных типов дислокационных скоплений.

Поскольку условие химического равновесия (6-2) должно выполняться в каждой точке объема кристалла, а значит и в тех точках, где деформация кристаллической решетки равна нулю (т.е. вдали от дислокации), то выражение (6-2) можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial G(\sigma_{ij}, x)}{\partial x} = \frac{\partial G(0, x_0)}{\partial x}, \quad (6-6)$$

где $G(0, x_0)$ - мольная энергия Гиббса недеформированных участков кристалла, x_0 - локальная мольная концентрация микрокомпонента в этих участках (т.е. соответствующая случаю бездислокационного гомогенного кристалла).

Следует заметить, что условие (6-6) выполняется и в том случае, если не существует недеформированных участков кристалла, например, при образовании чередующихся сеток краевых дислокаций противоположного знака (Предводителев и др., 1986). Упругие поля таких дислокационных образований являются дальнедействующими и, следовательно, деформация охватывает весь объем кристаллической фазы. Тогда выражение в правой части уравнения (6-6) следует рассматривать как значение химического потенциала вполне подвижного компонента (Коржинский, 1973), которое задается его потенциалом во внешней среде (для кристалла этот компонент является изоморфной примесью). В таком случае условие (6-6), взятое в целом, выражает равенство химических потенциалов данного компонента в деформированном кристалле и во внешней среде. В анализируемых ниже примерах дислокационных скоплений условие (6-6) должно рассматриваться как равенство локальных обобщенных химических потенциалов в областях с нарушенной и ненарушенной упругими полями дислокационных скоплений структурой (Таусон, Абрамович, 1988).

6.2. Взаимодействие атомов примеси с дислокациями, сосредоточенными в границах блоков несовершенного кристалла

Как известно, все реальные кристаллы имеют мозаичное строение: они разделены на блоки (размерами от ~ 5 до ~ 1000 нм), разориентированные относительно друг друга на малые углы. Механизмы образования блоков связаны как с нарушениями структуры в процессе роста, так и с последующими воздействиями на кристалл: механическими, термическими, радиационными и т.д. (см.гл.1). При этом можно полагать, что блочность кристаллов возникает неоднократно, распределение блоков в объеме минерального индивида неравномерно, а размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей в пределах кристаллов флуктуирует вокруг некоторой средней величины. Однако для принципиального рассмотрения вопроса о влиянии границ блоков на распределение элементов-примесей в кристаллах достаточно упрощенного модельного анализа этого типа дефектов (Абрамович и др., 1989а).

При исследовании структуры, энергии и свойств границ блоков (субграниц) чрезвычайно эффективными оказались представления о дислокациях. Ориентационные соотношения между соседними блоками в кристалле задают распределение дислокаций в межблочной границе. Простейший вид границы блоков - это симметричная граница наклона, разделяющая два кристаллических блока, симметрично повернутых вокруг оси, лежащей в плоскости границы (Предводителев и др., 1986). Соответствующая дислокационная стенка представляет собой ряд краевых дислокаций с вектором Бюргера b , расположенных на расстоянии L друг от друга в плоскости, перпендикулярной их плоскостям скольжения (рис. 6-1). Величина L зависит от угла разориентации блоков θ :

$$L = b/(2\sin\theta/2). \quad (6-7)$$

Образовавшись, граница блоков остается стабильной в отношении распада и ухода отдельных дислокаций в объем блоков по обе стороны границы (Ван Бюрен, 1962). Дислокационная стенка рассматриваемого типа создает в прилегающих к ней областях кристалла упругое поле с ненулевыми компонентами тензора напряжений (Предводителев и др., 1986):

$$\sigma_{xx} = -\frac{Gb}{2L(1-\nu)} \left[\frac{\sin(2\pi Y/L)}{B_y} + \frac{2\pi X}{L} \frac{\operatorname{sh}(2\pi X/L) \sin(2\pi Y/L)}{B_y^2} \right],$$

$$\sigma_{yy} = -\frac{Gb}{2L(1-\nu)} \left[\frac{\sin(2\pi Y/L)}{B_y} - \frac{2\pi X}{L} \frac{\operatorname{sh}(2\pi X/L) \sin(2\pi Y/L)}{B_y^2} \right],$$

$$\sigma_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \left[\frac{2\pi^2 X \cdot \operatorname{ch}(2\pi X/L) \cdot \cos(2\pi Y/L) - 1}{L^2 B_y^2} \right], \quad (6-8)$$

где $B_y = \operatorname{ch}(2\pi X/L) - \cos(2\pi Y/L)$.

В выражениях (6-8) X, Y - декартовы координаты точки в поле напряжений дислокационной стенки; ν - коэффициент Пуассона, G - модуль сдвига, b - длина вектора Бюргера краевых дислокаций, формирующих стенку.

Анализ этих выражений показывает, что вдоль оси Y существуют периодически распределенные в пространстве области растяжения ($L/2 < Y < L$) и сжатия ($0 < Y < L/2$) кристаллической решетки. Поле напряжений простирается на расстояние M от границы, примерно равное L (рис. 6.1); остальная часть половины блока с толщиной $B-M$ характеризуется отсутствием упругих полей. Таким образом, в кристалле можно выделить две плоские области: слой α толщиной M , в котором значительны по величине упругие напряжения, и слой β - примыкающую к слою α часть половины блока с неискаженной структурой толщиной $B-M$ (другая половина относится к следующей субгранице (рис. 6.1)). Необходимо отметить, что приближенное равенство M и L считается

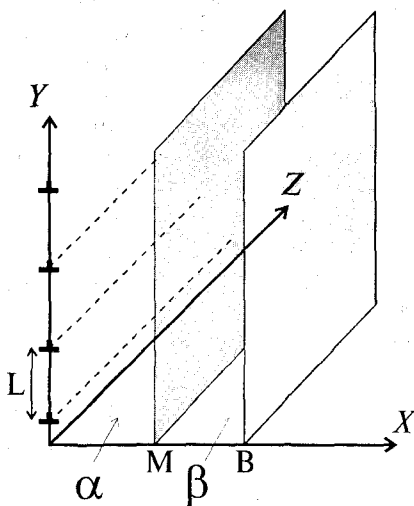


Рис. 6.1. Симметричная граница наклона в кристалле: \perp - места пересечения дислокационной линии с плоскостью XY ; B - координата X центра блока; M - толщина плоского слоя α с неоднородно деформированной кристаллической решеткой; β - слой, в пределах которого кристаллическая структура остается практически неискаженной

твердо установленным для металлов; в случае минералов (например, оливина) упругое поле, по-видимому, спадает еще быстрее по мере удаления от границы (Ricoult, Kohlstedt, 1983), так что условие $M-L$ можно уверенно принимать в расчетах.

В обоснование использования именно тензора напряжений, а не другого параметра состояния деформированного кристалла, заметим, что термодинамическая модель реального кристалла должна предусматривать выбор термодинамического потенциала, который определял бы все внутренние параметры системы в условиях локального равновесия, то есть являлся бы характеристической функцией. Обычно подобный выбор диктуется тем, какие параметры состояния принимаются независимыми. Выбор в качестве характеристической функции потенциала Гиббса (уравнение 6-2) предполагает, что состояние системы определяется переменными: температурой, концентрацией и тензором напряжений σ_{ij} ; в этом случае при постоянных T и σ_{ij} в локальных областях реального кристалла концентрация примеси x определяется из условия минимума полной энергии Гиббса. В случае использования потенциала Гельмгольца состояние системы определяется переменными T , x и тензором деформаций ε_{ij} . Поскольку нами анализируется уже установившееся пространственное расположение дислокаций и соответствующее ему распределение точечных дефектов, то следует принять, что тензор напряжений в данной точке кристалла задается структурой дислокационной стенки (или диффузионной зоны, см. ниже), которая не меняется при упругом взаимодействии с точечными дефектами. По этой причине тензор напряжений, определяющий локальное давление в участке реального кристалла, можно считать стационарным, а в качестве характеристической функции принять потенциал Гиббса.

Таким образом, выбрав модель твердого раствора и рассчитав распределение в кристалле величин компонентов тензора полных напряжений (достаточных для анализа в изотропном приближении теории упругости), мы можем определить из условия равенства обобщенных локальных химических потенциалов (уравнение 6-6) распределение концентраций микрокомпонента в слое α . Исследуем случай, когда кристалл является открытой системой в отношении рассматриваемого микрокомпонента (вполне подвижного компонента по определению Д.С. Коржинского (1973)). Будем считать, что блочный кристалл находится в контакте с источником микропримеси, емкость которого достаточна для того, чтобы поддерживать в неискаженной части кристалла равновесную концент-

рацию микрокомпонента. Запишем выражение для мольной свободной энергии Гиббса в изотропном приближении (Ландау, Лифшиц, 1987):

$$G(\sigma_{ij}, x) = G(0, x) - \left[\frac{\text{tr}^2 \hat{\sigma}}{18K} + \frac{1}{4G} (\sigma_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \text{tr} \hat{\sigma})^2 \right] \cdot V(x). \quad (6-9)$$

Здесь x - локальная мольная концентрация (мольная доля) микрокомпонента в точке с координатами X, Y, Z ; $V(x)$ - мольный объем изоморфной смеси, который при выполнении правила Ретгерса можно выразить как $xV_1 + (1-x)V_2$, где V_1 и V_2 мольные объемы чистых компонентов 1 и 2 бинарного твердого раствора; σ_{ij} - компонента тензора полных напряжений, определяемая выражением (6-3); $\text{tr} \hat{\sigma}$ - сумма диагональных компонент тензора напряжений. Используя формулы (6-8) для компонент тензора напряжений дислокационной стенки и выражение (6-4) для тензора напряжений за счет точечных дефектов, можно рассчитать входящие в (6-9) величины:

$$\begin{aligned} \text{tr} \hat{\sigma} &= \sigma^o_{xx} + \sigma^o_{yy} + \bar{\sigma}_{xx} + \bar{\sigma}_{yy} + \bar{\sigma}_{zz}; \\ (\sigma_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \text{tr} \hat{\sigma})^2 &= (\sigma^o_{xx} + \bar{\sigma}_{xx})^2 + (\sigma^o_{yy} + \bar{\sigma}_{yy})^2 + (\sigma^o_{xy})^2 + \bar{\sigma}_{zz}^2 - \frac{1}{3} \text{tr}^2 \hat{\sigma}. \end{aligned} \quad (6-10)$$

Тогда в рамках, например, модели регулярного твердого раствора условие (6-6) приобретает следующий вид:

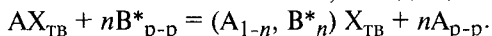
$$\begin{aligned} RT \ln \frac{x}{1-x} + Q(1-2x) - V(x) \cdot \left[\frac{\text{tr} \hat{\sigma}}{9K} \cdot \frac{\partial \text{tr} \hat{\sigma}}{\partial x} \right] - \\ - (V_1 - V_2) \left[\frac{\text{tr}^2 \hat{\sigma}}{18K} + \frac{1}{4G} (\sigma_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \text{tr} \hat{\sigma})^2 \right] = RT \ln \frac{x_0}{1-x_0} + Q(1-2x_0), \end{aligned} \quad (6-11)$$

где $\frac{\partial \text{tr} \hat{\sigma}}{\partial x} = 3K\gamma^{-1} \frac{\Delta V_a}{V_a}$; Q - параметр взаимодействия в регулярном растворе.

При малых концентрациях примесного компонента для релаксации напряжений при суперпозиции неоднородных упругих полей дислокации и растворенных атомов необходима твердофазовая диффузия атомов микропримеси в деформированные области блочного кристалла из слоев с неискаженной решеткой. Например, при отрицательном объемном эффекте замещения атомов матрицы на изоморфную примесь области растяжения кристаллической ре-

шетки почти полностью освобождаются от атомов примеси, в то время как области сжатия не будут характеризоваться минимумом упругих деформаций до тех пор, пока из слоев β не поступит дополнительное количество атомов микрокомпонента. Внешний источник этих атомов восстановит в неискаженной части кристалла равновесную концентрацию x_0 и валовая концентрация примеси в кристалле $x_{\text{вал}}$ увеличится. Очевидно, что в случае отсутствия контакта блочного кристалла с внешним источником изоморфной примеси эффект будет проявляться в виде перераспределения микрокомпонента; уменьшения концентрации примеси в слоях β с неискаженной решеткой и соответствующего ее увеличения в деформированных слоях α .

Величина $x_{\text{вал}}/x_0$ по смыслу близка к "коэффициенту двойного распределения" (Рощина, Мелик-Гайказян, 1962), если принять, что последний характеризует открытую по микропримеси систему и x_0 поддерживается постоянной. В этом случае коэффициент двойного распределения равен $(x_{\text{вал}} - x_0)/x_0$ или, если $x_{\text{вал}} \gg x_0$, то $K_{\text{дв}} = x_{\text{вал}}/x_0$. Эта величина соответствует максимально возможному коэффициенту распределения микропримеси при заданных термодинамических параметрах и характеристиках дислокационной структуры, так как в реальных условиях определенную роль могут играть кинетические факторы, наличие других элементов, способных взаимодействовать с дислокациями, и др. Все это требует более детального анализа в каждом конкретном случае. Однако, если теоретическая оценка указывает на сильное повышение величины $x_{\text{вал}}/x_0$, то можно с уверенностью ожидать увеличения коэффициента распределения примеси в такой системе и, соответственно, повышения эффективности ионообменной реакции между минералом AX и поглощаемым примесным компонентом B^* , находящемся в растворе:



За счет указанной реакции может быть осуществлено связывание химических элементов, присутствие которых в окружающей среде нежелательно (например, радиоизотопов). При этом важное значение может иметь повышение коэффициента распределения улавливаемой примеси B^* за счет ее взаимодействия с дефектами матричной фазы AX.

Решение уравнения (6-11) возможно только численными методами при помощи ЭВМ. В практических расчетах это нелинейное уравнение решалось методом Ньютона.

Вычисления локальной концентрации микропримеси производятся для максимально возможного числа точек в искаженном слое (их количество определяется исходя из необходимой точности и

возможностей используемого компьютера) с применением граничного условия $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \geq 0$, то есть составы локальных областей не могут

заходить за состав химической спинодали при заданных параметрах состояния. Если такие решения появлялись, концентрация микрокомпонента в точке полагалась отвечающей спинодали. Кроме того, учитывались только те точки, которые отвечали требованию малости упругих деформаций - необходимому условию для использования линейной теории упругости. Величину тензора деформаций ограничивали 0,1, т.е. $\varepsilon_{ij} = \frac{\Delta V'_i - \Delta V}{\Delta V} \leq 0,1$, и если данный критерий

не выполнялся в ходе вычислений, то соответствующие точки формально относили к ядру дислокации и не учитывали. Выбор такого максимального значения тензора деформаций оправдан тем, что в большинстве систем с достаточно широкой смесимостью локальное изменение объема при изоморфном замещении атомов не превосходит 10%. Хотя, конечно, виды деформаций несколько различны, допустимость такого их уровня для большинства структур сама по себе указывает на не слишком большое "насилие" над структурой, что может рассматриваться (в макроскопической аналогии) как отсутствие необратимой пластической деформации.

Процедура вычислений, как правило, была следующей. Вся зона дислокационной стенки разбивалась на локальные области - по координате X на 100 частей и по Y на 100 частей, итого - 10^4 точек. Начальное значение по X задавалось равным вектору Бюргерса, то есть исключалась из рассмотрения область ядра дислокации. Вектор Бюргерса обычно брали для наиболее устойчивых дислокаций в данной решетке. Численно интегрируя локальные концентрации $x(q_i)$, где $i = X, Y, Z$, по объему слоя с искаженной кристаллической решеткой и толщиной, равной расстоянию между дислокациями, получали общую концентрацию микропримеси в этом слое и затем, зная размер блока, рассчитывали валовую ее концентрацию в кристалле.

Выполненные расчеты для ряда минеральных систем носят в известной мере модельный характер, прежде всего из-за более сложного распределения дислокаций в реальных природных кристаллах.

В качестве примера поведения сходных химически, но различных по размеру, примесных атомов на рис. 6-2 показано обогащение в области малых концентраций блочных кристаллов галенита и сфалерита примесями Te и Se . Рассмотрены наиболее устойчивые

полные дислокации в соответствующих структурах, хотя следует напомнить, что в ZnS из-за низкой энергии ДУ полные дислокации с $b=1/2 \langle 110 \rangle$ в основном расщеплены (глава 1, разд. 1.2). Поэтому принятая дислокационная структура значительно более вероятна для PbS, нежели для ZnS. Использовались следующие значения параметра взаимодействия Q , вычисленного по уравнению (2-52): 23 (PbS - PbTe), 33 (ZnS - ZnTe), 3,1 (PbS - PbSe) и 4,6 кДж/моль (ZnS - ZnSe). Упругие характеристики кристаллов взяты из работы И.Н.Францевича с соавт. (1982).

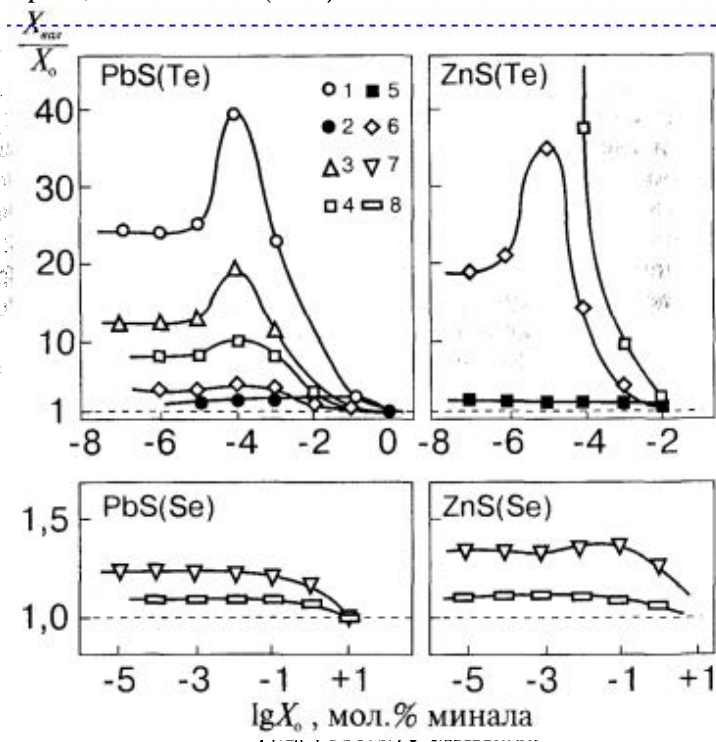


Рис. 6.2. Концентрирование микропримесей Te и Se блочными кристаллами галенита и сфалерита. Модель симметричной границы наклона. Размеры блоков (D) и расстояния между дислокациями (L) в их малоугловых границах (нм): 1,2 - 20 и 5; 3,8 - 50 и 5; 4,5 - 20 и 10; 6 - 100 и 10; 7 - 10 и 5. Открытые фигуры - 300°C, заливты - 600°C

Полученные данные (см. рис. 6.2) показывают, что в случае Te резкое изменение отношения $x_{вал}/x_0$, а значит и коэффициента распределения в открытой по микропримеси системе, происходит на уровне концентрации 10^{-3} мол.% соответствующего теллурида.

Эффект возрастает при уменьшении размера блоков и расстояния между дислокациями в стенке и особенно - при понижении температуры. Последнее отличает его от ранее рассмотренного явления, связанного со взаимодействием микропримесей с тепловыми вакансиями (глава 4).

Обогащение сульфидов цинка и свинца селеном почти отсутствует даже в случае очень малых блоков (рис. 6.2). В связи с этим коэффициент распределения селена может быть полезным геохимическим индикатором (например, геотермометром, по П.М.Бетке и П.Б.Бартоу (Bethke, Barton, 1971)), не требующим для своего применения учета дислокационных дефектов в кристаллах, тогда как в случае Te такой учет совершенно необходим (рис. 6.2).

Характер различных участков линий " $x_{вал}/x_0 - x_0$ " может быть объяснен следующим образом. При очень малых концентрациях примесного элемента величина $x_{вал}/x_0$ (обозначим ее K) постоянно вследствие того, что примесь во всех точках искаженного слоя ведет себя так же, как в бесконечно разбавленном растворе, хотя из-за взаимодействия с упругими полями дислокаций ее концентрация превышает x_0 . Иными словами, имеется некоторый коэффициент распределения K , определяющийся соотношением термодинамических свойств искаженных и неискаженных областей кристалла как двух разных фаз, в которых примесь ведет себя одинаковым образом. С ростом x_0 в искаженном слое появляются отдельные точки с такими концентрациями примеси, при которых твердый раствор может рассматриваться как регулярный. Значение K растет и достигает максимума в области таких значений x_0 , когда в искаженном слое начинают появляться точки с термодинамически неустойчивыми составами. Дальнейшее понижение K связано с увеличением доли точек в области абсолютной неустойчивости на фазовой диаграмме, которым приписывался состав спинодали на том основании, что состояния между спинодалью и бинадалью в принципе могут реализовываться как метастабильные. Поскольку максимальная концентрация в точках искаженного слоя ограничивается спинодалью, а x_0 продолжает расти, величина K уменьшается. В общем случае она не стремится к единице, но будет тем ближе к ней, чем больше размер блока по сравнению с толщиной искаженного слоя и чем меньше отличаются составы на спинодали и бинадали. Мы ограничиваем рассмотрение этим состоянием, хотя следует иметь в виду, что при больших величинах x_0 может возникнуть ситуация, когда энергетически более выгодным будет появление новой фазы или изменение структуры дислокационной стенки. Эти случаи нуждаются в особом рассмотрении.

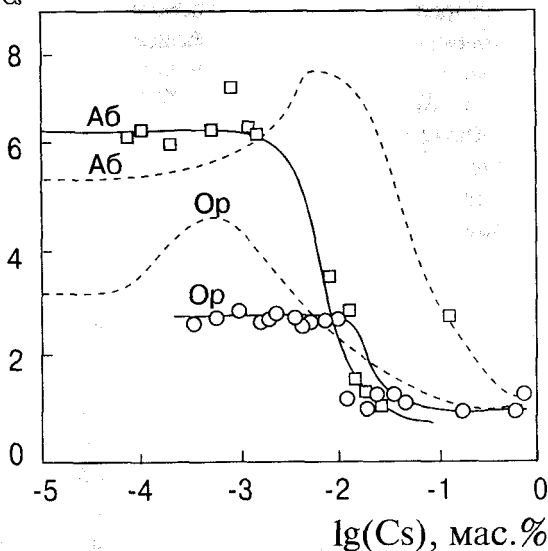
$K_{Cs}^{к/ф} 10^2$ 

Рис. 6.3. Увеличение коэффициента распределения Cs между кристаллами полевых шпатов и флюидом при 600°C (сплошные линии) в сравнении с результатами численных расчетов эффекта концентрирования Cs блочными кристаллами альбита и ортоклаза (пунктир). Принятые в расчетах параметры дислокационной структуры: $L=5$, $D=10$ нм (альбит); $L=20$, $D=120$ нм (ортоклаз). Модель симметричной границы наклона

К сожалению, нам пока не известны надежные экспериментальные данные, которые прямо указывали бы на действие рассмотренного эффекта, хотя отдельные факты могут быть расценены как его проявления. Кроме приводимых в разд. 6.4 примеров, также относящихся к галениту, можно указать на довольно существенные "скачки" коэффициента распределения Cs между кристаллами щелочных полевых шпатов и флюидной фазой ($K_{Cs}^{к/ф}$) при 600°C и давлении 1 кбар (Rauch et al., 1971). Эти данные воспроизведены нами с рисунка в статье Б.О.Мисена (Mysen, 1978) и представлены совместно с результатами расчета увеличения коэффициента распределения Cs в реальных кристаллах альбита и ортоклаза в области малых концентраций примеси цезия (рис. 6.3). Характеристики реальной структуры использованных в экспериментах кристаллов, к сожалению, не известны. Нами приняты следующие параметры дислокационной структуры кристаллов: для альбита - размер блоков 10 нм и расстояние между дислокациями 5 нм; для ортоклаза - 120 и 20 нм соответственно. По данным численных расче-

тов определяли величину $x_{\text{вал}}/x_0$, которая затем пересчитывалась на коэффициент распределения в предположении, что эффект улавливания практически не действует в области макроконцентраций примеси:

$$K_{\text{Cs}}^{K/\Phi} = (x_{\text{вал}}/x_0) \cdot (K_{\text{Cs}}^{K/\Phi})'_{\text{экс}}$$

где $(K_{\text{Cs}}^{K/\Phi})'_{\text{экс}}$ - предельное значение коэффициента распределения цезия между кристаллической фазой и флюидом в области макроконцентраций по результатам эксперимента. По данным рис. 6.3 эта величина составляет примерно 10^{-2} и $1,3 \cdot 10^{-2}$ для альбита и ортоклаза соответственно.

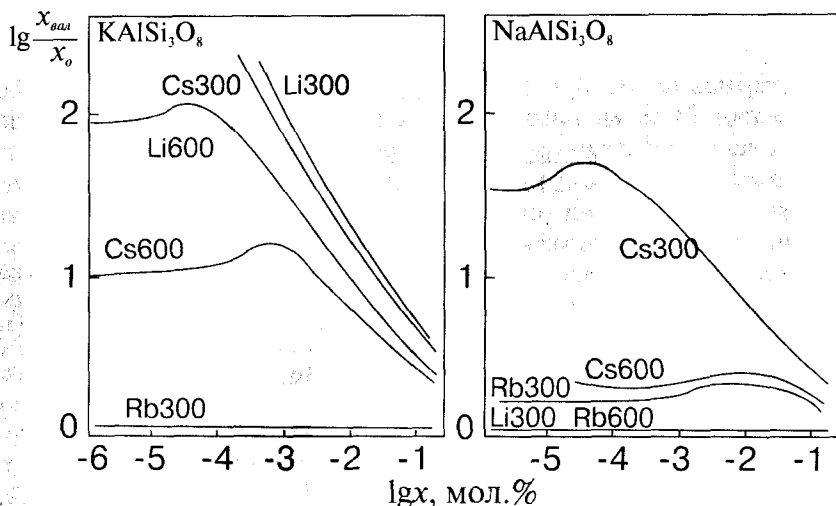


Рис. 6.4. Концентрирование редких щелочей блочными кристаллами ортоклаза и альбита при температурах 300 и 600°C по данным численных расчетов в модели симметричной границы наклона. $L=10$ нм; $D=40$ нм

Более широкий набор примесных элементов в щелочных полевых шпатах (ЩПШ) рассмотрен на рис. 6.4. Все обсуждаемые расчеты выполнены для наиболее устойчивых в ЩПШ полных дислокаций с вектором Бюргерса, равным параметру c элементарной ячейки, и принадлежащих к системе скольжения (010)[001] (Heggie, Zheng, 1987). Структурные и другие необходимые данные взяты из работ (Брегг, Кларингбулл, 1967; Францевич и др., 1982; Lagache, Sabatier, 1973; Muller, 1988; Vambauer, 1988). Мольный объем цезиевого полевого шпата оценен в $121,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ на основании хорошо выдерживающейся линейной корреляции между ионными радиусами Li, Na, K и Rb для к.ч.=9 и мольными объемами соответ-

ствующих полевошпатовых фаз. Для оценки параметров взаимодействия использовали данные (Lagache, Sabatier, 1973); в случае Cs в этой статье приведены величины избыточных химических потенциалов, когда Cs присутствует в твердом растворе в виде следов. При $x \rightarrow 0$ $Q \rightarrow \mu^{\text{ex}}$, поэтому полученные оценки (44 кДж/моль и 24 кДж/моль для (Cs, Na)AlSi₃O₈ и (Cs, K)AlSi₃O₈ соответственно) должны рассматриваться как минимальные. Для оценки параметров взаимодействия в системах с литием была построена зависимость между параметром взаимодействия и разницей мольных объемов компонентов различных бинарных систем ШПШ. Эта зависимость оказалась близка к линейной, что позволило оценить Q в интересующих нас системах методом интерполяции (11 кДж/моль для (Li, Na)AlSi₃O₈ и 31,5 кДж/моль для (Li, K)AlSi₃O₈).

Представленные на рис. 6.4 данные обосновывают возможность сильного концентрирования дислокационными дефектами щелочных полевых шпатов примесей таких редких элементов, как литий и цезий. Эффект обогащения примесями блочных кристаллов лучше проявлен для ортоклаза, чем для альбита. Это едва ли можно связать с каким-либо единственным фактором, хотя напрашивается вывод о роли такого фактора как "жесткость" ортоклаза, т.е. более высокие значения у него модулей сжатия и сдвига. В случае Cs скажется и более низкая величина параметра взаимодействия в ортоклазе по сравнению с альбитом.

В плане практических следствий и корреляции с геохимическими наблюдениями полученных результатов заметим следующее. Так называемые легкоподвижные (т.е. выщелачиваемые слабыми растворителями) формы щелочных элементов в гранитах максимально проявлены именно для лития. По степени выщелачиваемости микропримеси образуют ряд $\text{Li} > \text{Cs} > \text{Rb}$; из полевого шпата выщелачивается до 10% Li и лишь 3% Rb (Могаровский и др., 1989). В совокупности с представленными выше данными теоретического анализа это подтверждает возможность нахождения определенной части Li в калишпатах гранитных пород в состоянии внутренней адсорбции, приуроченности лития к структурным несовершенствам, содержащим дислокации (малоугловым границам блоков и субзерен, сеткам дислокаций несоответствия в структурах распада и др.). Интересно в этой связи напомнить, что более 20% Ni, Zn, Cu, Ag, Mo и Sn извлекается из микроклина и олигоклаза слабыми растворителями (Панов и др., 1983), до 40% Zn, Th, Co, REE и Sc легко извлекаются из Варисских гранитов, представляя в них свои индивидуальные фазы (Zeibig, Muller, 1989). Не исключено, что некоторые из этих элементов были связаны с дислокацион-

ными дефектами и затем "сброшены" в виде собственных фаз в результате отжига дислокаций, изменений в дислокационной структуре, заживления дефектов и других подобных процессов.

Полученные результаты дают серьезные основания полагать, что использование микроэлементов-индикаторов для идентификации геохимических процессов и установления их механизмов должно осуществляться с учетом особенностей реальной структуры минеральных кристаллов. Относительно низкотемпературные метасоматические и гидротермальные процессы, сопровождавшиеся привнесом редких элементов, должны отражаться в явлении концентрирования микропримесей в кристаллах с дислокационными дефектами. Так, очень резко различаются по уровню концентрации редких и рудных микроэлементов (Li, Rb, F, Sn, Nb) калишпаты с низкой и высокой триклинностью, характерные соответственно для рудоносных и безрудных гранитов (Badejoko, 1986, 1984). В главе 7 будет показано, что в связи с осуществлением в КПШ вынужденных равновесий переход в триклинную фазу требует внешнего воздействия в виде деформации, вызывающей появление дислокационных дефектов, либо реакции с активным постмагматическим флюидом, способным вызывать перекристаллизацию (и, соответственно, появление ростовых дислокаций или открытия доступа примесям к уже существующим дислокационным скоплениям). Следует поэтому полагать, что содержания Li и Cs в ЩПШ совместно с характеристиками структуры минералов могут быть использованы для диагностики процессов воздействия на породы активного постмагматического флюида. Поскольку именно с проработанными таким флюидом гранитами может быть связано орудование, критерии их диагностики имеют немаловажное поисковое значение. Дислокационный механизм концентрирования микропримесей должен играть существенную роль в области параметров гидротермального процесса ($100 < T < 500^\circ\text{C}$; $10 < P < 200\text{МПа}$, Наумов, Наумов, 1980). Возможность проявления исследуемого эффекта в процессе эволюции конкретных геохимических систем зависит не только от характеристик дислокационной структуры кристаллов, но также от температуры и от длительности процессов перераспределения примеси между кристаллом и сосуществующими с ним фазами. Отношение $x_{\text{вал}}/x_0$ будет (при прочих равных условиях) тем выше, чем меньше температура и больше длительность контакта кристалла с источником изоморфной примеси.

Полученные в расчетах данные говорят о возможности "улавливания" полевошпатовыми породами таких долгоживущих и экологически опасных продуктов деления ^{235}U , какими являются

изотопы $^{135,137}\text{Cs}$. Рассматривая эту проблему в более широком плане, можно предложить способ связывания радионуклидов путем включения в состав "синтетической породы", используемой при захоронении радиоактивных веществ, определенных минералов (или обогащенных ими естественных пород), пластически деформированных с целью введения дислокационных дефектов и в достаточной степени измельченных, чтобы эти дефекты были доступны для взаимодействия с примесями (Таусон, Акимов, 1992в).

Нельзя не отметить и тот факт, что скачок коэффициента распределения на уровне концентраций микропримеси $10^{-3} - 10^{-4}$ мол% может быть эффективным препятствием для дальнейшего понижения ее содержаний. В этой связи не выглядит случайным совпадением, что кларки большинства элементов редко бывают ниже $10^{-4} - 10^{-5}\%$ (за исключением ряда благородных металлов, инертных газов и тяжелых элементов с нестабильными ядрами). Хотя это несомненно не является следствием только рассмотренного здесь эффекта концентрирования микропримесей кристаллами с дефектной структурой, но геохимикам следует учитывать наличие дополнительных к известным им факторам геохимического рассеяния элементов, связанных с особенностями реальной структуры минеральных кристаллов. Смотри также обсуждение возможной природы логнормального распределения редких элементов в конце главы 4.

6.3. Концентрирование микропримеси зонами диффузии макрокомпонентов

Другой характерный для природных кристаллов тип дислокационной структуры обусловлен наличием в минеральных индивидах концентрационных профилей макрокомпонентов. Подобная химическая зональность может быть следствием как ростовых процессов, так и незавершенности выравнивания локальных концентраций макрокомпонентов в объеме контактирующих минеральных кристаллов, вступающих в обменную реакцию. В химически неоднородном кристалле из-за различий атомных объемов макрокомпонентов возникают упругие напряжения, которые, как правило, релаксируют при возникновении дислокаций, закономерно распределяющихся в объеме диффузионной зоны (Гегузин, 1979; Любов, 1981).

Рассмотрим случай, когда значения концентрации макрокомпонентов зависят только от одной декартовой координаты X (фронт диффузии совпадает с плоскостью YZ), а локальная концентрация

этих компонентов существенно влияет на величину параметра решетки твердого раствора $a_Z(a_Z/Z)$ (см. рис. 6.5). Тогда локальная плотность дислокаций (количество дислокаций, пересекающих малую единичную площадку в плоскости XZ при заданном значении координаты этой площадки X) определяется формулой (Любов, 1981):

$$\rho = \frac{\omega_m}{b_z} \frac{\partial x_m}{\partial X} \quad (6-12)$$

Здесь b_Z - величина краевой компоненты вектора Бюргерса в направлении Z;

$$\omega_m = (1/a_Z)(\partial a_Z/\partial x_m),$$

где x_m - концентрация макрокомпонента в точке с координатой X.

Если градиент химического состава в первом приближении постоянен в пределах рассматриваемой зоны, для решения задачи можно использовать следующий простой прием. Сосредоточим все дислокации несоответствия в объеме диффузионной зоны на плоскости таким образом, чтобы они полностью компенсировали несоответствие параметров решеток фаз на границах диффузионной зоны (рис. 6.5). Общее число дислокаций (N), пересекающих прямоугольное сечение диффузионной зоны плоскостью XZ (с линейными размерами A и $(X_2 - X_1)$, см. рис. 6.5), и среднее расстояние между дислокациями (L) при линейной зависимости a_Z от X составляют:

$$N = \frac{A\omega_m}{b_z} \int_{X_1}^{X_2} \left(\frac{\partial x_m}{\partial X}\right) dX = \frac{A\omega_m}{b_z} (x_m'' - x_m'); \quad (6-13)$$

$$L = \sqrt{\frac{4BA(X_2 - X_1)}{\pi N}} = \sqrt{\frac{4Bb_z(X_2 - X_1)}{\pi\omega_m \cdot |x_m'' - x_m'|}} \quad (6-14)$$

При выводе уравнения (6-14) учитывалось, что каждая дислокационная линия является осью цилиндрической области с деформи-

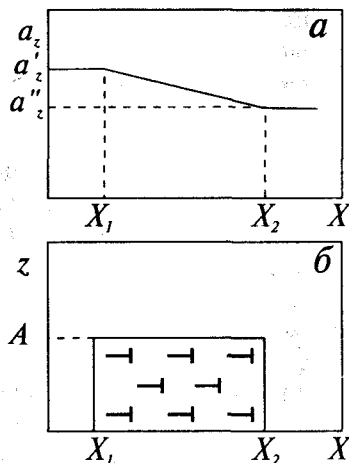


Рис. 6.5. Схематическое изображение дислокационной структуры зоны диффузии макрокомпонента; зависимость параметра ячейки в направлении Z от координаты X(a) и соответствующее распределение выходов дислокаций в сечении диффузионной зоны плоскостью XZ(б). a'_z , a''_z - параметры элементарной ячейки в направлении Z в однородных областях α' и α'' смешанного кристалла

рованной кристаллической решеткой. Коэффициент B в (6-14) - это отношение площади, занимаемой сечениями цилиндров плоскостью XZ , ко всей площади сечения диффузионной зоны, т.е. имеет смысл плотности упаковки проекций цилиндров на плоскости XZ . Упругое поле внутри каждого цилиндра описывается тензором напряжений с ненулевыми компонентами (Хирт, Лоте, 1972):

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= -\frac{Gb_z \sin \theta}{2\pi(1-\nu)r}; \\ \sigma_{r\theta} &= \frac{Gb_z \cos \theta}{2\pi(1-\nu)r}; \quad \sigma_{zz} = -\frac{Gb_z \sin \theta}{\pi(1-\nu)r}. \end{aligned} \quad (6-15)$$

Численные расчеты по приведенным выше формулам позволяют получить локальные концентрации микропримеси в зоне диффузии макрокомпонентов; численно интегрируя по r и θ , вычисляем валовую концентрацию микрокомпонента в насыщенной дислокациями диффузионной зоне основных компонентов.

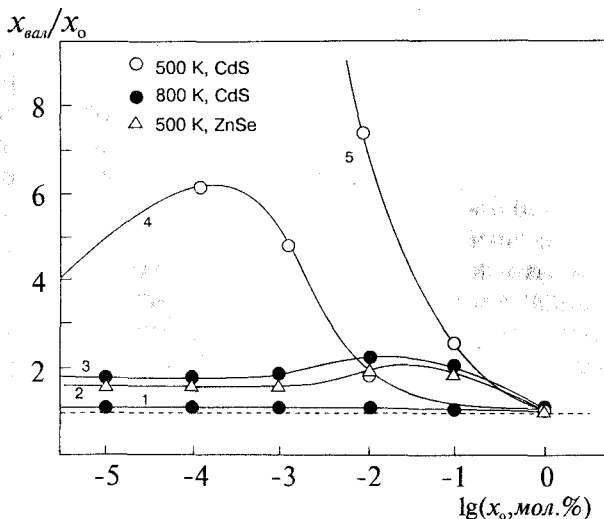


Рис. 6.6. Концентрирование микропримесей CdS и ZnSe зонами диффузии тонкозонального сфалерита ($Zn_{0,9}Fe_{0,1}S$) при различных концентрациях FeS и расстояниях между дислокациями (L): 1,4 -3,3 мол.% FeS·мкм⁻¹ (L=207 нм); 2,3,5 -33 мол.% FeS·мкм⁻¹ (L=70 нм)

Эффект концентрирования микропримесей зонами диффузии макрокомпонентов показан на рис. 6.6 на примере примесей CdS и ZnSe в химически неоднородных зонах смешанных кристаллов сфалерита ($Zn_{0,9}Fe_{0,1}S$). Расчет выполнен, в частности, для реаль-

ного значения градиента концентрации FeS 3,3 мол% на 1 мкм, наблюдавшегося при микронзондовом исследовании М.Т.Эйноуди (Einaudi, 1970) природного тонкозонального сфалерита из месторождения Серро де Паско в Перу (1 и 4 на рис. 6.6). Как и в предыдущем случае (дислокационная стенка), эффект концентрирования значительно сильнее проявляется в более низкотемпературных условиях (ср. данные для 500 и 800 К для CdS). В целом же следует отметить, что только очень высокие градиенты концентраций макрокомпонентов в зоне диффузии (соответственно, малые расстояния между дислокациями) способны вызвать заметное обогащение этой зоны атомами микропримеси.

Полученные в настоящей главе результаты имеют прямое отношение к одному из основных законов геохимии - закону Вернадского о всеобщем рассеянии химических элементов, согласно которому "...земное вещество ... проникнуто всегда огромным количеством атомов, не подчиняющихся тем молекулярным группировкам, какие мы для них можем различить" (Вернадский, 1954, с. 522).

Однако, для совершенных в структурном отношении минеральных кристаллов нет принципиальных причин, исключающих возможность любых, как угодно низких концентраций примесей. В случае реальных природных кристаллов, содержащих описанные выше, а также другие типы дефектов, ситуация меняется, поскольку "скачок" коэффициента распределения на уровне концентраций микропримеси 10^{-3} - 10^{-4} мол% (см. выше) может быть эффективным препятствием для дальнейшего понижения ее содержаний.

Считается, что переход элемента из рассеянного состояния в состояние концентрирования во всех случаях связан с затратой внешней энергии (Соловов, 1988). Но мы видели, что концентрирование может быть связано с реализацией упругой или других видов энергии дефектов при их взаимодействии с примесями. Таким образом, закон Вернадского в его современном понимании необходимо уточнить в том отношении, что, во-первых, реальная структура минералов является дополнительным кристаллохимическим фактором рассеяния элементов и, во-вторых, первоначальное концентрирование может не требовать подвода энергии извне, но предполагает наличие достаточного по емкости источника элемента, в котором он находится в состоянии рассеяния.

Эффекты "улавливания", вызванные не только дислокационными, но и дефектами других типов, например точечными (см. гл. 4), могут иметь отношение и к так называемому фундаментальному закону геохимии, согласно которому "концентрации элементов логнормально распределены в отдельных изверженных горных поро-

дах" (Ahrens, 1954; рис.4.20). Данный закон был выведен именно для микроэлементов, и считалось, что он применим только к малым примесям (Aubrey, 1956). Закон неоднократно критиковали с различных позиций (Aubrey, 1956; Miller, Goldberg, 1955; Shaw, 1961 и др.), но вместе с тем, появлялись и новые свидетельства его справедливости. Особенно важно, что он был подтвержден и в отношении отдельных минералов на примере большого числа примесных элементов в апатите, сфене, пироксенах, перовскитах, биотите, калиевых полевых шпатах (Родионов, 1964). В последнем случае особо отметим хорошо выраженный логнормальный характер распределения редких щелочей. Для объяснения логнормального характера частотного распределения микрокомпонентов выдвигались разные гипотезы, предполагавшие влияние различных факторов. Не вдаваясь в подробный анализ этих гипотез, заметим, что ни одна из них не предусматривает эффекта "улавливания". Между тем, из вышеизложенного ясно, что именно этот эффект может быть ответственен за поведение функции распределения в области малых концентраций примеси. Вследствие "скачка" коэффициента распределения в этой области кривая частотного распределения должна быть ограничена со стороны малых концентраций, что неизбежно приведет к скошенному распределению, где частота встречаемости более высоких концентраций превосходит частоту встречаемости более низких. Подобное "положительно скошенное" распределение микрокомпонентов чаще всего и наблюдается в реальных случаях, причем это не только логнормальное, но и биномиальное, и Пуассоновское распределения, для которых мода меньше среднего (Shaw, 1961). Нетрудно показать, что такие ситуации могут возникать в случае, например, действия эффекта концентрирования микроэлементов дислокационными дефектами даже при нормальном распределении концентраций микрокомпонента в пространстве минералообразования и размеров блоков в растущих кристаллах. Причина в том, что даже небольшое количество блоков малого размера может обеспечить, при благоприятных условиях, высокие валовые концентрации микроэлемента в кристалле, во много раз превосходящие значения, соответствующие среднему размеру блоков.

Хотя количественная сторона вопроса о вкладе эффектов концентрирования микропримесей дефектами в наблюдаемые статистические закономерности геохимического распределения требует специального рассмотрения, проведенный выше анализ определенно показывает: повышенные концентрации малых элементов в отдельных случаях нужно рассматривать в связи с особенностями

реальной кристаллической структуры минералов, а не только как следствие выполнения закона действующих масс и вытекающих из него простых соотношений. Этот вывод важен в генетическом отношении, поскольку из него следует, что обогащение минерала тем или иным микроэлементом не обязательно означает увеличение его концентрации в кристаллообразующей среде. Довольно распространенной может оказаться и ситуация, когда пропорциональность концентраций сохраняется, но по причине проявления кажущегося фазового соответствия коэффициент межфазового распределения отличается от "идеального" значения. Такое положение трудно различить в эксперименте и почти невозможно - при изучении природных объектов, если не анализировать дефектную структуру кристаллов. Учет дефектов может существенно повлиять на интерпретацию данных о распределении микроэлементов. Так, неоднородности микроскопического масштаба в распределении примесных элементов в минералах трактуются как следствие неравновесности процессов их кристаллизации (Shimizu, 1988; Jolliff et al., 1989); при этом обычно упускается из виду, что данная неоднородность может быть эпигенетической, возникшей, например, при посткристаллизационной деформации минералов, вызвавшей образование дислокаций и их устойчивых ансамблей и соответствующее перераспределение микрокомпонентов. Каждый случай подобной неоднородности должен быть проанализирован с позиций теории, изложенной в настоящей главе, прежде чем та или иная интерпретация данного явления станет возможной.

Структурные несовершенства кристаллов - границы и субграницы зерен и блоков - могут широко использоваться для получения информации о составе кристаллизационной среды, точнее - о присутствовавших в ней несовместимых элементах, которые не могли зафиксироваться в объеме "идеальных" кристаллов (гл. 1, табл. 1.1). Довольно сложен вопрос о том, являются ли зафиксированные примеси синкристаллизационными (гл. 1) или они поглощались минералами из постмагматических растворов. Стратегия решения этой проблемы должна строиться исходя из того, что микропримеси, "улавливаемые" за счет их взаимодействия с точечными дефектами кристаллической структуры, особенно изовалентные, т.е. не привносящие с собой вакансий при вхождении в кристалл, должны накапливаться в ранних, высокотемпературных фазах, тогда как микропримеси, "улавливаемые" по дислокационному механизму - в более поздних фазах или при низкотемпературных процессах.

6.4. Особенности геотермометрии при использовании реальных кристаллов: ограничения, налагаемые взаимодействием дефектов (на примере сфалерит-галенитового геотермометра)

Благоприятная для проявления эффекта концентрирования примеси обстановка возникает в системах с сильным фракционированием компонента при межфазовом распределении. Минерал, в котором концентрация примесного элемента более высока, будет выступать как его источник достаточно большой емкости по отношению к сосуществующему с ним минералу с более низким содержанием данной примеси. При наличии эффекта улавливания на уровне микроконцентраций это приведет к нарушению истинного фазового соответствия минералов и закономерностей распределения, вытекающих из традиционных представлений кристаллохимии (см. гл. 3). Поскольку в достаточно широком интервале концентраций микропримеси коэффициент двойного распределения сохраняет постоянство (рис. 6.2), то

$$K_{реал} = \frac{x'_{вал}}{x''_{вал}} = \frac{1}{K''_{дв}} \frac{x'_0}{x''_0} = const \cdot K_{ид}, \quad (6-16)$$

и в минеральной системе будет наблюдаться фазовое соответствие, но константа распределения для реальных кристаллов будет отличаться от "идеального" значения. Вполне аналогичная ситуация возникнет и в случае, если микроэлемент распределяется между сосуществующими минералами, один из которых содержит достаточно много тепловых вакансий, а другой почти не имеет подобных дефектов; тогда вполне может наблюдаться величина $K_{реал}$, не согласующаяся с константой $K_{ид}$ реакции обмена данной изоморфной примесью между фазами, представленными строго стехиометричными кристаллами. Очевидно, температурная зависимость $K_{реал}$ в общем случае будет иной, чем $K_{ид}$, как и зависимость от давления. В то же время фазовое соответствие сосуществующих минералов может сохраняться, если изменения факторов, управляющих концентрацией вакансий и их взаимодействием с примесью, носят закономерный характер (Гаусон, 19896).

Таким образом, эффекты концентрирования микропримесей в минеральных кристаллах с дефектной структурой могут приводить к кажущемуся фазовому соответствию в системах, содержащих реальные кристаллы, что серьезно ограничивает возможности использования геотермометров, основывающихся на межфазовом распределении малых элементов. Ниже рассматривается ряд экспериментальных данных, подтверждающих, в целом, это положение

на примере довольно популярного в рудной геохимии сфалерит-галенитового геотермометра.

6.4.1. Распределение кадмия между сфалеритом и галенитом: низкотемпературная аномалия

П.М.Бетке и П.Б.Бартон (Bethke, Barton, 1971) установили температурную зависимость коэффициента распределения CdS между сфалеритом и галенитом в интервале 600-890°C в экспериментах по отжигу тонких механических смесей исходных веществ в эвакуированных кварцевых ампулах. В области более низких температур ход этой зависимости уточнили В.Ф.Гелетий и др. (1979) в серии экспериментов по гидротермальному синтезу PbS и ZnS с добавками CdS. На основании полученных данных был сделан вывод о линейном изменении логарифма коэффициента распределения с обратной температурой, несмотря на явное отклонение от прямой линии точки, отвечающей 350°C. На рис. 6.7 суммированы результаты двух указанных выше работ и проведена прямая, предложенная В.Ф.Гелетием и др. (1979) для описания всей совокупности имеющихся экспериментальных данных. Она неплохо согласуется с зависимостью

$$\ln K_{\text{CdS}}^{\text{Sp/Gn}} \approx 3680/T - 2,18, \quad (6-17)$$

рассчитанной из данных по фазовым границам в крайних системах (Таусон, 1990) с использованием коэффициентов активности из работы В.Ф.Гелетия (1980). Подробности такого расчета даются в статье В.Л.Таусона и др. (1986) на примере распределения сульфида ртути между этими же фазами.

Попытка уточнить ход зависимости при более низких температурах привела к неожиданным результатам (пунктирная линия на рис. 6.7). В табл. 6.1 представлены данные гидротермальных опытов по совместной кристаллизации PbS и ZnS в присутствии CdS (в шихте) или CdCl₂ (в растворе), проведенных с использованием 9,9 либо 20%-ного хлорида аммония в качестве раствор-минерализатора. Опыт при 300°C выполнен В.Ф.Гелетием, при 250°C - В.Л.Таусоном.

Коэффициенты распределения CdS между сфалеритом и галенитом оказываются намного ниже, чем следовало бы ожидать на основании как расчетных, так и более высокотемпературных экспериментальных данных (рис. 6.7). Причину отклонения едва ли стоит объяснять проблематичностью достижения равновесия (Гелетий и др., 1979), поскольку воспроизводимость результатов не

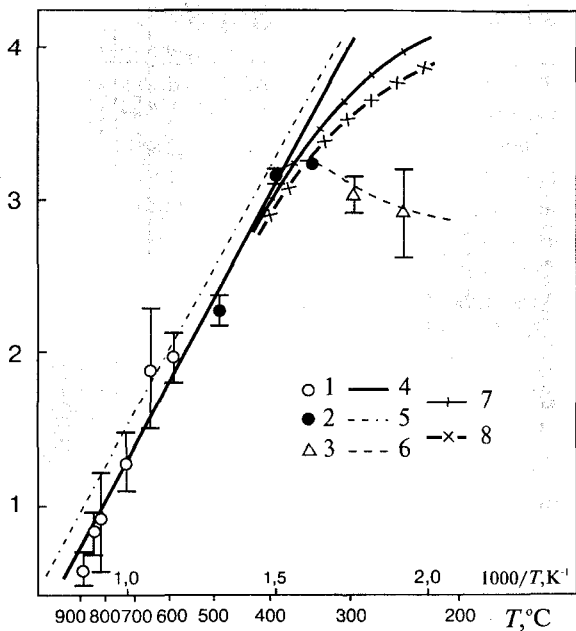
$$\ln K_{\text{CdS}}^{\text{Sp/Gn}}$$


Рис. 6.7. Температурная зависимость коэффициента распределения кадмия между сфалеритом и галенитом при давлении 100 МПа. Коэффициент выражен через мол. % CdS. 1 - данные (Bethke, Barton, 1971), приведенные к 100 Мпа; 2 - данные В.Ф.Гелетия и др. (1979); 3 - настоящая работа; 4 - линия, аппроксимирующая экспериментальные данные в интервале 900-400°С (Гелетий и др., 1979); 5 - зависимость, вычисленная из данных по фазовым равновесиям в системах PbS-CdS и ZnS (по 6-17); 6 - ход зависимости в области низких температур по экспериментальным данным; 7, 8 - ход зависимости при появлении эффектов концентрирования Cd блочными кристаллами галенита: 7 - размер блоков $D=200$ нм, расстояние между дислокациями в стенке $L=50$ нм; 8 - $D=100$ нм, $L=50$ нм

хуже, чем при более высоких температурах. В связи с этим нами предпринята попытка связать наблюдаемую низкотемпературную аномалию распределения CdS с такими изменениями в фазовом соответствии реальных кристаллов, которые происходят вследствие взаимодействия точечных дефектов (атомов примеси) с другими типами дефектов кристаллических структур совместно образующихся минералов.

Таблица 6.1. Результаты опытов в системе ZnS-PbS-CdS при P=100 МПа

№ оп	Состав исходной шихты, мол. %			Состав р-ра	Время опыта, сут.	Т, °С	Содержание примесного компонента в полученных фазах					$\ln K_{CdS}^{Sp/Gn}$
	ZnS	PbS	CdS				Галенит			Сфалерит		
							$Cd_{вал}$ мас. %	$Cd_{изом}$ мас. %	CdS мол. %	Cd мас. %	CdS мол. %	
1	47,5	50,0	2,5	9,9% NH ₄ Cl	33	300	0,111	0,08	0,17	4,3	3,8	3,11
2	45	50	5	"-	33	300	0,245	0,21	0,446	8,9	8,0	2,89
3	44,5	55,5	-	9,9% NH ₄ Cl+ 0,45% CdCl ₂	33	300	0,20	0,17	0,361	9,4	8,5	3,16
4	42,5	50,0	7,5	9,9% NH ₄ Cl	33	300	0,31	0,27	0,573	13,8	12,7	3,10
3,06±0,11												
5	69,9	30,0	0,1	20% NH ₄ Cl	50	250	0,0046	0,0044	0,0094	0,145	0,126	2,60
6	69,9	29,9	0,2	"-	50	250	0,0058	0,0055	0,0117	0,205	0,178	2,72
7	69,7	29,8	0,5	"-	50	250	0,0098	0,0096	0,0204	0,61	0,53	3,26
8	68,6	29,4	2,0	"-	50	250	0,0555	0,0544	0,116	3,16	2,77	3,17
2,94±0,30												

Для определения характеристик реальной структуры кристаллов галенита применяли анализ формы рентгеновских дифракционных линий порошковых образцов (Таусон и др., 1981). Съемку образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 в $\text{FeK}\alpha, \beta$ и $\text{CuK}\alpha$ -излучении (в последнем случае применяли Ni-фильтр).

При анализе тонкой структуры использовали отражения от семейства плоскостей (hhh) - (111) и (222). Эталон для учета инструментального уширения был выбран из экспериментальной серии; им стал образец с наиболее совершенной структурой. По причине ограниченности числа проб выбор эталона в какой-то мере произволен, и полученные данные едва ли имеют высокую надежность. Кристаллы галенита для изучения тонкой структуры получены при исследовании методом гидротермального синтеза распределения кадмия в системе PbS-ZnS-CdS в интервале $250-500^\circ\text{C}$ и градиентов температуры $0,3-0,7$ град/см (по внешней стенке автоклава) в растворах NH_4Cl с концентрациями 9,9 и 20 мас.%. Кристаллы содержали от $9 \cdot 10^{-3}$ до 0,8 мол.% CdS .

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и среднеквадратичные микродеформации ($\sqrt{\langle \varepsilon \rangle^2}$) исследованных кристаллов рассчитывали методом гармонического анализа формы рентгеновских линий (Таусон и др., 1981). Переход к характеристике дислокационных ансамблей - плотности дислокаций - осуществлялся с помощью моделей реального кристалла, разработанных М.А.Кривоглазом (1967). Определенных закономерностей в поведении характеристик субмикроскопической структуры в зависимости от температуры или концентрации растворителя не устанавливается. Размеры ОКР изменяются от 180 до 300 нм, составляя в среднем около 200 нм, величина среднеквадратичных относительных микродеформаций варьирует в пределах $2-7 \cdot 10^{-4}$, плотность дислокаций (при хаотическом распределении) - от 5 до $10 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. При попытке расчета расстояния между дислокациями в хаотической модели (Кривоглаз, 1967) получаются значения, превосходящие размеры ОКР или блоков в кристалле (D). Это говорит о том, что модель хаотического распределения неприменима в данном случае. Есть основания полагать, что дислокации в галените, в основном, формируют малоугловые границы блоков (Bueger, 1932; Бонев, 1980; Широбоква, Шерстобитова, 1986, см. табл. 1.1). Полученные характеристики можно использовать как ориентировочные в расчетах концентрирования примеси Cd блочными кристаллами галенита в модели симметричной границы наклона и соответствующего изменения коэффициента распределения. Действитель-

но, сфалерит может заметно обогащаться Cd только при очень высоких плотностях дислокаций, так как вектор Бюргерса частичных дислокаций в сфалерите мал по величине. Галенит же способен более сильно концентрировать этот элемент по дислокационному механизму при температурах ниже 400°C. Итогом будет уменьшение коэффициента распределения, которое и отмечалось в эксперименте (табл. 6.1, рис. 6.7). Расчет выполнен для $D = 100$ и 200 нм при расстоянии между дислокациями 50 нм, что примерно соответствует полученным данным о характеристиках тонкой структуры кристаллов. Результаты показаны на рис. 6.7. Они подтверждают возможность заметного понижения величины коэффициента распределения при температурах меньше 350°C, хотя и заметно более слабо, чем обнаруживается в эксперименте. Не вполне ясно, почему эффект сохраняется в области относительно высоких концентраций CdS в галените - 0,4-0,5 мол.% (табл.6.1). Не исключено, что методика расчета $x_{\text{вал}}$ (см. разд. 6.2) содержит излишне жесткие ограничения на возможные составы фаз в искаженном кристалле. Но скорее всего, реальная дислокационная структура неадекватна используемой модели. Как бы там ни было (и поскольку речь идет о вполне типичных характеристиках реальной структуры гидротермального галенита), следует с большой осторожностью относиться к показаниям кадмиевого сфалерит-галенитового геотермометра в области низких температур (<400°C). Природа низкотемпературной аномалии коэффициента распределения нуждается в более детальном исследовании, так как рассмотренный выше эффект может быть не единственной ее причиной.

6.4.2. Распределение ртути между сфалеритом и галенитом: кажущееся фазовое соответствие

Поверхность минералов, которая может рассматриваться в рамках дислокационных представлений как предельный случай релаксации межфазной границы путем образования дислокаций несоответствия, является важным, но еще редко учитываемым в геохимических и экспериментальных работах участником взаимодействий структурных несовершенств (см. гл. 1). При изучении распределения ртути между сфалеритом и галенитом мы столкнулись с драматическим влиянием поверхности на фазовое соответствие в этой системе. Данный пример раскрывает еще один источник ошибок, которые могут возникать при интерпретации межфазного распределения микроэлементов в системах с реальными кристаллами.

Материалом для исследования послужили ртутьсодержащие галенит-сфалеритовые ассоциации, полученные методом гидротермального синтеза с градиентом температуры ($0,3-0,6$ град·см⁻¹ по внешней стенке автоклава) при температурах $300-450^{\circ}\text{C}$ и давлениях $50-150$ МПа (Таусон и др., 1989б). Применяли реакционные контейнеры из титановых сплавов; в некоторых опытах с раствором NH_4Cl использовали толстостенные кварцевые ампулы. Ртуть добавляли к шихте $\text{PbS}+\text{ZnS}$ в формах $\beta\text{-HgS}$, $\alpha\text{-HgS}$, реже $(\text{Zn,Hg})\text{S}$ и $(\text{Pb,Hg})\text{S}$. При сильном фракционировании микрокомпонента, как в случае распределения Hg или Cd между сфалеритом и галенитом, затруднен контроль равновесия по данным изотермических опытов, поскольку невозможно количественно разделить мелкокристаллические фазы, образующиеся при перекристаллизации шихты *in situ*. Для того, чтобы обосновать достижение равновесного распределения в термоградиентных опытах, мы, кроме обычно употребляемых критериев воспроизводимости данных и их независимости от времени эксперимента и формы введения компонента (HgS) в систему, осуществляли контроль равновесия путем постановки опытов с различными скоростями кристаллизации. Независимость результата от скорости массопереноса является важным признаком, указывающим на близость к термодинамическому равновесию в стационарных условиях гидротермального синтеза кристаллов фаз. Варьирование скорости кристаллизации достигалось применением разных растворов-минерализаторов: 10%-ного NH_4Cl и раствора состава $12\%\text{NaCl} + 8\%\text{KCl}$. Скорости транспорта сульфидного вещества при этом различались примерно на порядок и составляли соответственно: 4 и 0,4 при 300° , 7 и 0,7 при 400° , 12 и $1,7$ мг·ч⁻¹ при 450°C .

При исследовании продуктов экспериментов применялись атомно-абсорбционная спектрометрия в пламенном и электротермическом вариантах (определение термоформ Hg, Таусон и др., 1989а,б), рентгеноспектральный микроанализ (микроронд JСХА-733), сканирующая электронная микроскопия (прибор ISI-60А), рентгенометрическое определение состава при высоких содержаниях Hg в сфалерите (дифрактометр ДРОН-3). Для анализа монофракции тщательно отбирались под биноклем, крупные кристаллы при этом раскалывали на блоки размером $0,1-0,2$ мм, чтобы исключить зерна с невыходящими на поверхность включениями сфалерита.

Первичный экспериментальный материал приведен в работе В.Л.Таусона и др.(1989а), и мы не будем его здесь воспроизводить. Сфалерит и галенит в разных пропорциях образовались во всех

опытах. Галенит образовывал кубические и кубооктаэдрические кристаллы, причем установлена четкая тенденция относительного увеличения роли граней {111} в их габитусе с ростом содержания Hg. Жидкая ртуть появилась в нескольких опытах при 400°C, но в очень небольших количествах.

Аналитические исследования полученных кристаллов дали следующие результаты (Таусон и др., 1989а). Галенит всегда содержит сорбционную (Hg^S) и изоморфную (Hg^i) формы ртути, которые резко отличаются друг от друга по температуре и кинетике выхода из кристаллов, причем их отношение варьирует в широких пределах. Если при 300°C массовая доля Hg^S во всей изученной области валовых концентраций ртути в галените изменяется от 0,06 до 0,17, то при 400°C она варьирует в значительно более широком интервале 0,14-0,81, а при 450°C составляет 0,57-0,81. Очевидна тенденция резкого повышения доли Hg^S в интервале 300-400°C и значительная дисперсия этой величины при 400°C. Последнее тем более удивительно, что условия опытов весьма близки. По-видимому, на отношение концентраций Hg^S и Hg^i влияет такой трудноконтролируемый фактор, как качество подготовки (пассивации) поверхности титановых реакционных сосудов (вкладышей). Это подтвердили несколько контрольных опытов в кварцевых ампулах в 10%-ном NH_4Cl при 400°C и 50 МПа: отношение $Hg^S/(Hg^S + Hg^i)$ в галените устойчиво выдерживалось на уровне 0,25. Галенит содержал около $3 \cdot 10^{-3}$ мас.% Hg, условия опытов по летучести кислорода примерно соответствовали буферу $Cu-Cu_2O(lgf_{O_2} = -13,5 \text{ Па})$. В отличие от галенита, сфалерит содержит в основном только изоморфную форму ртути.

В экспериментах устанавливается два сильно отличающиеся друг от друга значения коэффициента распределения ртути между сфалеритом и галенитом при одной и той же температуре (рис. 6.8).

Первый ($K_{\text{вал}}$) получается в том случае, если берется валовое содержание ртути в галените; второй (K_i), более высокий, - когда учитывается только изоморфная составляющая. Естественно поэтому, что "диаграмма фазового соответствия" (например, изотерма 450°C распределения ртути на рис. 6.8) представлена двумя линиями, отвечающими существенно различным средним константам распределения (K). При этом величина K_i хорошо согласуется с независимой ее оценкой по уравнению, полученному путем термодинамического анализа данных по системам $PbS-HgS$ и $HgS-ZnS$ (Таусон и др., 1986). Ясно, что только K_i есть истинный коэффициент распределения примеси между двумя твердыми фазами, зависимый главным образом от температуры, что позволяет использовать его как

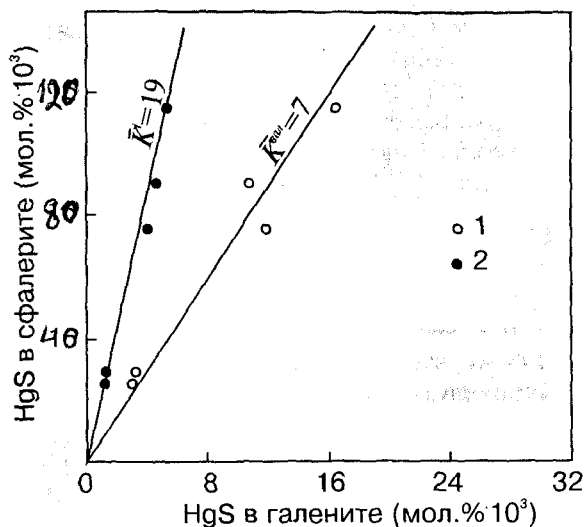


Рис. 6.8. Распределение ртути между сфалеритом и галенитом при $T=450^{\circ}\text{C}$: 1 - валовая Hg в галените; 2 - только изоморфная составляющая

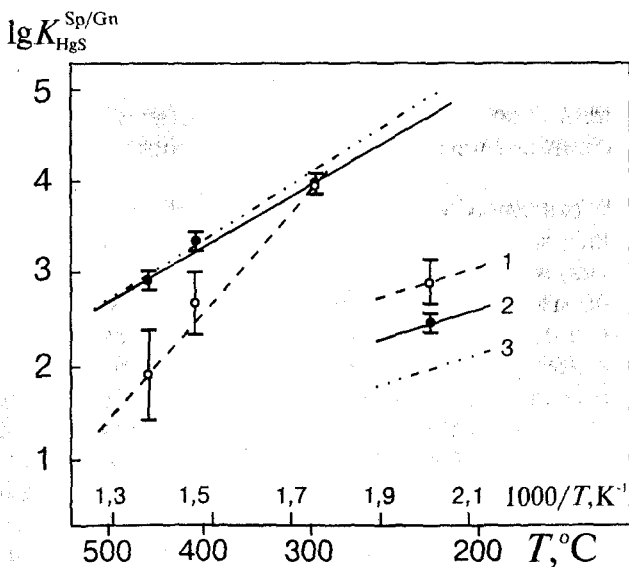


Рис. 6.9. Температурная зависимость коэффициента распределения ртути между сфалеритом и галенитом. Коэффициент выражен через отношение мол.% HgS. 1 - $K_{вал}$; 2 - K_i , эксперимент; 3 - K_i , расчет (Таусон и др., 1986)

геотермометр. Этому благоприятствуют два обстоятельства. Во-первых, K_i при постоянной температуре существенно не меняется в очень широкой области концентраций, составляющей по меньшей мере четыре порядка величины. Во-вторых, влияние на K_i общего давления пренебрежимо мало и находится в пределах экспериментальной погрешности:

$T, ^\circ\text{C}$	$P=50$ МПа	100 МПа	150 МПа
450	$20 \pm (4)$	18 ± 3	$20 \pm (4)$
400	27 ± 2	29 ± 4	-

Здесь в скобках дана средняя погрешность аналитического определения индивидуальных констант K_i , в остальных случаях - воспроизводимость.

Малое влияние давления позволяет не учитывать член $P\Delta V$ при описании температурной зависимости K_i и является, по-видимому, следствием незначительного объемного эффекта перехода $\text{HgS}_{\text{Gn}} \rightarrow \text{HgS}_{\text{Sp}}$ (Таусон и др., 1986).

При обработке данных методом наименьших квадратов с учетом статистического веса результата для каждого значения температуры получено уравнение

$$\ln K_{\text{HgS}} = 2920/T - 1.07, \quad (6-18)$$

которое очень хорошо согласуется с рассчитанной ранее зависимостью (ср. линии 2 и 3 на рис. 6.9). В уравнении (6-18) T , K и

$$K_{\text{HgS}} = x^{\text{Sp}}_{\text{HgS}} / x^{\text{Gn}}_{\text{HgS}}.$$

От рассмотренных уравнений (линии 2 и 3) резко отличается температурная зависимость валового коэффициента распределения ртути, которой отвечает более крутая линия 1 на рис. 6.9.

Таким образом, для исследуемой системы может быть определено как истинное фазовое соответствие сосуществующих минералов, описываемое уравнением (6-18) и относящееся к изоморфной составляющей ртути в галените, так и кажущееся фазовое соответствие, т.е. тенденция к закономерному сопряженному изменению составов галенита и сфалерита при изменении температуры вследствие влияния факторов, связанных с температурой иначе, чем константа соответствующей реакции обмена Hg^i между минералами. Очевидно, причина этого интересного явления заключается в наличии в галените неизоморфной формы ртути. Полученные результаты согласуются с выводом о ее сорбционной природе (Таусон, Андрулайтис, 1987; Таусон, 1989; Таусон и др., 1989а).

В отношении возможности геотермометрии по коэффициенту распределения ртути между сфалеритом и галенитом необходимо

заметить, что уравнение (6-18) в принципе позволяет определять температуру кристаллизации равновесной ассоциации этих минералов. Практически это можно осуществить путем анализа кристаллов сфалерита и галенита на ртуть после удаления из последних формы Hg^S , например, кратковременным их прогревом на воздухе при $T \sim 400^\circ\text{C}$, либо с помощью термического атомно-абсорбционного анализа (Таусон и др., 1989б). Использовать же валовые содержания ртути, как это делали ранее (Кондауров и др., 1985), нельзя даже для приблизительных оценок, поскольку по своему содержанию сорбционная ртуть может на несколько порядков величины превосходить изоморфную в природных галенитах (Таусон и др., 1989б). Расчеты показывают, что эффект концентрирования Hg^{2+} дислокационными дефектами в галените не должен иметь сколько-нибудь существенного значения по той причине, что замещение Pb на Hg в галените сопровождается очень небольшим объемным эффектом (Таусон и др., 1986). Следует, однако, признать, что низкие содержания изоморфной ртути в природных галенитах делают предлагаемый геотермометр достаточно экзотическим для большинства типов рудных месторождений (Таусон и др., 1989б).

6.4.3. Концентрирование микропримеси марганца природными кристаллами галенита и связь с геотермометрией

Для анализа возможности "улавливания" микропримеси марганца блочными кристаллами галенита в природных условиях и связанного с этим искажения показаний сфалерит-галенитового геотермометра (Bethke, Barton, 1971) мы рассмотрели подробную сводку данных по соответствующей минеральной ассоциации из свинцово-цинковых (скарновых, жильных, метасоматических), вольфрамитовых и других месторождений, представленную в работе А.Д.Генкина и др.(1980). Из 28 опубликованных в ней анализов отобрано 12, которые обнаруживали существенные различия в температурах образования сфалерит-галенитовой ассоциации, оцененных по распределению Mn и Cd соответственно. Критерием была величина $\Delta T \geq 2\sigma_{\text{Cd}} + 2\sigma_{\text{Mn}} \geq 200^\circ\text{C}$, т.е. суммарная величина 2σ для этих геотермометров. Такой критерий позволяет уменьшить влияние случайных погрешностей определения; анализируются только случаи, когда отличия статически значимы. При анализе было использовано допущение, что Cd-термометр показывает истинную температуру. В свете представленных выше эксперимен-

тальных данных (разд. 6.4.1) справедливость этого положения проблематична, однако, в любом случае эффект концентрирования должен быть гораздо сильнее выражен для Mn, чем для Cd, из-за большей величины объемного эффекта замещения и более низкого уровня содержаний в первом случае. Поэтому концентрирование марганца в отношении кадмия, в принципе, должно наблюдаться в блочных кристаллах. По величине температуры, оцененной по коэффициенту распределения Cd (T_{Cd}), был определен коэффициент распределения MnS между сфалеритом и галенитом, откуда по данным о концентрации MnS в сосуществующем сфалерите найдена "равновесная" концентрация x_0 в галените, соответствующая этой температуре. Реально наблюдавшиеся содержания MnS в галените, установленные в работе А.Д.Генкина и др.(1980) с учетом рекомендаций по учету включений сфалерита, представляют собой валовые содержания $x_{вал}$, превосходящие x_0 вследствие эффекта концентрирования. Результаты представлены на рис. 6.10, подтверждая эффект улавливания, особенно сильно проявляющийся при $x < 10^{-3}$ мол% MnS. Вместе с тем, устанавливается область значений x_0 ($> 10^{-3} - 10^{-1}$ мол%), где величина $x_{вал}/x_0$ не столь велика и приблизительно постоянна. В перерасчете на коэффициент распределения MnS между сфалеритом и галенитом (на котором, собственно, и основан данный геотермометр) в среднем для этого интервала получается $K_{реал} \sim 0,43 K_{ид}$, т.е. в системе наблюдается фазовое соответствие, но константа распределения отлична от "идеального" значения (кажущееся фазовое соответствие). Сопоставление с приводимым на рис. 6.10 расчетными кривыми концентрирования Mn кристаллами галенита с различной дефектностью, а также сходный характер поведения примеси Cd в гидротермальных экспериментах при низких температурах ($< 300^\circ\text{C}$) дают основание полагать, что такое отклонение коэффициента распределения характеризует кристаллы с вполне вероятным для гидротермального галенита уровнем дефектности. Кроме того, на рис. 6.10 видно, что кристаллы с наибольшими отклонениями $x_{вал}/x_0$ от единицы должны образовываться при низких температурах - 100-300 $^\circ\text{C}$. Что касается других, характеризующихся небольшой величиной такого отклонения, то они могли образоваться и при более высокой температуре (нижняя линия на рис. 6.10), однако, плотность дислокаций в них должна быть несколько выше, чем установленная в синтезированных нами гидротермальных кристаллах.

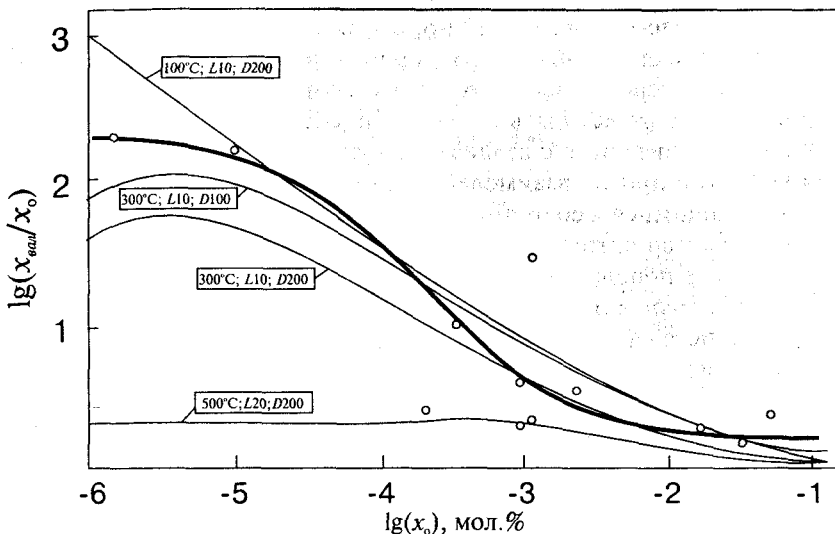


Рис. 6.10. Концентрирование микропримеси MnS блочными кристаллами галенита. Жирная линия проведена по точкам, полученным в результате пересчета составов фаз природных ассоциаций галенит+сфалерит (см. текст). Тонкие линии - результаты численных расчетов эффекта концентрирования MnS блочными кристаллами галенита для различных температур и характеристик блочной структуры (L, D - расстояние между дислокациями в стенке и размер блоков в нанометрах, соответственно)

Таким образом, полученные данные указывают на невозможность использования Cd- и Мп-геотермометров Бетке и Бартон в низкотемпературной области ($<350^\circ\text{C}$) без контроля дефектности кристаллов. Для проверки показаний этих геотермометров могут быть использованы другие, не чувствительные в дефектам зависимости, например, температурная зависимость константы распределения изоморфной ртути между сфалеритом и галенитом, особенности применения которой рассматривались в предыдущем разделе.

Подводя итог обсуждению проблемы концентрирования микроэлементов, кратко суммируем основные результаты. Путем теоретического анализа концентрирования микропримесей структурными несовершенствами минеральных кристаллов, содержащих дислокации, и численных расчетов обоснована возможность привлечения данного эффекта к объяснению особенностей микроэлементного состава, не вытекающих из традиционных кристаллохимических представлений. С учетом установленного эффекта проведено уточнение основного закона геохимии о всеобщем рассеянии

химических элементов. Показано, что реальная структура минералов является дополнительным кристаллохимическим фактором рассеяния, а переход элемента из рассеянного в концентрированное состояние может быть связан не с затратой внешней энергии, как обычно считают, а с реализацией упругой и других видов энергии дефектов при их взаимодействии с определенными элементами, находящимися в состоянии рассеяния в окружающей минеральной среде. Характер статистического распределения микроэлементов в минералах и породах отчасти также может контролироваться эффектами "улавливания" микропримесей дефектами. В системах реальных кристаллов может быть определено как истинное фазовое соответствие сосуществующих минералов, относящееся к истинно изоморфной примеси, так и кажущееся фазовое соответствие, т.е. тенденция к закономерному сопряженному изменению составов сосуществующих минералов при изменении какого-либо интенсивного параметра (например, температуры) вследствие влияния факторов, связанных с этим параметром иначе, чем константа соответствующей реакции обмена изоморфной примесью. Причины кажущегося фазового соответствия имеют в основе взаимодействие структурных несовершенств с примесными элементами и столь же разнообразны, как и типы дефектов в минеральных кристаллах. Геотермометры и другие геохимические индикаторы, основанные на межфазовом распределении микрокомпонентов, требуют для своего применения контроля дефектности кристаллов и предварительного теоретического рассмотрения эффектов улавливания.

Глава VII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ОПИСАНИЯ

7.1. Введение

В первой главе настоящей книги был поставлен вопрос о термодинамических состояниях минеральных систем. Будучи ключевым для применения термодинамики в геологии, он давно привлекает внимание исследователей. Ему отдал дань и основоположник отечественной геохимии академик В.И.Вернадский. В своих "Лекциях по физической кристаллографии" (1909), полностью увидевших свет, к сожалению, только в 1988 г., В.И.Вернадский, обсуждая вопрос о диаграммах состояния и правиле фаз Гиббса, приходит к мысли о дополнительных факторах равновесия, не учитываемых классической теорией. Он пишет: "Диаграмма может быть применима и при расширении положенных в ее основу понятий. С точки зрения фаз Гиббса, не допускавшего никаких сил на границе полей, проникновение кривой (имеется в виду линия равновесия - *авторы*) в чужое поле объяснено быть не может. Оно выявляется участием в процессе, выражаемом диаграммой, новых сил, развивающихся на границе полей, сил, аналогичных трению при движении твердого тела. Эти силы вызывают совершенно новые явления - неустойчивые, "ложные" равновесия. Такое расширение диаграммы за пределы основных посылок Гиббса вполне закономерно, так как оно проверяется опытом и позволяет охватить новые явления, раньше лежавшие за пределами теории" (Вернадский, 1988, с.106).

Из приведенной цитаты видна некоторая противоречивость позиции: с одной стороны, признается существование сил, могущих оказывать влияние на саму диаграмму состояния, т.е. на равновесные фазовые соотношения, с другой - эти силы отождествляются, по сути дела, с гиббсовскими силами пассивного сопротивления. Точно также и большинство современных геохимиков, говоря о метастабильных состояниях, имеют в виду чаще всего как раз системы, находящиеся под действием пассивных сил; устойчивость этих состояний обусловлена только кинетическими факторами. Но такие состояния не могут быть отражены на равновесных диаграммах в принципе (даже в виде пунктирных линий, которыми иногда пользуются, желая показать метастабильное продолжение какой-либо фазовой границы). Говоря же о термодинамическом равнове-

сии, имеют в виду абсолютный минимум термодинамического потенциала системы при заданных условиях ее изоляции. Но при этом почти никогда не ставится вопрос, может ли в принципе реальная система достичь этого состояния самопроизвольно.

По нашему мнению, на этот вопрос, как и на вопрос о причинах реализации метастабильных состояний, должна отвечать геохимия твердого тела, основанная, в частности, на экспериментальном моделировании, так как она имеет дело с реальными, а не идеальными (как кристаллохимия и классическая термодинамика) минеральными системами. Оказывается, что последние часто находятся в состоянии не истинного, но вынужденного равновесия. Особенности этого состояния рассматриваются ниже как в теоретическом плане, так и в аспекте решения конкретных проблем из области геохимии твердого тела.

7.2. Вынужденные равновесия в минеральных системах

В настоящем разделе будут качественно рассмотрены явления и процессы, в которых могут реализоваться вынужденные равновесия того или иного типа, выявлены вынуждающие факторы и особенности их действия. Напомним, что основные понятия и определения в теории вынужденных равновесий были даны в главе 1 (разд.4):

Основной фактический материал сосредоточен в таблице 7.1, при составлении которой предпочтение отдавали работам, выполненным наиболее современными прямыми методами, прежде всего - просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Комментарии к отдельным пунктам таблицы даются ниже под соответствующими номерами.

1.1,1.2. Вследствие того, что частица переходит в кристаллическую фазу на торце ступени из адсорбционного слоя, а не непосредственно из паровой фазы, существует неоднородность распределения химического потенциала адсорбированных частиц вдоль торца ступени (Чернов, Дукова, 1960). Эта неоднородность стремится отклонить ступень от равновесной формы, в то время как поверхностная энергия, стремясь к минимуму, препятствует изменению равновесной конфигурации ступени. Таким образом, баланс противодействующих друг другу энергетических термов (вынуждающий фактор ВР II типа) обеспечивает компромиссную форму ступени. Вместе с тем, заполнение неоднородного переходного слоя на границе растущего кристалла может описываться как равновесный процесс, если весь этот слой рассматривать условно как

Таблица 7.1. Типы и примеры вынужденных равновесий в минеральных системах

Явление	Процесс	Тип вынужденного равновесия	Вынуждающий фактор	Возможные примеры реализации в природных и экспериментальных условиях	Механизм действия вынуждающего фактора	Геологическое или минералогическое значение. Применение.
1	2	3	4	5	6	7
1. Рост кристаллов	1.1. Образование ступенчатого рельефа поверхности граней ¹	Метастабильное I типа	Межфазовая граница	Изменение рельефа поверхности в зависимости от условий роста	Заполнение образующих неоднородную межфазовую границу слоев строительными единицами твердой фазы (атомами или молекулами) осуществляется в соответствии с условием минимума свободной энергии каждого слоя ²	Оценка степени пересыщения среды и концентрации избыточных вакансий в приповерхностном слое при нормальном росте
	1.2. То же	Метастабильное II типа	Баланс химической энергии адсорбированных частиц и поверхностной энергии	Изменение реальной формы макроступеней как функция условий роста	Распределение химического потенциала адсорбированных частиц стремится отклонить форму ступени от равновесной; поверхностная энергия, стремясь сохранить минимальное значение, препятствует этому; баланс достигается при определенной (компромиссной) форме ступени.	Оценка степени пересыщения среды, существовавшей при росте кристалла
	1.3. Формирование исходной (кристаллизационной) разупорядоченности многопозиционных кристаллов ³	Метастабильное I типа	Поверхностный слой кристалла	Многопозиционные кристаллы	Параметр упорядочения отвечает локальному минимуму энергии слоя	Выделение генераций и неизменных разностей минералов (геотермобарометрия, определение абсолютного возраста т.д.)

Продолжение таблицы 7.1

1	2	3	4	5	6	7
	1.4. То же	Метастабильное II типа	Баланс энергии упорядочения и энергии упругих напряжений в нарастающем слое	Калиевый полевой шпат ⁴ и другие минералы, в которых упорядочение затруднено и наблюдаются модулированные структуры	Зарождающийся по мере нарастания слоев порядок в распределении атомов блокируется волнами атомных смещений приповерхностной структуры, за счет которых достигается минимизация поверхностных напряжений	То же
2. Твердофазовые превращения	2.1. Эксклюзия (распад) твердого раствора	Стабильное	Ряды или сетки дислокаций на границах ламелл распада	Полевые шпаты, пироксены и др.	Регулярно расположенные краевые дислокации на полукогерентных границах микропертитов в ортоклазе ⁴ снимают часть напряжений в сопрягающихся ламеллах и препятствуют такой переориентации границ, которая обеспечивала бы более устойчивое состояние системы путем образования микроклиновой фазы; ортоклаз с напряженной структурой остается в равновесии с альбитовой фазой	Установление термической истории пород (скорости остывания, температуры на отдельных этапах)
	2.2. Атомное упорядочение по кристаллографически неэквивалентным позициям структуры	Стабильное и метастабильное (см. комментарии в тексте)	Когерентная (полукогерентная) межфазовая граница. Энергетический баланс упругих напряжений и двойникования	КПШ ⁵ , кордиерит ⁶ и др. многопозиционные минералы, испытывающие сдвиговые превращения и образующие промежуточные модулированные структуры	Рост упругой энергии из-за атомных смещений в структурных доменах, приспособляющихся к решетке исходной фазы, уравнивает энергию, высвобождающуюся в процессе Al/Si-упорядочения в КПШ ⁵	Восстановление эпизодов геологической истории пород (деформации, воздействие постмагматич. флюида), геотермометрия

330

Продолжение таблицы 7.1

1	2	3	4	5	6	7
	2.3. Образование сверхструктур, модулированных структур в нестехиометрических фазах	Метастабильное II типа	Баланс химической энергии флюктуаций состава и энергии ближнего упорядочения вакансий	Борнит-дигенит ⁷ , пирротин и др. системы со значительными отклонениями от стехиометрии фаз	Флюктуационные волны состава при развитии несмесимости блокируются процессами ближнего упорядочения вакансий. Компромиссом является сверхструктура, удовлетворяющая как соответствующей модуляции состава и дисторсии, так и состоянию упорядочения вакансий	Изучение минеральных равновесий с участием нестехиометрических фаз
	2.4. Образование структурных доменов и двойников	Стабильное	Междоменные (двойниковые) границы	Широкий круг минералов ^{8,9}	Величина спонтанной деформации доменов и их размеры определяются степенью когерентности границ и их ориентацией и соответствует минимуму полной свободной энергии, учитывающей упругую энергию деформации доменов	Восстановление термической и деформационной истории минералов и пород
3. Полиморфизм (политипизм)	3.1. Полиморфное (политипное) превращение	Стабильное	Развитая поверхность фазы	Изменение параметров и механизма превращения в ZnS, HgS, CdS, CaCO ₃ , Sb ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiC, C и др. в малых кристаллах ^{8,9}	Фазовый размерный эффект	Определение условий и механизмов минералообразования в малых (капиллярных) геохимических системах
	3.2. То же	То же	Когерентная (полукогерентная) граница между взаимодействующими фазами	Сульфиды цинка и ртути, модификации SiO ₂ (кварц, тридимит), (Mg,Fe) ₂ Si ₂ O ₆ и др. минералы с мартенситного типа	Состояние вынужденного равновесия поддерживается за счет наличия скачка напряжений и концентрации точечных дефектов на границе фаз; особенно эффективно при наличии точечных дефектов, не совместимых со структурой одной из фаз ⁹	Моделирование процессов отделения некогерентных элементов ¹⁰ , определение истинных параметров минералообразования

331

Продолжение таблицы 7.1

1	2	3	4	5	6	7
4. Изоморфная смеси-мость	4.1. Смешение компонентов при малых размерах кристаллов	Стабильное	Развитая поверхность	FeS ₂ -CoS ₂ ⁹ и многие другие системы с размерами частиц менее 0.1 мкм ¹¹	Фазовый размерный эффект ¹¹	См. 3.1.; Интерпретация опытов с твердыми растворами в экспериментальной минералогии
5. Псевдоморфизм	5.1. Псевдоморфное замещение; образование поверхностных пленок, защитных оболочек	Стабильное	Межфазовая граница (когерентная, полукогерентная)	Границы металл-оксид, металл-силикат, оксид-гидроксид, оксид-карбонат и др.; поверхностные твердые растворы	При определенном соотношении объемов ядра и оболочки частицы выполняется дополнительное условие химического равновесия на межфазной границе (см. Комментарии к табл. 7.1)	Установление причин сохранности и условий образования легкоокисляемых самородных металлов, интерпретация опытов по растворимости минералов ¹²
	5.2. То же	Метастабильное I типа	То же	То же	Существует локальный минимум термодинамического потенциала по параметру, характеризующему отношение объемов ядра и оболочки частицы	То же
	5.3. То же	Метастабильное II типа	Баланс упругой и поверхностной межфазной энергии	Малые частицы	Процессы релаксации межфазной границы уменьшают упругую энергию деформации ядра и оболочки псевдоморфной частицы, одновременно увеличивая поверхностную межфазную энергию системы	Объяснение устойчивости малых минеральных частиц

Окончание таблицы 7.1

1	2	3	4	5	6	7
6. Поведение вещества в тонких капиллярах, щелях, порах	6.1. Замерзание воды, затвердевание расплава, плавление	Стабильное	Развитая межфазная поверхность	Понижение температуры замерзания воды, морозное пучение грунтов, наблюдения тонких (10-100 нм), ровных ламеллей стеклообразной фазы в магматических и др. минералах ¹⁴	Энергетический вклад поверхности в полную свободную энергию фаз, находящихся в тонких капиллярах, щелях и порах, приводит к смещению линий фазовых равновесий и изменению параметров фазовых превращений вещества	Анализ условий и динамики плавления пород ¹⁵ , затвердевания расплавов в тонкопористой матрице
	6.2. Образование адсорбционного слоя на стенках пор ¹⁶	Стабильное	Присутствие адсорбционного слоя	Фазовые превращения в газожидких включениях; процессы плавления и замерзания в пористых матрицах	В определенном температурном интервале свободная энергия системы понижается скорее за счет образования адсорбционного слоя, чем в результате тех или иных фазовых или химических превращений	Определение фазового состава газожидких включений, восстановление их термической истории

Примечание: 1 - [Чернов, Дукова, 1960], 2 - [Bennema, Gilmer, 1973], 3 - [Тароев, Таусон, 1991], 4 - [Brown, Parsons, 1984], 5 - [Eggleton, Buseck, 1980], 6 - [McConnell, 1987], 7 - [Pierce, Buseck, 1978], 8 - [Таусон, Абрамович, 1988], 9 - [Таусон, Акимов, 1992a], 10 - [Франк и др., 1989], 11 - [Таусон и др., 1990], 12 - [Morris, Fletcher, 1987], 13 - [Дерягин, 1982], 14 - [Mellini, Countari, 1989], 15 - [Ерошенко, Шарков, 1989], 16 - [Горбунов, 1989].

"фазу" с минимальной свободной энергией. Постоянство угла между дислокационными линиями и направлением роста говорит о правомерности такого подхода (Benneta, Gilmer, 1973). В этом случае вынуждающим фактором является сама межфазовая граница, поскольку ее состояние определяет структуру поверхностного слоя растущего кристалла как равновесную, а вынужденное равновесие является метастабильным I типа. В обоих рассматриваемых случаях метастабильность ВР надо понимать в том смысле, что ориентации поверхности вблизи ребер ступеней устойчивы к бесконечно малым вариациям.

Случаи 1.3 и 1.4 во многом схожи с только что описанными, но относятся к более частным проявлениям ВР при росте упорядочивающихся кристаллов. Они подробно рассматриваются далее (см. разд. 8.2.2 и 8.2.4 главы VIII).

2.1. При возможной реализации ВР в системе альбит-ортоклаз минимальную энергию для низкотемпературных условий имеет ассоциация "альбит-микроклин ненапряженный" (вернее - микроклин, минимально напряженный для ламелл данной толщины). Напряжения ламелл в микропертите могут быть сняты образованием микроклина, но для этого нужно, чтобы не было препятствий для миграции границ в положение, где бы действительно достигалось максимальное соответствие решеток. Однако (вместо этого), появляются дислокации несоответствия, которые понижают упругую энергию фаз (ламелл) на границе альбит-ортоклаз и стабилизируют ее, несмотря на напряженный характер ортоклазовой фазы. Второй случай соответствует стабильному ВР, поскольку он отвечает минимуму энергии системы при данном положении границы, а его вынуждающим фактором является система регулярно расположенных дислокаций несоответствия. Очевидно, система "альбит-микроклин" тоже может находиться в состоянии стабильного ВР, но уже при другом положении межфазной границы, именно том, при котором достигается максимальное соответствие параметров решеток и минимум упругой энергии сопрягающихся фаз.

2.2. Р.А.Игглетон и П.Р.Бусек (Eggleton, Buseck, 1980) провели анализ напряжений на основе предложенной ими модели и электронномикроскопических данных по синусоидальным атомным смещениям в пределах доменов в калиевом полевоом шпате. В их интерпретации, энергия, высвобождающаяся при Al/Si - упорядочении, уравнивается упругой энергией, возникающей, когда триклинные домены "втискиваются" в моноклинную матрицу. Для того, чтобы структурный фрагмент с низкой триклинностью мог приспособиться к моноклинной кристаллической матрице без раз-

рыва прочных Si-O - связей или образования дефектов (скажем, дислокаций несоответствия), он должен претерпеть деформацию: в данном случае эта деформация выражается в синусоидальном изменении угла между (010) и ($\bar{2}$ 01) от максимального (ортогональность плоскостей) в центре домена до минимального на его границах. Если ставить вопрос подобным образом, то следует согласиться с упомянутыми выше авторами в отношении метастабильного характера данного состояния и определить его как метастабильное ВР. Однако, положение междоменных границ не случайно: они как раз и являются той жесткой рамкой, которая отвечает минимуму энергии из всех возможных конфигураций, в том числе и гипотетической конфигурации в однородном по собственным деформациям кристалле, включающей дефекты, например, дислокации, обычно возникающие при твердофазовых переходах. Заключение Игглтона и Бусека о том, что данное состояние теряет устойчивость только в результате деформации кристаллов можно рассматривать как свидетельство в пользу его стабильности. Вместе с тем, следует полагать, что роль внешнего напряжения не в том, что оно снимает напряжение в доменах микрорелина (как считали эти авторы), а в том, что оно уничтожает или изменяет сами доменные границы (таково же действие гидротермального флюида, вызывающего перекристаллизацию). Таким образом, мы склоняемся к мысли о стабильности данного ВР, хотя при некоторых частных положениях междоменных границ оно может осуществляться и как метастабильное.

2.3. Л.Пирс и П.Р.Бусек (Pierce, Buseck, 1978), изучая серию борнит-дигенит с помощью ПЭМ высокого разрешения, пришли к заключению, что ближнее упорядочение вакансий может настолько понизить свободную энергию системы, что она не сможет преодолеть активационный барьер продолжающейся несмесимости. В соответствии с этим высказывается мнение, что борнит и дигенит не являются фазами в классическом термодинамическом смысле, а представляют собой метастабильные "смеси" структур. При подобной трактовке действительно странно выглядит отмечаемый этими авторами факт, что обе фазы выступают как равновесные во "внешних" процессах, т.е. во взаимодействиях с другими фазами. Очевидно, речь идет не о метастабильности в указанном выше понимании (поскольку микронеоднородность структуры и состава велика и трудно ожидать, что система всегда попадает в одно и то же состояние "преодоления" барьера активации), а о вынужденном равновесии.

Сходная ситуация представляется возможной и для минералов сложного состава, например, ряда нозеан-гаюин, в которых роль упорядочения вакансий может перейти к упорядочению кластеров, также вызывающему образование антифазных доменных границ и появление сверхструктур (Hassan, Buseck, 1989).

3.2. Вынужденные равновесия при превращениях в сульфидах цинка и ртути подробно рассматриваются нами ниже, поэтому здесь большее внимание уделим превращениям в силикатных минералах: Al_2SiO_5 (силлиманит-андалузит-кианит) и $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (ромбический-моноклинный энстатит).

Г.Г.Лепезин с соавт. (1986) отмечают парадокс, заключающийся в существовании сростков силлиманита или кианита с андалузитом, сохраняющихся на протяжении миллионов лет в РТ-области устойчивости последнего из упомянутых минералов, причем иногда при высоких температурах. Они справедливо указывают на кинетическую причину этого явления - заторможенность фазовых переходов с положительным объемным эффектом в условиях сплошной среды при отсутствии флюидной фазы. Однако, таким образом трудно объяснить сосуществование полиморфов Al_2SiO_5 (иногда всех трех) в больших масштабах в метаморфических комплексах, особенно учитывая экспериментальные данные по кинетике фазовых превращений (Остапенко и др., 1990). Например, в центральной части метаморфического пояса Риоке в Японии отмечена трехкилометровая зона сосуществования андалузита и силлиманита, причем при довольно низких содержаниях примесей в фазах (Kerrick, Speer, 1988). Влияние даже небольших концентраций примесных точечных дефектов на превращение (Kerrick, Speer, 1988) свидетельствует в пользу того, что силлиманит и андалузит могут находиться в состоянии вынужденного равновесия в метапелитах.

Структуры модификаций энстатита очень схожи и здесь безусловно действует мартенситный механизм превращения, не требующий разрыва связей в боковых кремнекислородных цепях структуры (см. Iijima, Buseck, 1975). Краевая зона "листа" ортоэнстатитовой структуры в клиноэнстатитовой матрице представляет собой частичную дислокацию, располагающуюся $\parallel [011]$ и являющуюся источником сильного упругого поля. Ближайшие атомы кремния в цепочках смещены, но Si-O - связи вкрест этой зоны остаются целыми. Иная ситуация наблюдается для центральной цепочки или для октаэдрически координированных катионов: в указанной области требуемые для превращения атомные смещения вызывают разрыв октаэдрических связей. Баланс заряда при этом сохраняется, но структурное нарушение приводит к образованию

локальных участков решетки, доступных для крупных изоморфных катионов (например, Са), которые будут мигрировать к межфазной границе и стабилизировать ее. Таким образом, движение дислокаций, осуществляющих переход, будет заблокировано, и потребуются внешнее напряжение или какой-либо иной внешний фактор, чтобы разрушить такую устойчивую границу и завершить превращение.

6.1. М.Меллини и А.Коундари (Mellini, Coundari, 1989) изучали титанистый эгирин из пегматоидного дифференциата лейцитита и обнаружили в нем тонкие (10-100 нм), довольно ровные ламелли фазы, обогащенной К и очень близкой по составу к сосуществующему с эгирином амфиболу. Они посчитали, что этот эгирин представляет собой сложную систему клинопироксен+стекло, причем последнее следует рассматривать как потенциальный амфибол рихтеритового состава, который не смог развиваться в кристаллическую фазу. Стекло, возможно, представляет собой первичную метастабильную фазу и интерпретируется как остаточная жидкость, захваченная при кристаллизации пироксена в условиях, не благоприятных для кристаллизации амфибола. Возможная потеря F^- и OH^- - компонентов и (или) медленность диффузии этих компонентов в относительно более вязком остатке ответственны за "вмораживание" в пегматоидную породу эгирин-рихтеритовых парагенезисов. По нашему мнению, такому объяснению противоречат как ламеллярная форма включений стекла, так и наличие в парагенезисе "нормального" К-рихтерита. Альтернативное объяснение состоит в том, что расплав амфиболового состава находился в состоянии ВР в тонких щелях и порах и не смог поэтому образовать единую фазу К-рихтерита. Если при этом оказалось возможным понижение температуры затвердевания такого расплава, то она могла потом оказаться слишком низкой для преодоления активационного барьера образования кристаллических зародышей в расплаве.

6.2. В случае, если адсорбционный слой образуется только на поверхности микрокристаллов, присутствующих во включении, а не на стенках поры, его действие выразится в понижении поверхностной энергии кристаллов. Тогда адсорбционный слой будет препятствовать росту дисперсной фазы (микрокристаллов), создавая тем самым условия для проявления фазового размерного эффекта (см. пункты 3.1 и 4.1 таблицы).

Представленная таблица является, прежде всего, удобной формой концентрирования материала, но ни в коей мере не законченной системой классификации ВР в природе. Уже тот ограниченный круг явлений и процессов, который здесь рассмотрен, позволяет

говорить о перспективности используемого подхода: в концепции ВР находят объяснение некоторые парадоксальные факты и ситуации (см. ниже), а отдельные наблюдения получают новую трактовку, не всегда согласующуюся с интерпретацией авторов оригинальных работ (см. комментарии к табл. 7.1). Однако главное преимущество - это возможность увидеть в на первый взгляд разнородных явлениях и процессах определенные объединяющие черты, что дает по сути дела новое, более общее знание об их природе, а с другой стороны - позволяет, пользуясь разработанностью формальной термодинамической стороны концепции (7.3), делать количественные расчеты и оценки во всех необходимых случаях. Со временем база ВР, безусловно, будет расширяться. Она и сейчас в действительности шире, чем можно было бы полагать на основании данных таблицы. Более полное освещение возможных случаев ВР в минеральных системах потребует значительных усилий, поскольку связано с переосмыслением имеющегося фактического материала, даже интерпретированного, на первый взгляд, однозначно. Тем не менее, правильное понимание многих сложных явлений и процессов в минеральных системах, по-видимому, невозможно без проведения подобных исследований.

Суммируя сведения табл.7.1 и соображения, высказанные в комментариях к ней, можно заключить, что метастабильные и стабильные ВР достаточно широко проявлены при росте кристаллов минералов и в процессах их твердофазовых превращений (распад твердого раствора, упорядочение, образование структурных доменов, сверхструктур) и имеют первостепенное значение для широко распространенных в минеральных системах явлений полиморфизма, псевдоморфизма, изоморфной смесимости, образования пор и включений и т.д. Анализ различных ситуаций возникновения ВР приводит к оригинальной трактовке малопонятных особенностей минеральных систем и позволяет устанавливать общие закономерности в кругу свойственных этим системам разнородных, на первый взгляд, явлений и процессов.

Последующие главы посвящены теоретическому и экспериментальному исследованию состояний ВР в минеральных системах. Переход к конкретным явлениям должен, однако, базироваться на некоторых общих принципах анализа вынужденных равновесий (Таусон, Акимов, 1991).

7.3. Особенности термодинамического анализа вынужденных равновесий

Используя критерий равновесия систем, содержащих вынуждающие факторы (см. гл. 1), можно составить вариационную задачу определения условного минимума термодинамического потенциала, при решении которой учитывается действие этих факторов. Вариационная задача данного типа считается определенной, если задан термодинамический потенциал Φ (7-1), уравнения связи между параметрами состояния системы (7-1') и явный вид возможных вариаций этих параметров (7-1''):

$$\Phi = \int_V f(y_k) dV; \quad (7-1)$$

$$f_{sl}(y_k) = 0; \quad (7-1')$$

$$\delta y_k = \bar{\delta} y_k + \frac{\partial y_k}{\partial q_i} \delta q_i, \quad (7-1'')$$

где y_k - параметры состояния системы, $\bar{\delta} y_k$ - вариация формы функции y_k , q_i - переменные, от которых могут зависеть параметры состояния, например, Эйлера координаты твердого тела. Действие вынуждающих факторов определяет число независимых параметров y_k , с помощью которых описывается любое неравновесное состояние системы, а также вид полных вариаций δy_k ; $f(y_k)$ - плотность термодинамического потенциала Φ , $f_{sl} - l$ уравнений связи между параметрами состояния.

Ниже будет проведен анализ широко распространенного в гетерофазных системах вынужденного равновесия, при котором в качестве вынуждающего фактора выступает когерентная межфазовая граница (Ройтбурд, 1984). Для определенности рассмотрим бинарную двухфазную систему, появившуюся в результате преобразования исходного гомогенного кристалла в две новые фазы или фазового перехода, происшедшего в некотором участке такого кристалла. В случае, если превращения сопровождаются собственной деформацией в каждой из фаз, например, при полиморфном переходе, то любое неравновесное состояние такой системы можно опи-

сать с помощью параметров состояния T_j - температуры, $\hat{\epsilon}_j$ - тензора деформаций и X_j - состава j -ой фазы. В состоянии вынужденного равновесия число независимых параметров уменьшается, так как наличие когерентной границы устанавливает определенные связи между переменными $\hat{\epsilon}_1, X_1$ и $\hat{\epsilon}_2, X_2$. В этом случае термодинамиче-

ским потенциалом системы естественно считать энергию Гельмгольца. Для упрощения вариационной задачи предположим, что термическое равновесие устанавливается гораздо быстрее, чем достигаются равновесные значения $\hat{\varepsilon}_j$ и X_j (то есть $T = \text{const}$). Тогда состояние вынужденного равновесия будет соответствовать минимуму энергии Гельмгольца F с дополнительным уравнением связи (7-3), которое следует из условий изоляции системы и выражает баланс масс в рассматриваемой закрытой системе:

$$F = \int_{V_1} f_1[X_1(q_i); \hat{\varepsilon}_1(q_i)] dV + \int_{V_2} f_2[X_2(q_i); \hat{\varepsilon}_2(q_i)] dV, \quad (7-2)$$

$$f_{s1} = \int_{V_1} X_1(q_i) dV + \int_{V_2} X_2(q_i) dV - X_0(V_1 + V_2) = 0, \quad (7-3)$$

где f_1 и f_2 - плотность энергии Гельмгольца фазы 1 объемом V_1 и фазы 2 объемом V_2 , соответственно; X_0 - концентрация независимого компонента в исходном кристалле (напомним, что система бинарная).

Полные вариации параметров состояния представляются следующим образом:

$$\delta X_j(q_i) = \bar{\delta} X_j(q_i) + \frac{\partial X_j}{\partial q_i} \delta q_i; \quad ;$$

$$\delta \hat{\varepsilon}_j(q_i) = \bar{\delta} \hat{\varepsilon}_j(q_i) + \frac{\partial \hat{\varepsilon}_j}{\partial q_i} \delta q_i, \quad (7-4)$$

где $\bar{\delta}$ обозначает вариацию формы соответствующей функции.

В формулах (7-4) нашел отражение тот факт, что полное изменение параметров состояния в точке кристалла с эйлеровыми координатами q_i может быть вызвано как вариацией значений параметров в этой точке, так и переходом к значениям параметров в соседних точках с координатами $q_i + \delta q_i$.

Используя метод неопределенных множителей Лагранжа, задачу нахождения условного минимума F можно свести к определению абсолютного минимума функционала

$$D = F - \lambda f_{s1}, \quad (7-5)$$

где λ - множитель Лагранжа.

В таком случае полная вариация D должна быть равной нулю:

$$\delta D = \delta F - \lambda \delta f_{s1} = 0. \quad (7-6)$$

Определим результат каждой из вариаций в (7-6). Из выражений (7-2) и (7-3) следует:

$$\delta F = \delta \int_{V_1} f_1(X_1, \hat{\varepsilon}_1) dV + \delta \int_{V_2} f_2(X_2, \hat{\varepsilon}_2) dV,$$

$$\delta f_{s1} = \delta \int_{V_1} X_1(q_i) dV + \delta \int_{V_2} X_2(q_i) dV. \quad (7-7)$$

Приведем в общем виде запись процедуры варьирования для каждого интеграла в выражениях (7-7):

$$\delta \int_V g(q_i) dV = \int_{V'} g'(q_i + \delta q_i) dV' - \int_V g(q_i) dV, \quad (7-8)$$

где g - одна из функций X_j, f_j . Штрих здесь обозначает функции и области после проведения процедуры варьирования. Поскольку области V и V' (до и после варьирования) вообще говоря разные, то преобразуя координаты как $q'_i = q_i + \delta q_i$, получаем:

$$dV' = dV \left(1 + \frac{\partial \delta q_i}{\partial q_i} \right). \quad (7-9)$$

Разлагая в (7-8) подинтегральную функцию в ряд Тейлора в окрестности точки q_i и ограничиваясь линейными членами по δq_i , находим:

$$\delta \int_V g(q_i) dV = \int_V \left(\bar{\delta} g(q_i) + \frac{\partial g(q_i) \delta q_i}{\partial q_i} \right) dV, \quad (7-10)$$

где $\bar{\delta} g(q_i) = g'(q_i) - g(q_i)$ - вариация формы функции $g(q_i)$. Последнее слагаемое в выражении (7-10) можно с помощью теоремы Гаусса преобразовать в интеграл по поверхности. Тогда имеем:

$$\delta \int_V g(q_i) dV = \int_V \bar{\delta} g(q_i) dV + \int_S g(q_i) \delta q_i dS_i, \quad (7-11)$$

где $dS_i = dS n$, n - единичный вектор нормали к поверхности dS . Аналогичным образом проварьируем каждый из интегралов, входящих в (7-7), принимая во внимание, что

$$\frac{\partial f_j}{\partial \varepsilon_j} \hat{\delta} \varepsilon_j = \frac{\partial \left(\frac{\partial f_j}{\partial \varepsilon_j} \hat{\delta} \varepsilon_j \right)}{\partial q_i} - \bar{\delta} u_j \frac{\partial \left(\frac{\partial f_j}{\partial \varepsilon_j} \right)}{\partial q_i}, \quad (7-12)$$

$$\bar{\delta} f_j = f_j(\hat{\varepsilon}_j, X_j) - f_j(\varepsilon_j, X_j) = 0 \quad (7-13)$$

Здесь u_j - компоненты вектора перемещения, определяющих ε_j .

В итоге получаем:

$$\delta \int_{V_1} X_1(q_i) dV = \int_{V_1} \bar{\delta} X_1(q_i) dV + \int_{S_1} X_1(q_i) \delta q_i dS_i ;$$

$$\delta \int_{V_2} X_2(q_i) dV = \int_{V_2} \bar{\delta} X_2(q_i) dV + \int_{S_2} X_2(q_i) \delta q_i dS_i ;$$

$$\begin{aligned} \delta \int_{V_1} f_1(\hat{\varepsilon}, X) dV &= \int_{V_1} \left[\frac{\partial f_1}{\partial X_1} \bar{\delta} X_1 - \bar{\delta} u_1 \frac{\partial \left(\frac{\partial f_1}{\partial \hat{\varepsilon}_1} \right)}{\partial q_i} \right] dV + \\ &+ \int_{S_1} \frac{\partial f_1}{\partial \varepsilon_1} \delta u_1 dS_i - \int_{S_1} \left[\frac{\partial f_1}{\partial \hat{\varepsilon}_1} \hat{\varepsilon}_1 - f_1 \right] \delta q_i dS_i ; \end{aligned} \quad (7-14)$$

$$\delta \int_{V_2} f_2(\hat{\varepsilon}, X) dV = \int_{V_2} \left[\frac{\partial f_2}{\partial X_2} \bar{\delta} X_2 - \bar{\delta} u_2 \frac{\partial \left(\frac{\partial f_2}{\partial \hat{\varepsilon}_2} \right)}{\partial q_i} \right] dV +$$

$$+ \int_{S_2} \frac{\partial f_2}{\partial \hat{\varepsilon}_2} \delta u_2 dS_i - \int_{S_2} \left[\frac{\partial f_2}{\partial \hat{\varepsilon}_2} \hat{\varepsilon}_2 - f_2 \right] \delta q_i dS_i .$$

Подставляя выражения (7-14) в (7-7) и учитывая, что вариации $\bar{\delta} X_1$, $\bar{\delta} X_2$, $\bar{\delta} u_1$, $\bar{\delta} u_2$, δq_i независимы, находим условия вынужденного равновесия в данном конкретном случае:

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial f_j}{\partial \hat{\varepsilon}_j} \right)}{\partial q_i} = \frac{\partial \hat{\sigma}_j}{\partial q_j} = 0 \quad (7-15)$$

(условие механического равновесия в объеме каждой из фаз),

$$\frac{\partial f_j}{\partial X_j} = \lambda \quad (7-16)$$

(условие химического равновесия каждой из фаз),

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial \hat{\varepsilon}_1} - \frac{\partial f_2}{\partial \hat{\varepsilon}_2} \right) n = (\hat{\sigma}_1 - \hat{\sigma}_2) n = 0 \quad (7-17)$$

(условие механического равновесия межфазной границы),

$$(f_1 - f_2) - \frac{\partial f_j}{\partial X_j} (X_1 - X_2) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial f_1}{\partial \hat{\varepsilon}_1} + \frac{\partial f_2}{\partial \hat{\varepsilon}_2} \right) (\hat{\varepsilon}_1 - \hat{\varepsilon}_2) + \frac{1}{2} \frac{\partial f_1}{\partial \hat{\varepsilon}_1} (\hat{\mathbf{S}}_1 - \hat{\mathbf{S}}_2) \frac{\partial f_2}{\partial \hat{\varepsilon}_2} = 0 \quad (7-17')$$

(условия химического равновесия межфазной границы).

Выражения (7-15 - 7-17'), в которых $\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2$ - тензоры напряжений, $\hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2$ - тензоры упругих податливостей фаз, совместно с кинематическим уравнением линейной теории упругости

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial q_j} + \frac{\partial u_j}{\partial q_i} \right) \quad (7-18)$$

и определяющим уравнением (законом Гука)

$$\sigma_{ij} = K \delta_{ij} \text{tr} \varepsilon_{ij} + 2\mu \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr} \varepsilon_{ij} \right) \quad (7-19)$$

полностью описывают термодинамически равновесные состояния термоупругих тел, содержащих когерентную межфазовую границу. Здесь K - модуль всестороннего сжатия, μ - модуль сдвига, δ_{ij} - символ Кронекера. Надо заметить, что при этом выполняются следующие условия изоляции термодинамической системы: $T = \text{const}$, $V = \text{const}$; в общем случае последнее условие следует понимать как жесткую фиксацию внешней границы системы.

Если на границе твердой фазы с окружающей средой поддерживаются постоянными напряжения ($\sigma_{ij} = \text{const}$ на поверхности S), то равновесное состояние определяется минимумом энергии Гиббса: факт, вообще говоря, тривиальный для гомогенных систем и однородных упругих полей. Однако в рамках концепции вынужденных равновесий он требует пояснений, так как может показаться, что выбор термодинамического потенциала определяется не только условиями изоляции системы, но и характером вынуждающих факторов: в случае, например, когерентной границы - условием подвижности или жесткой фиксации ее в пространстве.

Переход термодинамической системы из неравновесного состояния в равновесное можно представить как перераспределение энергии по внутренним термодинамическим степеням свободы (термической, диффузионной, механической) в объеме системы и обменом теплотой и работой через границу. При изотермических

условиях обмен теплотой между системой и окружающей средой должен быть исключен, но система может совершать определенную работу против внешних силовых полей. Если система производит такую работу, то ее равновесное состояние будет в общем случае отличаться от состояния, к которому она пришла бы, не совершая работы. Собственно, это обстоятельство и должно определять выбор термодинамического потенциала для описания равновесия системы. Так, в первом случае (система совершает работу против внешних сил) применяется энергия Гиббса - G . По определению, она равна энергии Гельмгольца за вычетом работы, совершаемой системой против внешних силовых полей. Во втором случае используется энергия Гельмгольца - F . Для термодинамической системы с вынуждающими факторами, например, термоупругого тела с когерентной границей в качестве такого фактора возможны две принципиально различные ситуации. В первой силы внутренних напряжений совершают работу по перемещению когерентной границы в объеме системы, во второй работа такого рода отсутствует и когерентная граница жестко зафиксирована в пространстве. Вторая ситуация принципиально не отличается от таковой для систем без вынуждающих факторов. Наличие фиксированной когерентной границы приводит к изменению характера распределения энергии по внутренним термодинамическим степеням свободы и, как следствие, - к изменению равновесных значений внутренних параметров системы σ_{ij} , ε_{ij} , X . В первой ситуации работа по перемещению когерентной границы может привести к убыли полной внутренней энергии только в том случае, если внешняя граница системы также подвижна ($\sigma_{ij} \neq const$, $\varepsilon_{ij} \neq const$ на внешней границе), так как упругие поля являются дальнедействующими. При $V = const$ такая возможность исключена и полная внутренняя энергия остается постоянной, но перераспределяется между отдельными участками системы. Отсюда можно сделать вывод о том, что и для систем с вынуждающими факторами выбор термодинамического потенциала, описывающего равновесные состояния системы, определяется граничными условиями. При условии $\sigma_{ij} = const$ это энергия Гиббса, при $V = const$ - энергия Гельмгольца.

Решая вариационную задачу определения условий минимума потенциала Гиббса (подобно тому, как это сделано выше для случая потенциала Гельмгольца), можно получить условия равновесия термоупругих тел, содержащих когерентную границу, в терминах энергии Гиббса:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial q_i} = 0 \quad (7-20)$$

(условие механического равновесия каждой из фаз);

$$\frac{\partial G_j}{\partial X_j} = \lambda \quad (7-21)$$

(условие химического равновесия каждой из фаз);

$$\hat{(\sigma_1 - \sigma_2)} n = 0 \quad (7-22)$$

(условие механического равновесия межфазной границы);

$$(G_1 - G_2) - \frac{\partial G_j}{\partial X_j} (X_1 - X_2) - \frac{1}{2} (\hat{\epsilon}_1 \hat{\sigma}_1 - \hat{\epsilon}_2 \hat{\sigma}_2) = 0 \quad (7-22')$$

(условие химического равновесия межфазной границы);

При рассмотрении конкретных примеров, представленных в табл. 7.1, следует учесть, что выражения (7-20-7-22') описывают только стабильные вынужденные равновесия: неоднородное распределение точечных дефектов под действием дальнедействующих упругих полей, создаваемых когерентными границами при распаде твердых растворов, образовании псевдоморфных структур, смеси полиморфных и политипных модификаций; проявление размерных эффектов и эффекта "улавливания" примесей дислокационными ансамблями и др. В случае состояния метастабильного равновесия I типа некоторые условия могут не выполняться.

Чаще всего это касается химического равновесия: некоторые внутренние (зависимые) параметры системы (степень упорядочения в многопозиционных минералах или степень превращения при структурных переходах) либо не успевают, либо не могут достичь своих равновесных значений. Тогда условие химического равновесия (7-21) следует заменить на условие минимума термодинамического потенциала по данному внутреннему параметру. В случае метастабильного равновесия II типа замена производится на соответствующее условие баланса движущих термодинамических сил.

Вытекающие из условий (7-20-7-22') уравнения описывают конкретные явления и позволяют практически реализовать данный подход в численных расчетах, будут получены позже (главы VIII и IX, разделы 8.1.2, 9.1.2. и 9.2.2.) Здесь же заметим, что использование данных условий в сочетании с принципом локального равновесия (Таусон, Абрамович, 1988) позволяет анализировать достаточно сложные случаи вынужденных равновесий, например, неоднородное распределение структурных несовершенств и связанные с этим

неоднородности химического состава и деформации кристаллов. С позиции этого принципа систему можно разбить на достаточно малые области, в которых можно пренебречь градиентами интенсивных параметров, в том числе и изменением тензора напряжений, а деформацию считать однородной. В этом случае (что можно доказать строго) должен выполняться принцип суперпозиции упругих полей и, следовательно, полный тензор напряжений (деформаций) в данной области кристалла можно разделить на составляющие, обусловленные действием различных структурных несовершенств. Эта значительно упрощает поиск решения дифференциального уравнения (7-20), поскольку позволяет свести задачу к описанию неоднородностей только в макромасштабе, так как в микрообъеме уравнение (7-20) для однородной деформации выполняется всегда.

Случаи, описанные в табл.7.1, рассмотрены во всех подробностях и применительно к основным геохимическим процессам и явлениям в соответствующих разделах глав VIII и IX.

Глава VIII

ВЫНУЖДЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ПРИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ И УПОРЯДОЧЕНИИ В МИНЕРАЛАХ

8.1. Полиморфные и политипные превращения

8.1.1. Причины устойчивости полиморфных модификаций вне областей стабильности чистых бездефектных фаз

Среди представленных в табл.7.1 примеров особое внимание обращает на себя явление полиморфизма. В.И.Вернадский (1988) выделял две группы полиморфных разностей: "1) такие, которые, являясь принадлежащими к иным термодинамическим условиям, в то же время чрезвычайно неустойчивы, лабильны при условиях опыта, им чуждых, и 2) такие разности, которые, принадлежа к иным термодинамическим условиям, чрезвычайно устойчивы при условиях опыта, им чуждых" (с. 116). В последнем случае на примере модификаций Al_2SiO_5 он пришел к выводу о невозможности объяснения данного явления метастабильностью кристаллической частицы. В.И.Вернадский попытался разрешить этот парадокс с позиций диаграмм состояния, но мы уже говорили о противоречивости такого подхода во введении к главе VII. Между тем, ситуация в действительности является еще более странной, так как между двумя рассмотренными им группами полиморфов, оказывается, нет резкого различия. Это подтверждают примеры, приведенные в разделе 1.5 главы 1 (пункт В1) и показывающие, что в определенных условиях быстрый бездиффузионный переход мартенситного типа может быть полностью заблокирован и тогда становится возможным лишь медленное превращение реконструктивного характера, которое также может оказаться полностью заторможенным либо по кинетическим причинам (высокая энергия активации образования зародышей стабильной фазы), либо из-за перехода системы в состояние ВР. Мы проанализируем эту возможность, основываясь на экспериментальных данных по системам Zn-S и Hg-S (чистым и с изоморфными примесями), полученных ранее одним из авторов настоящей книги (Таусон, 1976; Таусон, Чернышев, 1981; Таусон и др. 1983) и дополненных в последнее время (Таусон, 1990).

Сульфид цинка. Мы не будем подробно останавливаться на исходной экспериментальной информации по ZnS, представленной достаточно полно в монографии В.Л.Таусона и В.Л.Чернышева

(1981), однако, для лучшего понимания излагаемого ниже материала дадим некоторые разъяснения в отношении методики опытов. Эксперименты выполнены методом двойной вакуумированной кварцевой ампулы в системах Zn-ZnS и S-ZnS в широком интервале температур. В качестве исходных материалов применяли гидротермально синтезированный сфалерит (sp A), а также ZnS марки "для люминофоров", предварительно отожженный при 800°C (sp B) либо при 600°C (sp C) в инертной атмосфере в течение 10 ч. В первом случае (sp A) получены кристаллы с низкой концентрацией дефектов упаковки и средним размером областей когерентного рассеяния (ОКР) $\bar{D}=170$ нм. Во втором случае полученный sp B содержал примесь вюртцита 2H(15±5%), довольно узкие пики и низкий фон на его дифрактограмме говорили об относительно совершенной структуре материала, для которого \bar{D} составил 100 нм. В третьем случае (sp C) приготовленный материал представлял собой тонкодисперсный сфалерит, характеризующийся уширенными профилями рентгеновских дифракционных линий и $\bar{D}=76$ нм. Вюртцитовый исходный материал был получен из sp B пиросинтезом продолжительностью 7 сут при 1120°C (wz A), либо приготовлен отжигом sp C при той же температуре в избытке цинка в течение 65 ч (wz B). Рентгеновский анализ по методике Ф.Г.Смита (Smith, 1955) полученных прозрачных слегка желтоватых гексагональных кристалликов wz A размером ~0,2 мм показал, что они представлены чистой 2H-формой. Однако, наличие слабых диффузных полос вдоль рядов $h-k \neq 0 \pmod{3}$ обратной решетки, фиксируемых на рентгенограммах монокристаллов (Таусон, Чернышев, 1981), а также невысокие интенсивности рефлексов $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$, $10\bar{1}3$ на дифрактограмме говорили о присутствии ДУ (Short, Steward, 1955). Параметры элементарной ячейки полученного wz A были следующими: $a_0=0,3821 \pm 0,0001$ нм, $c_0=0,6255 \pm 0,0002$ нм. Материал, приготовленный при 1120°C в избытке цинка из sp C, был представлен мелкими бесцветными кристалликами вюртцита 2H и имел весьма совершенную структуру.

Эксперименты в системе Zn-ZnS состояли в отжиге исходных навесок ZnS и Zn, взятых в отношении 1:1, при температурах 650-1120°C. Отжиг ZnS в парах серы проводили при 1120°C, причем количество серы в опыте брали с таким расчетом, чтобы при указанной температуре присутствовала жидкая фаза. Продукты отжига изучали порошковым методом на дифрактометре ДРОН-1 (FeK $_{\alpha,\beta}$ - и CuK $_{\alpha}$ -излучение). В интервале малых углов дифракции никаких отражений, отсутствующих у 3C и 2H, установлено не было, что го-

ворит об отсутствии сложной полиптипии. Дополнительная информация о структуре образовавшихся фаз была получена при изучении их методами качания, вращения и фотографирования обратной решетки (Таусон, 1976). На рентгенограммах монокристаллов наблюдались эффекты, указывающие на наличие дифракции от одномерно разупорядоченных структур. Явление разупорядочения наблюдалось на всех изученных кристаллах из опытов, в которых в качестве исходного материала использовался $wz A$, независимо от температуры и времени отжига и от того, была ли температура ниже или выше области превращения $2H-3C$.

Кинетические кривые отжига $wz A$ и $sp C$ при $900^{\circ}C$ представлены на рис. 8.1, 8.2. Из них следует, что на первой стадии отжига в присутствии избытка цинка, продолжающейся несколько часов, характер превращений исходного вюртцита и тонкодисперсного сфалерита качественно соответствует таковому в отсутствии избыточного цинка. Кривая превращения $sp C$ фиксирует его прохождение через промежуточное состояние $2H$ -структуры. Первый максимум на кривой превращения $sp C$ в избытке Zn также отвечает кристаллизации вюртцита из тонкодисперсного ZnS вследствие фазового размерного эффекта. ФРЭ представляет собой механизм действия такого вынуждающего фактора как развитая свободная поверхность фазы (т.е. размерного фактора, см. табл.7.1 и главу 1). Поскольку размеры фаз не фиксированы, это состояние системы не является устойчивым во времени, хотя в каждый момент времени оно отвечает стабильному вынужденному равновесию двух полиморфных форм с определенными размерами кристаллов. Позднее мы приведем пример более устойчивого во времени состояния, вызванного тем же вынуждающим фактором (см. разд.9.1.4). С увеличением продолжительности опытов характер кривых становится существенно различным. Если в стехиометрических условиях содержание $2H$ -формы постоянно уменьшается и превращение в сфалерит почти заканчивается за 70 ч, то в избытке цинка с увеличением продолжительности опыта оно сначала несколько возрастает, а затем вновь уменьшается с достижением постоянной величины (см. рис.8.1). В системе $S-ZnS$ исходный $sp B$ в равновесии с жидкой серой при $1120^{\circ}C$ нацело превращается в вюртцит. Высокая степень превращения в $2H$ отмечается и для гидротермального сфалерита ($sp A$) в тех же условиях. Напротив, $wz A$ испытывает частичное превращение в сфалерит.

Экспериментальные данные по системе $Zn-ZnS$ позволяют установить два принципиально важных обстоятельства. Во-первых, отжиг гидротермально синтезированных кристаллов сфалерита

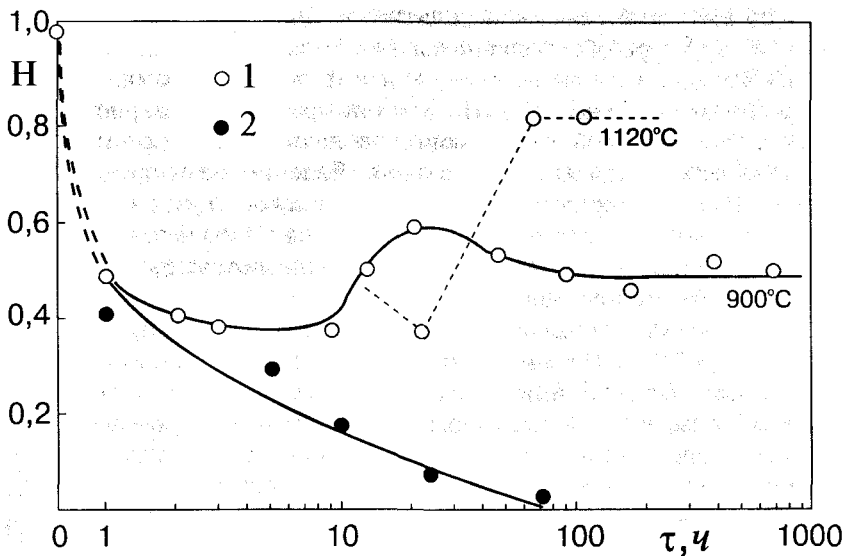


Рис. 8.1. Кинетика структурных превращений исходного вюрцита (wz A) при 900 и 1120°C. 1 - в избытке цинка; 2 - без избытка цинка (900°C)

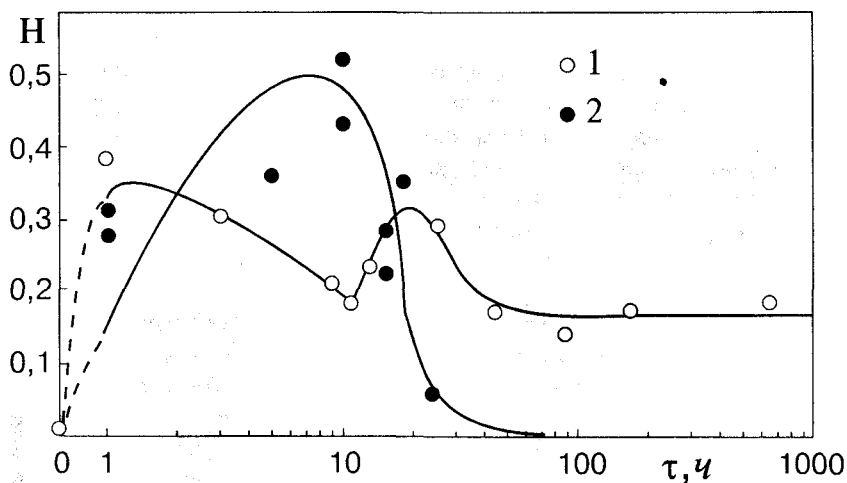


Рис. 8.2. Кинетика структурных превращений исходного мелкодисперсного сфалерита (sp C, $D_{cp}=76$ нм) при 900°C. Условные обозначения см. на рис.8.1

в избытке цинка не приводит к появлению гексагональной фазы. Во-вторых, характер превращений $wz A$ в избытке цинка при 1120 и 900°C качественно одинаков: сначала происходит уменьшение содержания $2H$ -фазы, затем увеличение с последующим достижением постоянной величины (рис. 8.1). В то же время отжиг $sp C$ при 1120°C в избытке Zn приводит к совершенной структуре $2H - wz B$; последний характеризуется иной кинетикой отжига при 900°C, нежели $wz A$: за 24 ч опыта он испытывает лишь 10%-ное уменьшение содержания гексагональной формы, а в избытке цинка за то же время вообще не претерпевает никаких изменений. При 650-750°C "стабилизация" степени гексагональности $wz A$ отвечает более высокому, чем при 900°C значению $H=0,66$. Рентгеновский анализ монокристаллов показал, что в результате длительного отжига $wz A$ в избытке цинка образуется устойчивое во времени состояние разупорядоченной структуры $2H+3C/3C'$ (микродвойник сфалерита); при этом степень гексагональности (или доля гексагональной фазы) кристаллов, как ясно из изложенного выше, определяется условиями приготовления и особенностями структуры исходного материала, что говорит об отсутствии полного равновесия. Подобное разупорядоченное состояние структуры ZnS наблюдалось и при температуре выше точки инверсии $3C-2H$, но в этом случае форма $2H$ резко преобладала (рис. 8.1). В условиях отсутствия предварительно введенного в систему избыточного цинка $wz A$ нацело трансформируется при 900°C в сфалеритовые микродвойники, исходный же гидротермально приготовленный сфалерит не изменяет своей структуры при этой температуре даже и в присутствии Zn : его кристаллики дают лауэграммы с четко выраженной четверной симметрией, а съемка рентгенограмм колебания вокруг $[111]$ подтверждает отсутствие двойникования и обнаруживает остроту рефлексов и отсутствие диффузных полос.

Сопоставление приведенных выше данных дает основания полагать, что равновесие разупорядоченных фаз - вюрцитита $2H$ и сфалеритовых микродвойников - фактически осуществляется в поле устойчивости сфалерита; у последнего в тех же условиях не наблюдается тенденции к превращению в вюрцит, двойникованию или разупорядочению. Фактором, препятствующим превращению $2H-3C$, является, очевидно, присутствие в системе избыточного против стехиометрии цинка. Прежде чем проанализировать эти факты с позиций теории вынужденных равновесий, сделаем ряд замечаний в отношении характера полиморфного превращения и природы собственных точечных дефектов в ZnS .

Анализ большого числа экспериментальных данных различных авторов показал, что имеется примерно пятидесятиградусная неопределенность в значении температуры сфалерит-вюртцитового превращения: $1020 \pm 50^\circ\text{C}$ (Таусон, Чернышев, 1981). Существование интервала превращения может объясняться, по крайней мере, тремя причинами: нестехиометричностью сульфида цинка, проявлением сложной политепии в области перехода, кинетическими трудностями, связанными с особенностями механизмов структурных превращений. Установить роль каждой из них в отдельности трудно; однако есть серьезные основания полагать, что эффект нестехиометричности ZnS , оцениваемой максимально в 0,01 ат% на основании данных различных физических экспериментов и по аналогии с другими соединениями $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (Таусон, Чернышев, 1981), составляет только часть этого интервала - около 20° (Мох, 1975). Оценки на уровне $20\text{-}100^\circ$ следуют также из значений энергии Гиббса сфалерит-вюртцитового превращения (Таусон, Чернышев, 1981; Таусон, 1990) в случае принятия 0,01%-ного предела нестехиометричности ZnS . Из этих данных следует, что вклад дефектов в свободную энергию перехода $3\text{C}-2\text{H}$ составляет $\sim 30\text{-}170$ Дж/моль. Будем ориентироваться на среднее значение 100 ± 70 Дж/моль. В указанном выше температурном интервале собственные точечные дефекты действительно могут рассматриваться как реальный фактор равновесия полиморфных модификаций.

В отношении физической природы собственных точечных дефектов в ZnS необходимо сказать следующее. В работе В.Л.Таусона и Л.В.Чернышева (1981) на основании анализа литературных данных сделан вывод о том, что сульфид цинка является при температурах выше $\sim 200^\circ\text{C}$ односторонней фазой переменного состава, в соответствии с терминологией Б.Ф.Ормонта (1973). Нестехиометрические дефекты в ZnS - это доноры: междоузельные атомы (Zn_i^\bullet) и (возможно, в меньшей концентрации) серные вакансии ($\text{V}_\text{S}^\bullet$). Акцепторные нестехиометрические дефекты (V'_{Zn} или S'_i) могут быть созданы в кристаллах лишь при температурах ниже $\sim 200^\circ\text{C}$, а при более высоких состав сульфида цинка отклоняется от стехиометрии только в сторону обогащения его цинком (Михайленко и др., 1978). На предлагаемой схематической диаграмме системы $\text{S}-\text{Zn}$ (рис. 8.3) этот вывод выражен смещением вправо поля гомогенности сульфида цинка относительно вертикали 50 ат%. Температура 200°C отвечает изменению типа проводимости, связанному с изменением преобладающего типа дефектов. Ширина полей гомогенности сфалерита (3С) и вюртцита (2Н), как и высота поля $2\text{H}+3\text{C}$ по оси температур даны в соответствии с высказанными

выше соображениями. Важно подчеркнуть, что предложенная диаграмма (рис. 8.3) допускает в принципе равновесие сфалерита с жидким цинком и вюртцита с жидкой серой вследствие одинакового типа нестехиометрических дефектов в обеих модификациях, что подтверждается экспериментальными данными.

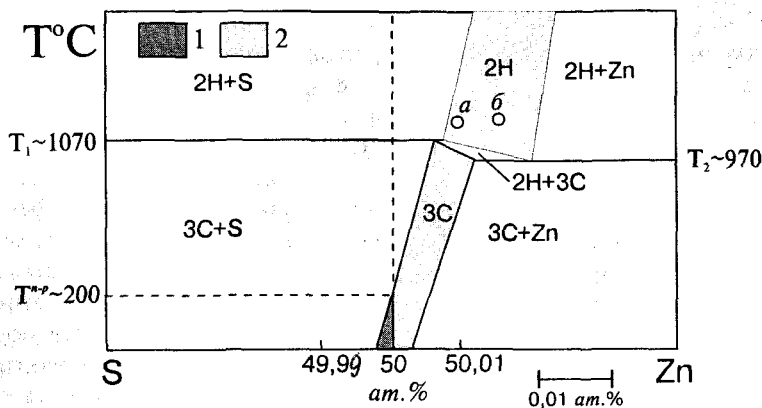


Рис. 8.3. Возможная диаграмма конденсированных фаз системы Zn-S (схема). 1, 2 - области, различающиеся по типу проводимости и распределению дефектов: 1 - *p*-тип проводимости, $[Zn^{\cdot}_i] + [V^{\cdot}_S] < [V^{\cdot}_{Zn}] + [S^{\cdot}_i]$; 2 - *n*-тип проводимости, $[Zn^{\cdot}_i] + [V^{\cdot}_S] > [V^{\cdot}_{Zn}] + [S^{\cdot}_i]$.

В настоящее время считается, что политипы ZnS формируются в процессе послеростового охлаждения кристаллов 2H путем образования ДУ, периодически встраивающихся в чередующиеся слои (Sebastian et al., 1982; Steinberger, 1983). Хотя образование каждого конкретного политипа требует контроля распространения ДУ винтовой дислокацией с определенным вектором Бюргерса (Mardix et al., 1968; Alexander et al., 1970), но для того, чтобы прийти к неупорядоченной микродвойниковой структуре нет необходимости контролировать распространение ДУ шагом винта осевой дислокации; достаточно хаотического введения деформационных ошибок за счет возникновения в кристалле термических напряжений или расщепления полных дислокаций.

Процесс перехода 2H → 3C по экспериментальным данным (см. рис. 8.1 и работу Н.Н.Сироты и В.П.Сапелкиной (Sirota, Sapelkina, 1971)) и теоретическим моделям (Fleet, 1977a) является двухстадийным: на первой стадии происходит относительно быстрый твердофазовый переход 2H → 3C/3C', продукт которого - гибридная (синтаксическая) структура 3C/3C'+2H, на второй (диффузионной)

гибридная структура расслаивается и кубические области срачиваются, поглощая дефекты упаковки и гексагональные ламелли и блоки.

Анализ имеющихся данных по превращению, проведенный В.Л.Таусоном и Л.В.Чернышевым (1981) показывает, что мартенситный переход $2H \rightarrow 3C$ испытывают лишь кристаллы, полученные в избытке серы или, по крайней мере, - без избытка цинка. На схематической диаграмме (рис. 8.3) соответствующие составы располагаются вблизи точки "а". В этом случае возможно "туннелирование" сквозь двухфазную область $3C+2H$, поскольку тип и концентрация дефектов в $3C$ и $2H$ в принципе могут быть одинаковыми. Для кристаллов из окрестностей точки "б" с повышенными концентрациями собственных донорных дефектов (прежде всего - Zn) мартенситный переход становится невозможным, так как соответствующие $2H$ -фазе составы нереализуемы в $3C$ (рис. 8.3). Переходу должно предшествовать снятие пересыщения в отношении точечных дефектов, практически неосуществимое в условиях избытка цинка в системе. Даже если исходный вюртцит $2H$ имеет состав, близкий к точке "а" (рис. 8.3), в процессе разупорядочения его структуры на первом этапе перехода в $3C$ в присутствии избытка цинка возможно поглощение трансформирующимися кристаллами Zn_i или V_S в количествах, превышающих равновесные для данной температуры (разновидность эффекта Хедвелла, см.гл.1). Очевидно, собственные донорные дефекты способны блокировать осуществляющие структурное превращение частичные дислокации Шокли, скорость движения которых при мартенситном $2H$ - $3C$ -переходе очень велика - порядка 10^2 - 10^3 нм/с (Steinberger, 1983). Тем самым точечные дефекты препятствуют распространению ДУ, даже если последние имеют отрицательную энергию и в других условиях способны к самопроизвольному расширению. Ввиду того, что превращение полностью прекращается, логично предположить, что в системе устанавливается состояние вынужденного равновесия.

Не вполне понятной остается природа пологих максимумов на кинетических кривых (рис. 8.1, 8.2). Не исключено, что это - артефакт, вызванный применением методики определения степени гексагональности по порошковым рентгенограммам без учета особенностей дифракции от разупорядоченных структур с ДУ различных типов. Не только избыточный цинк способен фиксировать промежуточные структурные состояния в процессе $2H$ - $3C$ -превращения. Такую же роль могут играть некоторые элементы-примеси; об этом говорят данные исследования кристаллов суль-

фида цинка с примесью Cd из Пршибрама, ЧСФР (Fleet, 1976; 1977а,в) и Mn, Cd - содержащих кристаллов из рудопроявлений Пай-Хоя на Полярном Урале (Макеев, Таусон, 1979; Таусон, Чернышев, 1981; Макеев, 1985). Устойчивые во времени состояния разупорядоченной структуры существуют и в кристаллах железосодержащего ZnS, находящихся в процессе превращения в структуру сфалерита (Akizuki, 1981). Может возникнуть возражение в том плане, что речь здесь идет уже не о полиморфизме в классическом его понимании. Однако, во многих случаях содержания примесей (Mn, Cd) не столь велики, чтобы обеспечить выход в область разрыва смесимости между фазами 3С и 2Н при параметрах гидротермального процесса, так как это требует высоких концентраций структурно-активных примесей - не менее 20 мол.% сульфида кадмия, марганца или их суммы (Таусон, Чернышев, 1981). В табл. 8.1 мы суммировали некоторые из имеющихся данных по степени достижения равновесия (или полноте превращения) 2Н-3С в твердых растворах (Zn,Mn,Cd)S и (Zn,Cd)S. При повышенных концентрациях этих примесей переход не всегда осуществляется нацело даже при такой высокой температуре как 800°C за 25 сут опыта (Таусон, 1983). Степень трансформации в общем случае определяется как кинетическими факторами, так и термодинамической движущей силой превращения, т.е. его свободной энергией, от величины которой зависит и возможность установления ВР при появлении вынуждающего фактора, способного компенсировать эту движущую силу. Для оценки энергии Гиббса полиморфного перехода в твердых растворах (Zn, Mn, Cd)S использовали подход, развитый ранее (Таусон, 1983) для случая, когда превращение осуществляется в поле стабильности одной из фаз без изменения состава кристаллов. Тогда энергия Гиббса превращения данной тройной смеси определяется следующим образом:

$$\Delta G_{SS}^{2H \rightarrow 3C} = \Delta G_{ZnS}^{sp \rightarrow wz} + X_{cds} (\Delta G_{Cds}^{hw \rightarrow gr} - \Delta G_{ZnS}^{sp \rightarrow wz}) + X_{Mns} (\Delta G_{MnS}^{\beta \rightarrow \gamma} - \Delta G_{ZnS}^{sp \rightarrow wz}), \quad (8-1)$$

где X_{MnS} , X_{Cds} - мольные доли компонентов MnS и CdS; $\Delta G_{ZnS}^{sp \rightarrow wz}$, $\Delta G_{Cds}^{hw \rightarrow gr}$, $\Delta G_{MnS}^{\beta \rightarrow \gamma}$ - энергии Гиббса превращений сфалерит-вурцит в ZnS, хоулит - гринокит в CdS, β -форма (3С)- γ -форма (2Н) в MnS соответственно. Свободные энергии этих превращений вычислены в работе В.Л.Таусона (1990).

Из табл.8.1 видно, что гетерофазная структура реализуется при переходе 2Н-3С в природных низкотемпературных условиях (~250-450°C) в том случае, если энергия Гиббса превращения по абсолютной величине не превышает ~ 400-600 Дж/моль. При более вы-

Таблица 8.1

Степень полноты превращения 2Н-3С в твердых растворах на основе ZnS в экспериментальных и природных условиях

Состав кристаллов, мол%		Условия эксперимента или образования природных кристаллов		Мас. доля 3С(3С/3С')	Энергия Гиббса перехода 2Н-3С	Лит. источник
MnS	CdS	T°C	f_{S_2} , Па			
-	7,0	800	0,01	0,9	-30	Таусон, 1983
7-11	1-2	350±100	нет данных	0,8 (сред. по 9 пробам)	-560±-770	Таусон, Макеев, 1979; Макеев, 1985
12,4	3,8	то же	нет данных	0	-440	То же
14,5	1,6	то же	нет данных	0,6	-420	То же
9,8	3,6	то же	нет данных	0,2	-570	Таусон и др., 1988
6,8	1,1	то же	нет данных	1	-780	Макеев, 1985
7,2	1,3	то же	нет данных	1	-750	То же
6,6	1,2	то же	нет данных	1	-780	То же
7,0	1,5	то же	нет данных	1	-760	То же
6,6	2,3	то же	нет данных	1	-750	То же

Примечание. Использованы только данные по кристаллам, не содержащим высоких концентраций меди, а также других политипов кроме 2Н и 3С (3С/3С').

соких ее отрицательных значениях превращение либо идет до конца с образованием структуры 3С или 3С/3С', либо приводит к образованию более сложной политипной структуры - 4Н или 6Н (Макеев, Таусон, 1979).

На основании полученных данных нетрудно представить механизм формирования подобных "смешанных" структурных состояний ZnS в природных низкотемпературных условиях, используя в качестве модели рис. 8.2. Первоначальное образование кристаллов 2Н вызвано фазовым размерным эффектом: структура 2Н оказывается термодинамически устойчивой в микрочастицах в отношении стабильной "в объеме" формы 3С (Таусон, Абрамович, 1982) и в этих условиях свободная энергия осуществляющих сдвиговые превращения ДУ не может быть отрицательной: их образование невыгодно из-за роста поверхностной энергии. Таким образом, формируется первое в процессе структурного превращения состояние ВР, вынуждающим фактором которого является развитая поверхность фазы. С увеличением кристаллитов и выходом из размерного ин-

тервала действия ФЭ структурные превращения начинают происходить и осуществляются до конца, если активность серы в системе достаточно высока (концентрация собственных донорных дефектов соответственно мала) и кристаллы не содержат структурно-активных примесей в повышенных концентрациях. При низких активностях серы и высоких содержаниях Mn, Cd в кристаллах, вероятно, возникает новое состояние вынужденного равновесия. Таким образом, присутствующие в кристаллах точечные дефекты, если они имеются в достаточных концентрациях, препятствуют развитию быстрых бездиффузионных превращений и в принципе, могут способствовать проявлению вынужденных равновесий при полиморфном переходе 2H-3C в сульфиде цинка.

Сульфид ртути. В вопросе о влиянии примесных и собственных точечных дефектов на превращение киноварь-метациннабарит в HgS до сих пор многое остается неясным, хотя качественно о понижении температуры инверсии под влиянием изоморфных примесей известно уже довольно давно (Dickson, Tunnell, 1959). Наиболее подробно нами изучалась с этой точки зрения система Hg-Zn-S (Таусон и др., 1983), ограниченные данные получены по системам Hg-Fe-S и Hg-Pb-S (Таусон и др., 1986). В основном все эти исследования выполнены методом термоградиентного гидротермального синтеза ассоциаций киноварь+метациннабарит в присутствии добавочных фаз - индикаторов режима активности серы в системе: жидкой ртути или серы (Hg-Zn-S, Hg-Pb-S) или пирротина, пирита (Hg-Fe-S). Мы не будем останавливаться на методических подробностях опытов и исходной экспериментальной информации, если они не имеют прямой связи с рассматриваемой в данном разделе проблемой взаимоотношения модификаций HgS. Эти вопросы детально освещены в цитированных выше работах.

Полученные нами данные однозначно показывают, что в "чистой" системе Hg-S метациннабарит (β -HgS со структурой сфалерита) является незакаливаемой фазой и связан с киноварью (α -HgS) быстрым топотаксическим превращением, возможно, мартенситного типа. Этот вывод полностью подтверждают данные других авторов (Terree, Monier, 1964; Cruceanu, Nistor, 1969 и др.). Встречающиеся в литературе высказывания о том, что "...обратный переход черной HgS в красную модификацию происходит чрезвычайно медленно при температуре ниже температуры перехода" (Мельчакова, Киселева, 1989) утверждают нас во мнении, что и в этой системе возможно действие факторов, препятствующих быстрому бездиффузионным превращениям. Здесь мы сталкиваемся с той же ситуацией, что и в случае ZnS, но в еще более ярко выраженной фор-

ме, не затушеванной кинетикой фазового перехода, который в массивном образце HgS совершается мгновенно.

Эксперименты с малыми частицами HgS , в ходе которых определялись размерные пределы устойчивости β -формы с использованием количественного рентгенофазового анализа, гармонического анализа формы рентгеновских линий порошковых образцов и электронной микроскопии (Таусон, Абрамович, 1985; 1988) показали, что кристаллы β - HgS с относительно невысокой плотностью структурных дефектов при 250-270°C (т.е. в поле устойчивости макрокристаллов α -формы) значительно укрупняются (от 100 до 300-400 нм), прежде чем начинается их переход в α - HgS . Таким образом, метациннабарит в довольно широком интервале размеров частиц ведет себя как термодинамически стабильная фаза. Механизм действия развитой поверхности фазы как вынуждающего фактора ВР-фазовый размерный эффект - лучше всего может быть понят при рассмотрении тетраэдрических кристаллитов, наблюдавшихся в этих опытах (Таусон, Абрамович, 1988). Мы уже упоминали о том, что переход $mc \rightarrow sp$ в твердом состоянии в тетраэдрических кристаллах без их разрушения и нарушения геометрической формы неоднократно отмечался в экспериментальных работах. Образовавшиеся в наших гидротермальных опытах в процессе превращения $\beta \rightarrow \alpha$ - HgS при закалке кристаллы трансформированной киновари имели морфологию, характерную для метациннабарита (рис. 8.4), причем иногда почти идеальные тетраэдры и псевдооктаэдры были представлены в опытах красной формой HgS , но в отличие от ярко-красной ростовой киновари они были непрозрачными и имели темный оттенок. Как показали П.Тирри и Дж.-К.Монье (Terree, Monier, 1964), близость параметров c и a ячейки тригональной кинова-

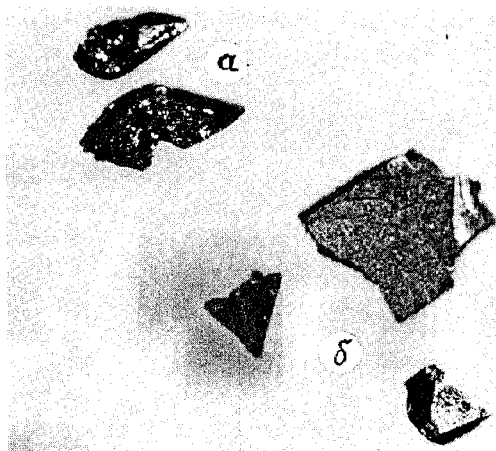


Рис. 8.4. Кристаллы ростовой (а) и трансформационной (б) киновари, полученные в опыте при 400°C и $P=100$ МПа в ассоциации с галенитом и жидкой серой в системе Hg-PbS . Увел.30

ри к параметрам решетки метациннабарита в направлениях [111] и [110] приводит к тому, что вновь возникающие кристаллы *сп* располагаются в метациннабаритовой матрице таким образом, что их направления [001] оказываются почти параллельными направлениям [111] решетки *мс*, а $[100]_{сп} \parallel [110]_{мс}$. Естественным результатом этого соответствия должна быть трансформация плоскостей тетраэдра в грани пинакоида кристаллов *сп*. Однако указанный наиболее экономичный с точки зрения упругой энергии путь трансформации оказывается "закрытым" в случае малых частиц β -фазы из-за невыгодного соотношения поверхностных энергий исходной и возникающей фаз ($\sigma_{сп}^{0001} - \sigma_{мс}^{111} \sim 0,5$ Дж/м² (Таусон, Абрамович, 1988)), что обеспечивает устойчивость метациннабарита при температурах ниже точки α - β -превращения ($\sim 345^\circ\text{C}$) вплоть до размеров его частиц порядка 300-400 нм. Интересно заметить, что подобный эффект, по-видимому, обнаруживается и в природных условиях. Так, β - и α -HgS, установленные при изучении современных минералов Апапельских источников на Камчатке (температура воды в источниках $\sim 95^\circ\text{C}$), характеризуются размерами частиц 50-80 и 1000-10000 нм соответственно (Сауков и др., 1972), что вполне согласуется с экспериментальными и расчетными данными по "размерной задержке" превращения в этих условиях (Таусон, Абрамович, 1985; 1988). Таким образом, как и в случае ZnS, на ранних стадиях образования кристаллов сульфида ртути устойчивость его метастабильной в объеме формы - метациннабарита - обеспечивается ФРЭ. Возникающее при этом состояние ВР, в котором находится β -форма, сохраняется до размеров частиц порядка 300 нм. Можно ожидать, что при дальнейшем увеличении размера кристаллов начнется переход $\beta \rightarrow \alpha$ и роль вынуждающего фактора перейдет к когерентной межфазовой границе в условиях различия фаз по концентрации точечных дефектов. Ниже мы проанализируем эту возможность более подробно. Сейчас же представляется важным изложить необходимые для дальнейшего рассмотрения экспериментальные данные.

Анализ литературных источников по полиморфизму HgS показывает, что наиболее распространенными точечными дефектами в сульфиде ртути, влияющими на переход, являются собственные нестехиометрические дефекты и изоморфные примесные атомы, прежде всего - Zn и Fe. Результаты изучения равновесия киноварь-метациннабарит в системе Hg-Zn-S в различных условиях ее стехиометрии (при избытке Hg или S) представлены на рис. 8.5.

При изучении составов и стехиометрии фаз в этой системе применяли рентгеноспектральный микроанализ и рентгеновские методы определения интегральных интенсивностей дифракционных отражений и параметров элементарной ячейки (Таусон и др., 1983).

При рассмотрении рис. 8.5 обнаруживается заметное смещение линии составов метациннабарита, равновесного с киноварью, в сторону HgS при увеличении активности серы в системе. Предельная величина смещения при $300-250^{\circ}C$, отвечающая возрастанию f_{S_2} на 7-8 порядков, составляет $\sim 3-5$ мол.%. Полученные результаты подтверждают установленное Р.В.Поттером и Х.Л.Барнсом (Potter, Barnes, 1978) понижение температуры α - β -превращения в HgS при переходе от равновесия $HgS-Hg_L$ к равновесию $HgS-S_L$. Данные указанных авторов представлены на рис. 8.5 после их приведения к давлению 100 МПа с использованием величины $dT/dP=0,37$ град/МПа (Тонков, Сорокин, 1975). Из рассмотрения рис. 8.5 можно заключить, что увеличение f_{S_2} в системе вплоть до появления в ней жидкой серы способно понизить температуру равновесия киноварь-метациннабарит на $\sim 30-50^{\circ}C$ дополнительно к тому понижению, которое вызывает введение в HgS сульфида цинка. Что касается киновари, то она, видимо,

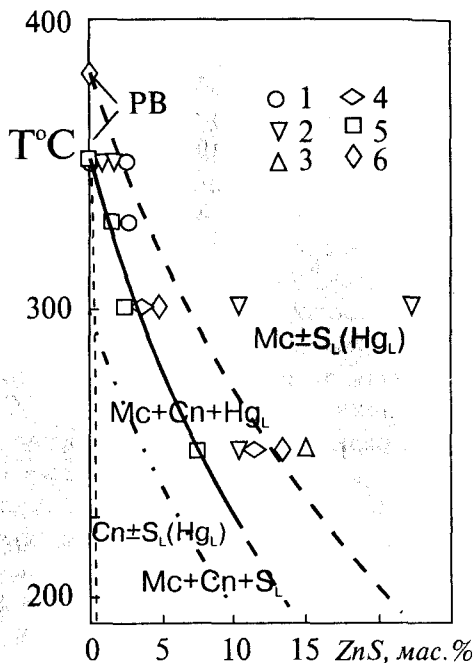


Рис. 8.5. Диаграмма фазовых равновесий части системы $Hg-Zn-S$ при $P=100$ МПа. 1 - твердый раствор на основе метациннабарита (Mc); 2 - Mc в равновесии с жидкой серой ($Mc+S_L$); 3 - Mc в равновесии с жидкой ртутью ($Mc+Hg_L$); 4 - Mc в равновесии с киноварью при отсутствии буфера летучести серы; 5 - Mc в равновесии с киноварью и жидкой серой ($Mc+Cn+S_L$); 6 - Mc в равновесии с киноварью и жидкой ртутью ($Mc+Cn+Hg_L$). Штрихпунктирная линия - расчет составов метациннабарита в равновесии с киноварью и жидкой серой при 0,1 МПа, исходя из данных для 100 МПа. PB - данные Р.В.Поттера и Х.Л.Барнса (Potter, Barnes, 1978), приведенные к 100 МПа

почти свободна от цинка. Микроанализом цинк в киновари не установлен ни в одном случае, то есть его содержание явно меньше 0,1 мас.% и, возможно, не превосходит 0,05 мас.% (Таусон, Абрамович, 1980). Этот факт отражен на рис. 8.5: поле киновари ограничено линией, почти сливающейся с осью ординат.

Данные о понижении температуры α - β -перехода под действием примеси FeS представлены на рис. 8.6. Сульфид железа влияет на переход примерно так же, как и ZnS, хотя данные для FeS менее надежны из-за применения в этом случае только химического, а не микрозондового анализа. Теоретически FeS может оказывать даже более сильное влияние, т.к. условия опытов соответствовали f_{S_2} вблизи линии равновесия пирит-пирротин, а не максимальному ее значению, отвечающему равновесию с S_L . Практически же увеличение f_{S_2} и переход в поле пирита сразу вызывает образование ассоциации киноварь+пирит.

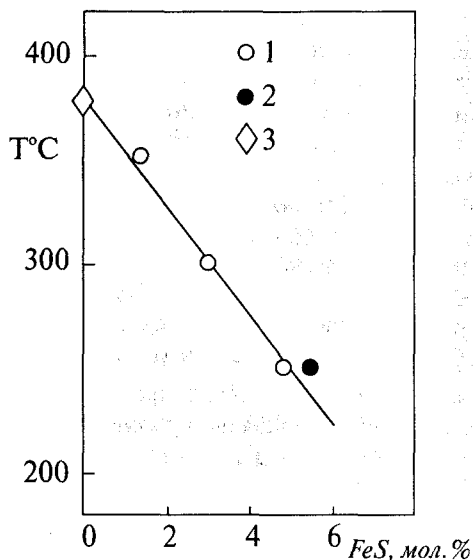


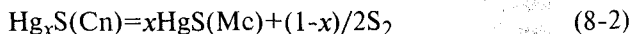
Рис. 8.6. Понижение температуры превращения α - β -HgS в системе Hg-Fe-S при P~100 МПа. 1 - Cn+Mc+Po; 2 - Mc+Po+Py; 3 - см. рис. 8.5

Интересный эффект обнаружен в системе Hg-Pb-S: он состоит в повышении температуры равновесия α - β -HgS в присутствии S от ~352 до ~400°C под влиянием всего лишь 0,01 мас.% примеси Pb (Таусон и др., 1986). Эффект требует более обстоятельного исследования; он предположительно вызван тем, что PbS, будучи микрокомпонентом в обеих фазах HgS, несколько более растворим в α -модификации, где Pb имеет возможность находиться в октаэдрическом окружении, хотя и сильно искаженном.

Существует еще несколько примесных элементов, способных понизить температуру α - β -перехода. Однако, они либо оказывают очень незначительное влияние, как например Cu, понижающая

температуру инверсии максимально на $\sim 25^\circ\text{C}$ (Кулаков и др., 1985), либо, обладая достаточно высокой растворимостью в обеих формах HgS (например, селен), должны присутствовать в системе в высоких концентрациях (Vostog et al., 1987), что редко наблюдается в природных условиях (Таусон и др., 1983).

Отмеченное выше влияние f_{S_2} на переход киноварь-метациннабарит ставит вопрос о возможной нестехиометричности как причине этого явления. В принципе, ~ 30 - 50 -градусное смещение равновесия под действием нестехиометрических дефектов вполне реально. Однако, имеются серьезные разногласия в оценке концентрации собственных точечных дефектов в HgS и ширины области его гомогенности (Таусон и др., 1983; Potter, Barnes, 1978). В противоположность традиционным представлениям (Kullerud, 1965; Mills, 1974), Поттер и Барнс установили относительно широкую область гомогенности твердого HgS, превосходящую 2,5 ат.% Hg при $T > 200^\circ\text{C}$. Полученные позднее прямые аналитические данные по составам α -HgS и β -(Hg,Zn)S, а также результаты анализа соотношений интегральных интенсивностей дифракционных отражений и определения параметров элементарных ячеек (Таусон и др., 1983) показывают, что с точностью до первых сотых долей отношение Me/S в фазах не отличается от единицы. Это означает, что ширина области гомогенности HgS не превышает 0,25-0,75 ат% HgS. Приближенная оценка максимальной степени нестехиометричности HgS (в равновесии с S_L) может быть выполнена на основе установленного выше ~ 30 - 50 -градусного смещения α - β равновесия. Такому смещению отвечает изменение энергии Гиббса перехода ($\Delta G_{0,T}^{tr}$) порядка 200 ± 100 Дж/моль*, откуда по уравнению изотермы реакции



можно найти величину отклонения от стехиометрии:

$$Z = 1 - x = - \frac{2\Delta G_{0,T}^{tr}}{RT \ln f_{S_2}}, \quad (8-3)$$

если допустить, что из веществ, участвующих в реакции (8-2), только сера не находится в стандартном состоянии. Последнее допуще-

*Расчет энергии Гиббса полиморфного превращения *сн-мс* выполнен В.Л.Таусоном (1990) по термодинамическим данным К.Миллса (Mills, 1974) и Л.В.Мельчаковой и И.А.Киселевой (1989). Интервал ошибок фиксирует расхождение между этими данными, которое может быть связано с тем, что в первом случае используется оценочное уравнение для C_p β -HgS и, вероятно, не вполне точное значение ΔH перехода, во-втором - требуется экстраполяция C_p из более высокотемпературной области, правомерность которой не ясна.

ние не содержит большой ошибки в случае низких концентраций дефектов. Например, в пирротине (Fe_{1-x}S) при $Z \sim 0,005$ активность FeS составляет 0,992, в дигените (Cu_{2-z}S) активность Cu_2S при той же величине Z - около 0,995 (Toulmin, Barton, 1964; Rau, 1974).

Расчет по (8-3) показывает, что $Z \sim 0,01 \pm 0,005$, т.е. ширина области гомогенности HgS составляет $0,25 \pm 0,15$ ат. % Hg , что хорошо согласуется с экспериментальным результатом М.М.Асадова (1985) - 0,4 ат. % при 470 К, но на порядок ниже величины, найденной Р.В.Поттером и Х.Л.Барнсом (Potter, Barnes, 1978). По-видимому, эти авторы имели дело с неравновесными фазами, либо допустили ошибку при определении составов фаз косвенным методом.

Полученный результат представляет интерес с точки зрения возможности реализации состояния ВР в процессе $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, поскольку указывает на существование значимых различий в концентрациях не только примесных (Zn , Fe), но и собственных точечных дефектов в фазах, контактирующих на межфазной границе. Предельная концентрация собственных точечных дефектов в HgS много выше, чем в ZnS , поэтому следует ожидать и большего их влияния на переход в первом случае, т.е. достаточно низких степеней превращения $\beta \rightarrow \alpha$ при избытке ртути в системе. С этим, по-видимому, связана устойчивость в природных условиях кристаллов метациннабарита, почти свободных от стабилизирующих примесей (Барышников и др., 1957; Васильев и др., 1969; Могаровский и др., 1983; Черницын и др., 1983). Вместе с тем, при повышенных содержаниях примесей, которые мало растворимы в одной из структурных форм, но хорошо - в другой (Zn и Fe в α - и β - HgS), и когерентном превращении создаются благоприятные условия для реализации ВР и частичного сохранения формы, неустойчивой в чистых бездефектных кристаллах. Понятно, что такие случаи уже не могут быть отнесены к истинному полиморфизму, а представляют собой скорее распад твердого раствора, сопровождающийся полиморфным превращением. Иллюстрацией сказанному могут служить кинетические данные по переходу метациннабарит-киноварь в HgS с примесями ZnS и FeS (рис. 8.7, 8.8). При построении кривых превращения за основу были взяты данные Н.З.Боктора и Р.Х.МакКаллистера (Voxtor, McCallister, 1979). Однако, значения массовой доли киновари (которая одновременно является и долей трансформированного метациннабарита, ξ) в смеси $mc+cn$ были откорректированы согласно уточненному градуировочному графику В.Л.Таусона и М.Г.Абрамовича (1985). Кроме этого, с целью оценить степень полноты перехода и показать, насколько далеко про-

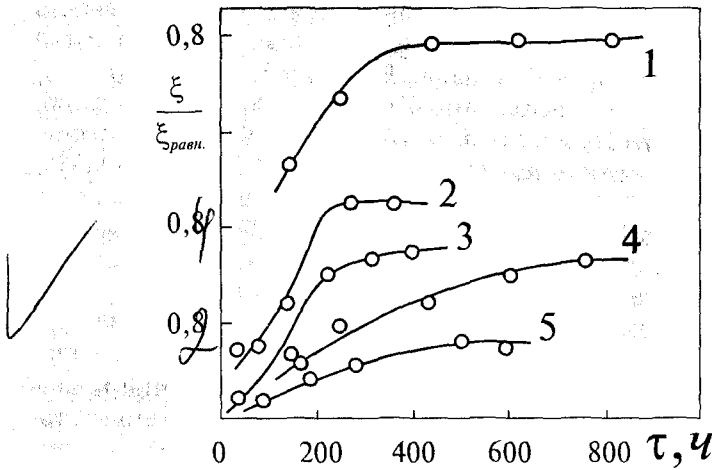


Рис. 8.7. Степень полноты реакции перехода цинксо­дер­жа­ще­го мета­цин­на­ба­ри­та в ки­но­варь в за­ви­си­мо­сти от вре­ме­ни. 1 - 200°C, 1,7 мас. % ZnS, де­фор­ми­ро­ван­ные по­ли­кри­стал­лы в при­сут­ст­вии жид­кой се­ры (дан­ные ав­то­ров); 2-5 - кривые по­стро­ены с ис­поль­зо­ва­ни­ем дан­ных Н.З.Бо­кто­ра и Р.Х.Мак-Кал­ли­сте­ра [Voctor, McCallister, 1979]; 2 - 200°C, 0,3 мас. % ZnS; 3 - 100°C, 0,3 мас. % ZnS; 4 - 200°C, 0,5 мас. % ZnS; 5 - 100°C, 0,5 мас. % ZnS

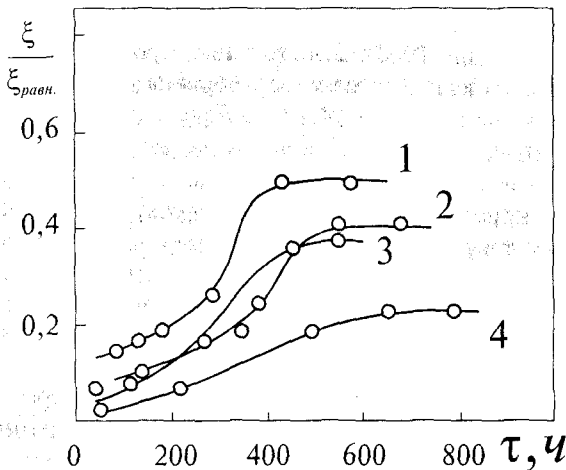


Рис. 8.8. Степень полноты реакции перехода желе­зо­со­дер­жа­ще­го мета­цин­на­ба­ри­та в ки­но­варь в за­ви­си­мо­сти от вре­ме­ни. Кривые по­стро­ены с ис­поль­зо­ва­ни­ем дан­ных [Voctor, McCallister, 1979]. 1 - 200°C, 0,6 мас. % FeS; 2 - 200°C, 1,0 мас. % FeS; 3 - 100°C, 0,6 мас. % FeS; 4 - 100°C, 1,0 мас. % FeS

двигается превращение исходной фазы в направлении истинно равновесного значения $\xi(\xi_{\text{равн}})$, определяемого фазовой диаграммой, кинетические кривые строились нами в координатах $\tau - \xi/\xi_{\text{равн}}$. Поскольку в равновесной с метациннабаритом киновари содержания ZnS (FeS) можно считать практически равным нулю, ее массовая доля (то есть доля трансформированного *mc*) в условиях истинного равновесия определяется по правилу рычага следующим образом:

$$\xi_{\text{равн}} = 1 - \frac{(X_{\text{MeS}}^{\text{mc}})_{\text{ис х}}}{(X_{\text{MeS}}^{\text{mc}})_{\text{равн}}}, \quad (8-4)$$

где $X_{\text{MeS}}^{\text{mc}}$ - содержание ZnS или FeS в мас.% в исходном метациннабарите и на фазовой границе соответствующей равновесной диаграммы (рис. 8.5, 8.6), приведенной к условиям кинетических опытов.

Таким образом, отклонение величины $\xi/\xi_{\text{равн}}$ от единицы характеризует степень достижения равновесия при переходе *mc* → *сп*. Из рис. 8.7 видно, что наибольшую степень превращения обнаруживает метациннабарит, подвергшийся пластическому деформированию при небольшом механическом напряжении и имеющий размер блоков порядка 50 нм. Этот образец был получен нами в гидротермальных экспериментах и содержал 1,7 мас.% ZnS. Отжигу при 200°C в присутствии жидкой серы подвергались деформированные поликристаллы с размером зерна порядка 0,0п мм. Недеформированные порошковые образцы *mc*, полученные Боктором и МакКалистером (Voctor, McCallister, 1979), обнаруживают гораздо меньшие степени превращения несмотря на более низкие содержания в них примесей, причем, как и следовало ожидать, степень превращения тем больше, чем выше температура и чем ниже содержание примесного компонента (рис. 8.7, 8.8). Но наиболее интересный для нас вывод из представленных на этих рисунках данных состоит в том, что в большинстве случаев фиксируется достижение некоторого постоянного, неизменного во времени, но отличного от единицы значения $\xi/\xi_{\text{равн}}$. Появление площадок на кинетических кривых, по нашему мнению, может быть связано не только с кинетическим эффектом торможения границ зерен примесями, как полагают Н.З.Боктор с соавторами (Voctor, McCallister, 1979; Voctor et al, 1987), но и с установлением состояния ВР в процессе перехода. Мы вернемся к этому вопросу в разд. 8.1.4, где будут представлены данные термодинамических расчетов. Здесь же заметим, что, учитывая проявление ВР, легко объяснить высокую степень пре-

вращения (почти 80%) деформированного метациннабарита, содержащего довольно много цинка. Возникающие при деформации межблочные границы, вблизи которых атомные смещения максимальны и образование киновари наиболее вероятно, далеко не всегда совпадают с плоскостями когерентного сопряжения взаимопревращающихся фаз. Поэтому ВР устанавливается лишь после того, как большая часть метациннабарита превратится в киноварь некогерентно, т.е. по механизму облегченного деформацией зарождения и роста новой фазы.

Суммируя экспериментальные данные по превращениям в ZnS и HgS , следует заключить, что причина образования и устойчивости полиморфных модификаций вне областей стабильности чистых бездефектных фаз может быть связана с последовательной реализацией ВР двух типов. Первое из этих состояний вызвано действием такого вынуждающего фактора, как развитая внешняя поверхность фазы. Второе вызвано образующейся в процессе превращения когерентной межфазной границей (или каким-либо иным вынуждающим фактором) и реализуется в условиях различия в составах фаз по концентрациям собственных или примесных точечных дефектов. Оба эти состояния, как видно из табл. 7.1, могут быть стабильными вынужденными равновесиями, однако, первое из них далеко не всегда наблюдается в природных условиях, поскольку с ростом размера частиц свободная поверхность перестает выступать как вынуждающий фактор. Поэтому первое из упомянутых состояний ВР, скорее всего, отвечает за образование, а второе - за сохранение полиморфных форм вне полей устойчивости их чистых бездефектных кристаллов.

8.1.2. Теория полиморфного перехода в твердых растворах с образованием когерентных фаз

Основой проводимого ниже рассмотрения является работа В.Л.Таусона и В.В.Акимова (1991). Будем считать, что переход начинается в однородном бинарном твердом растворе с концентрацией примесного компонента X_0 . Исходные кристаллы такого состава в структурном отношении представляют собой неустойчивую в данных P, T - условиях полиморфную модификацию. За стандартное состояние каждой из модификаций принимается недеформированное и ненапряженное состояние соответствующей кристаллической матрицы. В общем случае рассматривается открытая система.

Модель когерентного полиморфного перехода в твердом растворе аналогична рассмотренной А.Л.Ройтбурдом (1984): в результате образования в первичной фазе (α') плоскопараллельной пластины вторичной фазы (α''), когерентно сопряженной с α' , имеет место плоская деформация контактирующих фаз, описываемая тензорами полных деформаций (ϵ'_{ij} и ϵ''_{ij}) или тензорами полных напряжений (σ'_{ij} и σ''_{ij}). Данная микроструктура гетерофазного кристалла устойчива, когда полиморфные модификации имеют близкие значения модулей сжатия и сдвига (K и μ соответственно) (Ройтбурд, 1984). При малых деформациях (в области выполнения условий линейной теории упругости) величины ϵ'_{ij} , ϵ''_{ij} , σ'_{ij} и σ''_{ij} можно представить в виде сумм

$$\begin{aligned}\epsilon'_{ij} &= \bar{\epsilon}'_{ij} + \tilde{\epsilon}'_{ij}, \\ \epsilon''_{ij} &= \bar{\epsilon}''_{ij} + \tilde{\epsilon}''_{ij}, \\ \sigma'_{ij} &= \bar{\sigma}'_{ij} + \tilde{\sigma}'_{ij}, \\ \sigma''_{ij} &= \bar{\sigma}''_{ij} + \tilde{\sigma}''_{ij},\end{aligned}\tag{8-5}$$

где $\bar{\epsilon}'_{ij}$ и $\bar{\sigma}'_{ij}$ ($\bar{\epsilon}''_{ij}$ и $\bar{\sigma}''_{ij}$) - тензоры деформаций и напряжений, обусловленные образованием когерентной фазы $\alpha'(\alpha'')$ при постоянном составе твердых растворов ($X'=X''=X_0$); $\tilde{\epsilon}'_{ij}$ и $\tilde{\sigma}'_{ij}$ ($\tilde{\epsilon}''_{ij}$ и $\tilde{\sigma}''_{ij}$) - тензоры деформаций и напряжений, определяющие дополнительную деформацию (напряжение), возникающую из-за изменения состава твердого раствора $\alpha'(\alpha'')$.

Определим величины $\bar{\epsilon}'_{ij}$ и $\bar{\epsilon}''_{ij}$. Будем считать, что компоненты векторного поля смещений, описывающего плоскую деформацию гетерофазного кристалла, имеют вид

$$\bar{u}'_x = \beta_x X \xi; \quad \bar{u}'_y = \beta_y Y \xi\tag{8-6}$$

для фазы α' и

$$\bar{u}''_x = -\beta_x X(1 - \xi) \quad \text{и} \quad \bar{u}''_y = -\beta_y Y(1 - \xi)\tag{8-6'}$$

для фазы α'' . Здесь β_x и β_y - константы, физический смысл которых будет раскрыт ниже, X и Y - Декартовы координаты, ξ - степень превращения первичной фазы, определяемая через объемы фаз:

$$\xi = \frac{V''}{V' + V''}.\tag{8-7}$$

Согласно (8-6, 8-6'), смещения линейно зависят от степени превращения исходной фазы. Такое предположение оправдано, если переход сопровождается небольшим объемным эффектом, либо если объем одной из фаз значительно превосходит объем другой, т.е.

если ξ близко к 0 или к 1. Данное условие не является принципиальным и используется только для упрощения следующих ниже выкладок.

Из выражений (8-6, 8-6') следует, что ненулевые компоненты тензора деформаций будут для фазы α' иметь следующий вид:

$$\bar{\epsilon}'_{xx} = \beta_x \xi \quad ; \quad \bar{\epsilon}'_{yy} = \beta_y \xi, \quad (8-8)$$

а для фазы α'' :

$$\bar{\epsilon}''_{xx} = -\beta_x(1-\xi) \quad , \quad \bar{\epsilon}''_{yy} = -\beta_y(1-\xi). \quad (8-9)$$

Вблизи $\xi=1$, когда полиморфный переход почти завершен, деформация кристаллической структуры в направлении координатных осей X и Y , образующих плоскость, параллельную поверхности межфазовой границы, становится равной β_x и β_y . Следовательно, β_x и β_y имеют смысл линейной дилатации упругой среды в направлении соответствующих осей. Тогда тензор собственных деформаций ϵ^0_{ij} полиморфного перехода, переводящий любую точку первичной фазы $M(X' Y' Z')$ в соответствующую точку вторичной фазы $M(X'' Y'' Z'')$ в отсутствие напряжений будет иметь вид:

$$\epsilon^0_{ij} = \begin{vmatrix} \beta_x & 0 & 0 \\ 0 & \beta_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (8-9)$$

Используя обобщенный закон Гука для изотропных тел (см. уравнение (7-19)), можно перейти к выражениям, определяющим компоненты тензора напряжений $\bar{\sigma}'_{ij}$ и $\bar{\sigma}''_{ij}$. Для фазы α' получаем:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}'_{xx} &= K' \xi (\beta_x + \beta_y) + \frac{2}{3} \mu' \xi (2\beta_x - \beta_y); \\ \bar{\sigma}'_{yy} &= K' \xi (\beta_x + \beta_y) + \frac{2}{3} \mu' \xi (2\beta_y - \beta_x); \\ \bar{\sigma}'_{zz} &= K' \xi (\beta_x + \beta_y) - \frac{2}{3} \mu' \xi (\beta_x + \beta_y); \end{aligned} \quad (8-10)$$

и, соответственно, для α'' :

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}''_{xx} &= -K''(1-\xi)(\beta_x + \beta_y) - \frac{2}{3} \mu''(1-\xi)(2\beta_x - \beta_y); \\ \bar{\sigma}''_{yy} &= -K''(1-\xi)(\beta_x + \beta_y) - \frac{2}{3} \mu''(1-\xi)(2\beta_y - \beta_x); \\ \bar{\sigma}''_{zz} &= -K''(1-\xi)(\beta_x + \beta_y) + \frac{2}{3} \mu''(1-\xi)(\beta_x + \beta_y). \end{aligned} \quad (8-10')$$

Ограничимся, как и в предыдущем рассмотрении (гл.6), вполне корректным, хотя и упрощенным подходом к упругой модели точечных дефектов, в котором для изоморфной смеси принимается модель концентрационного расширения упругой среды, содержащей однородно распределенные по объему центры дилатации (Гайдуков, Любов, 1979). Тензор деформаций при этом определится выражением

$$\tilde{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{3} \gamma^{-1} \frac{\Delta V_a}{V_a} \delta_{ij} (X - X_0) \quad , \quad (8-11)$$

где γ определен в разд. 6.1, ΔV_a - разность атомных объемов матрицы и изоморфной примеси, $1/V_a$ - число атомов в единице объема. Соответственно, тензор напряжений описывается выражением (6-4).

Введем обозначение $A = \gamma^{-1} \frac{\Delta V_a}{V_a}$. В дальнейшем, при определении энергии Гиббса когерентных фаз, нам понадобятся формулы, выражающие независимые скаляры второй степени от тензора полных напряжений, т.е. величины $\text{tr}^2 \sigma_{ij}$ и $(\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr} \sigma_{ij})^2$. Используя формулы (6-4) и (8-10, 8-10'), находим:

$$\begin{aligned} \text{tr}^2 \sigma'_{ij} &= 9(K')^2 [\xi(\beta_x + \beta_y) + A' \Delta X']^2 \quad ; \\ (\sigma'_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr} \sigma'_{ij})^2 &= \frac{8}{3} (\mu')^2 \xi^2 (\beta_x^2 - \beta_x \beta_y + \beta_y^2) \quad ; \\ \text{tr}^2 \sigma''_{ij} &= 9(K'')^2 [(1 - \xi)(\beta_x + \beta_y) - A'' \Delta X'']^2 \quad ; \\ (\sigma''_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr} \sigma''_{ij})^2 &= \frac{8}{3} (\mu'')^2 (1 - \xi)^2 (\beta_x^2 - \beta_x \beta_y + \beta_y^2) \quad . \end{aligned} \quad (8-12)$$

В условия равновесия (7-20-22') в явном виде входит функция G , поэтому необходимо получить определяющее ее выражение.

В приближении линейной теории упругости, когда деформацию кристаллических тел можно считать незначительной, энергия Гиббса разлагается в ряд Тейлора по σ_{ij} до квадратичных членов вблизи некоторого напряженного состояния, характеризующегося тензором напряжений σ^*_{ij} :

$$G(\sigma_{ij}, X) = G(\sigma^*_{ij}, X) + \varepsilon^*_{ij} \sigma_{ij} - \left[\frac{\text{tr}^2 \sigma_{ij}}{18K} - \frac{1}{4\mu} (\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr} \sigma_{ij})^2 \right] \quad , \quad (8-13)$$

где ε^*_{ij} - тензор деформации напряженного состояния твердого тела. Как уже отмечалось, за стандартное состояние обеих фаз приня-

то ненапряженное ($\sigma_{ij}^* = 0$) и недеформированное состояние ($\epsilon_{ij}^* = 0$). В этом случае (8-13) можно записать в виде

$$G(\sigma_{ij}, X) = G(0, X) - \left[\frac{\text{tr}^2 \sigma_{ij}}{18K} - \frac{1}{4\mu} (\sigma_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr} \sigma_{ij})^2 \right]. \quad (8-14)$$

Подставляя (8-12) в (8-14) и переходя к мольным величинам, получаем:

$$G'(\sigma'_{ij}, x') = G'(0, x') - \left\{ \frac{K'}{2} [\xi(\beta_x + \beta_y) + A' \Delta x']^2 + \frac{2\mu'}{3} \xi^2 (\beta_x^2 - \beta_x \beta_y + \beta_y^2) \right\} V'; \quad (8-15)$$

$$G''(\sigma''_{ij}, x'') = G''(0, x'') - \left\{ \frac{K''}{2} [(1-\xi)(\beta_x + \beta_y) - A'' \Delta x'']^2 + \frac{2\mu''}{3} (1-\xi)^2 (\beta_x^2 - \beta_x \beta_y + \beta_y^2) \right\} V'';$$

(8-15')

где $G'(0, x')$ и $G''(0, x'')$ - мольные энергии Гиббса, V' и V'' - мольные объемы первой и второй фаз соответственно.

Нередко при твердофазовых превращениях и, в частности, при полиморфном переходе характерный размер выделений в одном измерении значительно меньше, чем в двух других, т.е. вторичная фаза имеет форму тонкой, плоской пластины (ламелли). При достаточно малой толщине ламеллей мы уже не можем пренебрегать энергией межфазовой поверхности, которая может вносить существенный вклад в полную энергию Гиббса системы. Поэтому выражения (8-15, 8-15') в общем случае следует дополнить членами, учитывающими вклад межфазовой границы:

$$\Delta G'_{\Pi} = \frac{\sigma' V'}{h'}; \quad (8-16)$$

$$\Delta G''_{\Pi} = \frac{\sigma'' V''}{h''}, \quad (8-16)$$

где σ' и σ'' - поверхностные межфазные энергии на единицу площади, h' и h'' - характерные размеры ламеллей фаз α' и α'' . В этих формулах учтено, что при плоской межфазовой границе энергетический терм, обусловленный Лапласовым давлением, равен нулю, а коэффициент формы равен единице. Случаи, когда микровыделения имеют более сложную форму, могут быть рассмотрены по аналогии с малыми частицами (разд. 9.1.2).

Переходя к рассмотрению стабильного ВР, напомним, что при установлении этого состояния должны выполняться условия механического и химического равновесия фаз и межфазовой границы (7-20-22'). Простая подстановка выражений (8-10) и (8-10') в условие механического равновесия каждой из фаз позволяет убедиться, что оно выполняется. Условие равновесия межфазовой границы (7-

22) отражает тот факт, что при механическом равновесии силы, действующие на межфазовую границу со стороны первой и второй фаз в направлении оси Z, равны и противоположно направлены, т.е.:

$$\sigma'_{zz} + \sigma''_{zz} = 0. \quad (8-17)$$

Поскольку компоненты тензора напряжений σ'_{zz} и σ''_{zz} зависят от параметра x_0 , то при изменении валового состава системы может меняться ориентация межфазовой границы по отношению к неподвижной системе координат. Мы не будем анализировать этот эффект более подробно, но заметим, что неоднородность химического состава выделений вторичной фазы может привести к искривлению межфазовой границы, а значит и к более сложной структуре гетерофазного кристалла, нежели принимаемая в рассматриваемой модели полиморфного перехода. Выражения (7-21) и (7-22') описывают изменение равновесного состава когерентных фаз в зависимости от температуры, степени превращения исходной фазы и начальной концентрации твердого раствора x_0 и могут быть решены численными методами как система нелинейных уравнений в отношении составов сосуществующих фаз после подстановки в них выражений (8-15, 8-15'), дополненных поверхностными термами в случае очень тонких ламелл. Конкретные численные примеры будут рассмотрены ниже.

Кроме стабильного вынужденного равновесия при полиморфном переходе, в принципе, может реализоваться и метастабильное состояние ВР. Согласно данному в разд. 1.4 определению, метастабильное ВР I типа характеризуется локальным минимумом полного термодинамического потенциала системы, в нашем случае, в отношении параметра ξ :

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0; \quad (8-18)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} > 0. \quad (8-18')$$

Мольная энергия Гиббса системы определяется выражением

$$G = \xi G'' + (1 - \xi) G', \quad (8-19)$$

в котором G' и G'' - мольные энергии Гиббса первой и второй фаз. Из условий (8-18, 8-18') следует:

$$G'' - G' + \xi \frac{\partial G''}{\partial \xi} + (1 - \xi) \frac{\partial G'}{\partial \xi} = 0; \quad (8-20)$$

$$2\left(\frac{\partial G''}{\partial \xi} - \frac{\partial G'}{\partial \xi}\right) + \xi \frac{\partial^2 G''}{\partial \xi^2} + (1-\xi) \frac{\partial^2 G'}{\partial \xi^2} > 0. \quad (8-20')$$

Частные производные в выражениях (8-20) и (8-20') находятся дифференцированием выражений (8-15) и (8-15')

$$\frac{\partial G'}{\partial \xi} = -\left\{K'[\xi(\beta_x + \beta_y) + A' \Delta x'](\beta_x + \beta_y) + \frac{4\mu'}{3} \xi(\beta_x^2 - \beta_x \beta_y + \beta_y^2)\right\} V'; \quad (8-21)$$

$$\frac{\partial G''}{\partial \xi} = -\left\{K''[(1-\xi)(\beta_x + \beta_y) - A'' \Delta x''](\beta_x + \beta_y) + \frac{4\mu''}{3} (1-\xi)(\beta_x^2 - \beta_x \beta_y + \beta_y^2)\right\} V''; \quad (8-21')$$

$$\frac{\partial^2 G'}{\partial \xi^2} = -\left\{K'(\beta_x + \beta_y)^2 + \frac{4\mu'}{3} \xi(\beta_x^2 - \beta_x \beta_y + \beta_y^2)\right\} V''; \quad (8-22)$$

$$\frac{\partial^2 G''}{\partial \xi^2} = -\left\{K''(\beta_x + \beta_y)^2 + \frac{4\mu''}{3} (1-\xi)(\beta_x^2 - \beta_x \beta_y + \beta_y^2)\right\} V'''. \quad (8-22')$$

Подставляя выражения (8-15, 8-15') и (8-21, 8-21') в (8-20), получим нелинейное уравнение, решив которое можно найти зависимость степени превращения ξ в состоянии метастабильного ВР I типа от температуры, начального состава смешанных кристаллов и степени когерентности межфазовой границы. Полученное таким образом уравнение имеет довольно сложную структуру, и его решение приходится искать численными методами. При этом устойчивость метастабильного ВР определяется условием (8-20'). Простая подстановка выражений (8-21-22') в (8-20') позволяет убедиться, что для полиморфных модификаций с близкими значениями упругих модулей и мольных объемов ВР устойчиво во всем интервале изменения параметра ξ . Для переходов, имеющих значительный объемный эффект, либо сопровождающихся резким изменением в упругих свойствах контактирующих фаз необходим дополнительный анализ для определения области изменения параметра ξ , в которой выполняется условие (8-20').

Если рассматривается закрытая система, то к уравнению (8-20) необходимо добавить условие постоянства валового химического состава:

$$\xi x'' + (1-\xi)x' = x_0. \quad (8-23)$$

Решение получившейся системы уравнений тоже находится численными методами.

Ниже мы рассмотрим результаты применения развитого формализма, описывающего когерентный полиморфный (политипный) переход, к конкретным объектам - твердым растворам на основе

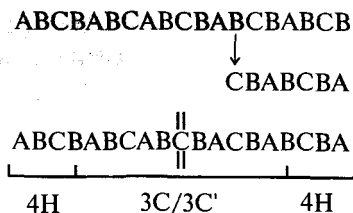
ZnS и HgS. Но перед этим коротко остановимся на проблеме образования сложных политипных и микродвойниковых структур в процессе полиморфного превращения.

8.1.3. Устойчивость политипов, микродвойниковых и доменных структур

Связь политипии кристаллов с точечными дефектами представляет интерес, прежде всего, с точки зрения выяснения природы этого необычного явления (Верма, Кришна, 1969). Влияние собственных и примесных точечных дефектов на реальную структуру политипных веществ известно на примере слюды, молибденита, муассанита и других минералов (Knippenberg, 1963; Таусон, Чернышев, 1981; Tairov, Tsvetkov, 1983; Newberry, 1979; Stockhert, 1985 и др.). Как показывают данные двух предыдущих разделов, вопрос о связи структуры политипа с определенными точечными дефектами может быть переведен в плоскость концепции вынужденных равновесий. Мы рассмотрим его на примере меди в ZnS, вызывающей стабилизацию политипа 4Н в природных кристаллах из рудопроявлений Пай-Хоя на Полярном Урале (Таусон и др., 1988).

В разделе 8.1.1 было показано, что гетероструктура 2Н+3С реализуется в процессе превращения в природных низкотемпературных условиях в смешанных кристаллах с повышенными содержаниями Cd и Mn, но без меди. Энергия Гиббса перехода должна быть на уровне $-400 \div -600$ Дж/моль, а при более низких ее значениях (< -700 Дж/моль), т.е. при меньших содержаниях указанных примесей, переход осуществляется до конца (табл. 8.1), если только не образуется более сложная политипная структура. Сказанное не означает, что состояние ВР не устанавливалось в этих кристаллах на протяжении всей их геологической истории, насчитывающей свыше 300 млн. лет. Напротив, тот факт, что большинство кристаллов сфалерита имеет микродвойниковую структуру 3С/3С', подтверждает возможность реализации ВР, вынуждающим фактором которого выступают внутрикристаллические (двойниковые) границы, к чему мы еще вернемся. Но все же в кристаллах, содержащих только CdS и MnS-компоненты, почти одинаково хорошо растворимые в фазах 2Н и 3С, по-видимому, не всегда имеется стимул для стабилизации иных, более сложных политипных структур. Ситуация меняется, когда кристаллы содержат повышенные количества меди. Как показано в наших предыдущих работах (Таусон и др. 1988; Таусон, Абрамович, 1988), медь обладает способностью, благодаря высокой диффузионной подвижности в ZnS, достигать дефектов и закреп-

ляться вблизи них. В то же время, вхождение Cu в базовые структуры безжелезистого ZnS (2Н и 3С) крайне ограничено, тогда как в цитированных выше работах отмечаются некоторые элементы структурного сходства вюртцита 4Н с ковеллином (CuS), что может быть причиной заметной, хотя и ограниченной смесимости между ZnS (в модификации 4Н) и CuS , в пределах нескольких мольных процентов последнего. Характерно, что 1 мол. % CuS увеличивает параметр "с" элементарной ячейки 4Н на 0,00016 нм, оставляя в то же время параметр "а" без изменения, что согласуется с размерными соотношениями ячеек 4Н и ковеллина (Таусон и др., 1988). Вюртцит 4Н не обладает абсолютной термодинамической устойчивостью, о чем свидетельствуют появление областей сфалеритовой структуры и довольно высокая концентрация дефектов упаковки в кристаллах даже в тех случаях, когда они содержат медь (Таусон, Чернышев, 1981). Но если эволюция исходных безмедистых кристаллов 4Н и 2Н во многих случаях завершалась образованием микродвойниковой структуры сфалерита, то в медьсодержащем 4Н исходная структура в значительной степени сохранялась в составе когерентных синтаксических сростаний с $3\text{C}/3\text{C}'$, в которых (111) 3C (или $(1\bar{1}1) 3\text{C}'$) || (0001) 4Н. Неполнота превращения объясняется тем, что медь не имеет возможности, вследствие низкой ее растворимости в структуре безжелезистого сфалерита, расположиться в участках $3\text{C}/3\text{C}'$. Это резко отличает Cu от таких примесей, как Mn и Cd , для которых подобное изменение слоевой последовательности не является непреодолимым препятствием. Таким образом, Cu будет концентрироваться в плоскости ДУ на границах блоков $3\text{C}/3\text{C}'$, что подтверждают данные рентгеноспектрального микроанализа и электронной микроскопии (Таусон и др., 1988). Достижимое состояние структуры кристалла может быть отнесено к вынужденному равновесию и продиктовано необходимостью сохранения фазового соответствия между 4Н и 3С в отношении меди, которая почти не растворяется в 3С, но может ограниченно входить в структуру 4Н. Отсутствие быстрой сдвиговой трансформации, которое создает предпосылку для реализации этого состояния, может быть объяснено следующим образом. Превращение 4Н в сфалеритовый микродвойник вызывается деформационными ошибками, возникающими в дефектной исходной структуре



Двумя чертами показана плоскость двойникования. Атомы меди, благодаря их относительно высокой подвижности, мигрируют к дислокациям и закрепляются вблизи них с образованием примесных атмосфер (Таусон и др., 1988). Очевидно, атомы Cu, обладая таким свойством, будут препятствовать движению дислокаций, осуществляющих процесс, показанный стрелкой на этой схеме.

Вопрос о том, какое количество Cu необходимо, чтобы приостановить превращение на определенном этапе, осложнен неравномерным распределением меди как внутри кристаллов, так и между отдельными зернами. Но это же обстоятельство создает благоприятные условия для его решения на основе данных раздельного изучения тесно ассоциирующих кристаллов вюртцита 4Н и сфалерита 3С (3С/3С'). Они обычно неплохо различаются визуально, несмотря на близость химических составов по всем элементам, кроме Cu. В табл. 8.2 мы сгруппировали образцы попарно (кроме случаев, когда не удалось выделить обе разновидности ZnS). Таблица построена, главным образом, на основе ранее опубликованных данных (Макеев, Таусон, 1979; Таусон и др., 1988). Для того, чтобы иметь возможность сравнить эти результаты с данными предыдущей таблицы по 2Н-3С- переходу, мы выполнили также оценку термодинамической движущей силы превращения 4Н-3С, т.е. энергии Гиббса соответствующего перехода. Согласно результатам энергетического анализа политипных переходов в ZnS (Таусон, 1985), она принималась равной 0,43 от величины свободной энергии трансформации 2Н-3С в смешанных кристаллах того же состава. Вкладом CuS в эту энергию пренебрегали. Расчеты выполнены для $T=350^{\circ}\text{C}$, их результаты представлены в последнем столбце табл. 8.2. Из рассмотрения таблицы ясно видно, что сохранность фазы 4Н определяется только содержанием в кристаллах CuS, которое должно для этого быть выше $\sim 0,3$ мол. %.

Если в присутствии Cu реализуется вынужденное равновесие, то оно не может рассматриваться как равновесие полиморфных модификаций, поскольку, вне зависимость от величины движущей силы превращения (-310 – -440 Дж/моль), состояние системы опре-

деляется наличием в кристаллах Cu, которая распределяется в фазу 4Н, находящуюся в состоянии равновесия с почти чистыми в отношении Cu участками кристаллов со структурой 3С (3С/3С').

Таблица 8.2

Степень полноты превращения 4Н-3С в природных твердых растворах (Zn, Mn, Cd, Cu)S

№ образца	Химический состав, мол. %			Мас.доля 3С(3С/3С')	$\Delta G_{625K}(4Н-3С)$ Дж/моль
	MnS	CdS	CuS		
1	2,20	2,16	0,45	0,24	-410
	1,95	2,23	0,08	1,0	-410
2	0,58	2,03	0,10	1,0	-440
3	0,89	2,57	0,02	1,0	-430
4	1,97	2,27	0,73	0,14	-410
5	0,80	1,78	0,4-2,8*	<0,1	-440
	0,64	1,84	0,22	>0,9	-440
6	7,64	1,52	0,34	0,18	-310
7	2,39	1,84	0,40	0,16	-410
	2,60	1,58	0,15	>0,9	-410
8	1,74	2,24	0,40	0,14	-420
	1,68	2,11	0,19	>0,9	-420
9	6,23	1,48	0,40	0,20	-340
	6,82	1,42	0,10	>0,9	-330
10	6,95	2,05	0,43	<0,1	-320
	6,53	2,11	0,18	>0,9	-330
11	6,27	2,38	0,4-2,0*	<0,1	-330

*Данные рентгеноспектрального микроанализа; медь очень неоднородно распределяется в этих пробах и атомно-абсорбционный анализ дает завышенные результаты, что связано, возможно, с присутствием зерен, содержащих собственные фазы меди.

Вообще, в механизме возникновения концентрационных неоднородностей при реализации состояний ВР существенно различными представляются роль и поведение точечных дефектов, совместимых со структурой фазы - продукта реакции в твердом состоянии (например, примесных дефектов Mn и Cd в ZnS) и точечных дефектов, частично или полностью не совместимых со структурой этой фазы (Zn_i и Cu в ZnS, Zn и Fe в HgS). В первом случае роль точечных дефектов состоит в том, что они понижают величину термодинамической движущей силы превращения (точнее, модуль этой величины) в такой степени, что она становится сопоставимой

с каким-либо другим энергетическим вкладом противоположного знака, либо просто затормаживают переход кинетически (см. предыдущий раздел).

Однако, сами эти дефекты участвуют в генерации химической неоднородности довольно косвенным образом, только в том смысле, что развившиеся в процессе превращения стохастические микрон неоднородности состава закрепляются в частично трансформированном кристалле с появлением межфазовой границы. Именно поэтому сосуществующие в поле устойчивости сфалерита фазы 3С и 2Н в ZnS заметно не различаются по концентрации структурно-активной примеси (Таусон, 1983). Несовместимые элементы ведут себя иначе: они непосредственно участвуют в генерации неоднородностей в процессе трансформации и устойчивость межфазовой границы в этом случае уже связана не столько с понижением термодинамической движущей силы превращения (из сопоставления таблиц 8.1 и 8.2 видно, что здесь нет явной зависимости, как в случае влияния на переход совместимых элементов), сколько с невозможностью перемещения границы в направлении исходной фазы без выхода из структуры последней несовместимого элемента. Для этого есть два пути: либо диффузионная его миграция через границу, которая в условиях стабильного ВР или метастабильного ВР I типа, когда существует химическое равновесие на границе, невозможна, но не исключена в случае метастабильного ВР II типа, либо распад исходной фазы на конечную и собственную фазу несовместимого элемента, происходящий в пределах блоков сохранившейся исходной структуры (если она была метастабильной или стала химически неустойчивой в результате изменения внешних термодинамических параметров). Как ясно из изложенного выше, в медьсодержащих кристаллах ZnS 4Н осуществляется, скорее всего, второй механизм. Но по всей вероятности, в процессе распада реализуется новое состояние ВР (см. табл. 7.1 и комментарии к ней). В большинстве случаев процесс разложения 4Н не доходит до появления собственной фазы Си и останавливается на стадии структуры, напоминающей хорошо известные для металлических сплавов зоны Гинье-Престона (Таусон и др., 1988; см. также главу I).

Вывод о возможности вынужденных равновесий, осуществляющихся в присутствии точечных дефектов, несовместимых со структурой фазы - продукта превращения в твердом состоянии, представляет интерес для теории полиптипии кристаллов. Действие вынуждающих факторов, которое сопряжено с возникновением различий в составах фаз по концентрациям точечных дефектов, может иметь ключевое значение для разрешения противоречия

между Правилom фаз и многочисленными сосуществующими политипными структурами. Действительно, нередко в одном даже небольшом кристалле ZnS или SiC, выращенном в строго контролируемых условиях, обнаруживают несколько структурно различных форм, что непримиримо с Правилom фаз Гиббса. Более того, в некоторых случаях трудно говорить о метастабильности (Muller, 1952). Целый ряд сложных политипов сульфида цинка обнаружен в природе, причем образовались они явно в низкотемпературных условиях, далеких от области перехода 3С-2Н (Таусон, 1985). Привлекая рассмотренные выше (раздел 8.1.1) данные о превращениях в ZnS и концепцию вынужденных равновесий, ситуацию можно представить следующим образом. На начальных этапах фазообразования устойчивость 2Н-формы обеспечивается соотношением объемных и поверхностных сил, но увеличение размера кристаллитов со временем приводит к необходимости поддержания баланса сил на все более низком энергетическом уровне. Каждому такому уровню отвечает состояние ВР, которое может соответствовать сложной политипной структуре, если вводимые ДУ располагаются в определенном порядке. Если при этом в кристалле окажется примесь, кристаллохимически совместимая с данной структурой, или собственные точечные дефекты определенного типа, то вынужденное равновесие может быть осуществлено далеко за пределами того интервала размеров кристаллов, где главная роль принадлежит поверхностным силам. Отсюда ясно, что причиной часто наблюдаемой синтаксии многих политипных структур в одном небольшом кристалле (Strock, Brophy, 1955) является исходно неравномерное распределение ДУ и точечных дефектов. Приведенные выше данные по характеру распределения Си в природных образцах ZnS говорят о возможности "приспособления" кристалла к новым размерам не только путем перестройки структуры, но и путем перераспределения легкоподвижной примеси. Не исключено, что именно по этой причине процесс структурных превращений при росте кристаллов ZnS в низкотемпературных условиях не всегда приводит только к сфалеритовой (или микродвойниковой) структуре, а иногда завершается более сложной политипной формой. По мнению Ю.М. Таирова и В.Ф. Цветкова (Таиров, Tsvetkov, 1983), политипы SiC также образуются в результате превращений в исходной фазе (в этом случае - 3С), сформированной на начальных стадиях роста благодаря влиянию поверхностной энергии. Структура 3С релаксирует, приспособляясь к увеличивающемуся размеру зародившегося слоя или кристаллита.

Если стабилизирующие дефекты отсутствуют, а концентрации

совместимых примесей недостаточно велики, то в результате превращений в кристаллах как в процессе их роста, так и после него, будет образована микродвойниковая структура.

В общем случае структурных доменов - двойников толщина доменов определяется двумя противоположно действующими факторами (Ройтбурд, 1968): с одной стороны, чем тоньше домены, тем меньше поверхностная энергия составного кристалла, с другой - уменьшение толщины доменов приводит к увеличению плотности доменных стенок и как следствие - к повышению объемной энергии кристалла. А.Л.Ройтбурд (1968) получил геометрические условия, которым должны удовлетворять собственные деформации новой фазы, чтобы полная энергия упругих деформаций была равна нулю. В случае, если тензор собственных деформаций $\hat{\epsilon}_0$ имеет сдвиговую компоненту, равновесной формой доменов будет пластина с малым отношением толщины к другим линейным размерам и условие будет иметь вид:

$$\hat{\epsilon}_0 = 1/2(\mathbf{S} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}) . \quad (8-24)$$

где \mathbf{S} - произвольный вектор, \mathbf{n} - единичный вектор нормали к поверхности пластины.

При выполнении этого условия образование пластинчатого, полисинтетически сдвойникового кристалла может быть более выгодным с энергетической точки зрения, чем существование однородного по собственным деформациям по всему объему кристалла, имеющего различные дефекты, например, дислокации, обычно появляющиеся при фазовых переходах. Если собственные макродеформации не удовлетворяют условию (8-24), возможно формирование доменной структуры в более мелком масштабе, то есть распад отдельных доменов на микродомены, но с тем условием, чтобы макродеформация, полученная от такого распада, все же удовлетворяла (8-24):

$$\bar{\hat{\epsilon}}_0 = \frac{1}{V} \sum_i \hat{\epsilon}_{oi} v_i = \frac{1}{2}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{S}) , \quad (8-25)$$

где $\bar{\hat{\epsilon}}_0$ - средняя макродеформация, $\hat{\epsilon}_{oi}$ - микродеформация каждого домена, v_i - объем микродомена, V - объем макродомена.

Когда такая доменная структура сформирована, она не только остается устойчивой к флуктуациям положения междоменных границ (изменению формы доменов), но и может эволюционировать под влиянием термических или деформационных воздействий (Ройтбурд, 1968). Вынуждающим фактором в данном случае выступают междоменные границы; их исчезновение может быть вызвано только процессом свободной перекристаллизации.

8.1.4. Численное моделирование вынужденных равновесий в сульфидах цинка и ртути

Ниже мы постараемся формально более строго рассмотреть, какие типы ВР могут реально осуществляться при полиморфных превращениях. Основной расчетов являются выкладки, представленные в разд. 8.1.2. Заметим, что будут анализироваться только те случаи, которые доступны для количественного изучения в плане как их концептуальной обоснованности, так и наличия необходимых исходных данных.

Сульфид цинка. Исходные данные по степеням превращения при различных составах кристаллов в рамках тройной системы ZnS-MnS-CdS содержатся в табл.8.1 (переход 2Н-3С) и в работе А.Б.Макеева и В.Л.Таусона (1979) (4Н-3С и 6Н-3С). Энергия Гиббса вюртцит-сфалеритового перехода в чистом веществе принята по данным В.Л.Таусона и Л.В.Чернышева (1981). При температуре 350°C, соответствующей условиям образования природных кристаллов ZnS с повышенными содержаниями MnS и CdS (табл.8.1), эти данные согласовываются со стабильной фазовой диаграммой ZnS-MnS в рамках двухпараметрической модели твердых растворов (Margules, 1895) при следующих значениях параметров Маргулеса для вюртцита (wz) и сфалерита (sp) соответственно: $\alpha_2^{wz}=14$ кДж/моль, $\alpha_3^{wz}=-66$ кДж/моль, $\alpha_2^{sp}=16$ кДж/моль, $\alpha_3^{sp}=-52$ кДж/моль. При этом мы не делаем различия между компонентами MnS и CdS ввиду их аддитивного влияния на сфалерит-вюртцитовое превращение (Таусон, Чернышев, 1981), а диаграмму ZnS-MnS используем потому, что в большинстве случаев MnS является основной примесью. Следует иметь в виду, что одним из авторов настоящей книги были получены более низкие свободные энергии сфалерит-вюртцитового превращения (Урусов, 1979), которые могут быть согласованы с равновесной фазовой диаграммой при 350°C в рамках регулярной модели с параметрами $Q^{wz}=7$ кДж/моль и $Q^{sp}=8$ кДж/моль. Однако оказалось, что это не имеет принципиального значения в плане анализа рассматриваемого ниже эффекта. Причина состоит в следующем. Полностью равновесная фазовая диаграмма, отвечающая ненапряженным, недеформированным фазам, изменяется для когерентных фаз, что вносит соответствующие энергетические "возмущения" в оба сосуществующих твердых раствора. Параметры взаимодействия в твердых растворах сфалерита и вюртцита почти одинаковы; в модели Маргулиса также наблюдается близкое соответствие параметров α_2^{sp} и α_2^{wz} ,

α_3^{sp} и α_3^{wz} . Поэтому и реакция на указанное "возмущение" в принципе оказывается одной и той же. Впрочем, ситуация может резко измениться, если энергетические характеристики твердых растворов сосуществующих модификаций существенно различаются.

В расчетах принимали следующие значения упругих модулей: $K^{sp}=75,9$ ГПа, $\mu^{sp}=32,1$ ГПа, $K^{wz}=73,5$ ГПа, $\mu^{wz}=30,0$ ГПа (Берч, 1969; Францевич и др., 1982; Даньков и др., 1982). Линейную дилатацию рассчитывали в изотропном приближении:

$$\beta_x = \beta_y = \pm \frac{2\left(\sqrt[3]{V^{wz}} - \sqrt[3]{V^{sp}}\right)}{\left(\sqrt[3]{V^{wz}} + \sqrt[3]{V^{sp}}\right)}, \quad (8-26)$$

и она оказалась очень небольшой величиной, не превышающей 0,0011 (Физ.-хим. свойства ..., 1978).

Рисунки 8.9 и 8.10 моделируют данные, представленные в табл. 8.1. В первом случае (рис. 8.9) рассмотрена система ZnS-CdS и единственная экспериментальная точка, соответствующая 10%-ному превращению при 800°C в твердом растворе, содержащем 7,0 мол.% CdS. Хотя эта точка действительно попадает в область, где возможно стабильное ВР, но в целом надо признать, что деформация, вызванная образованием когерентных фаз, незначительно изменяет составы контактирующих твердых растворов по сравнению с "ненапряженной" диаграммой состояния, т.е. с диаграммой ненапряженных и недеформированных фаз (ср. линии 2 с линиями 1 на рис. 8.9 и 8.10). Даже для полностью когерентной межфазовой границы смещение по оси составов не превышает ~0,5 мол.% CdS при 800°C (рис.8.9) или ~1 мол.% MnS+CdS при 350°C (рис.8.10). Направление смещения подтверждает, что в состоянии стабильного ВР могут находиться фазы 3С и 2Н с несколько более низкими содержаниями примесей, чем этого требует "ненапряженная" фазовая диаграмма, но блокирование полиморфного перехода 2Н-3С при еще более низких концентрациях примесей (табл. 8.1 и точки 4,5 на рис. 8.10), очевидно, не связано с установлением стабильного ВР вследствие действия только когерентной межфазовой границы как вынуждающего фактора. Как предполагалось в разд. 8.1.2, таким дополнительным фактором может быть развитая внутрикристаллическая ("межфазная") поверхность, существующая вследствие высокой плотности планарных дефектов упаковки в результирующей фазе (сфалерите). Измерения на природных кристаллах показывают, что концентрация дефектов упаковки в сфалерите достигает 0,17 (Гаусон, Чернышев, 1981), что соответствует толщине ламел-

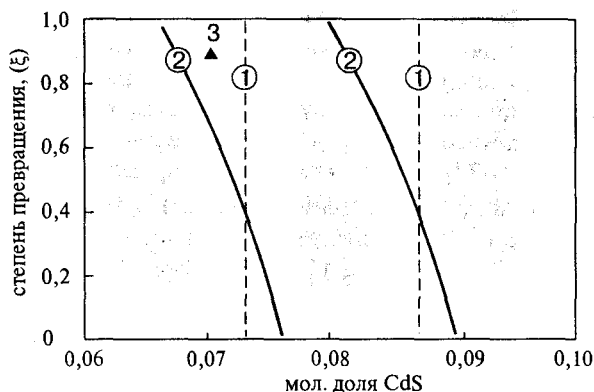


Рис. 8.9. Стабильное вынужденное равновесие сфалерит (3С)-вюрцит (2Н) при когерентном полиморфном превращении в системе ZnS-CdS при 800°C. 1 - составы сосуществующих 3С (слева) и 2Н (справа) на равновесной диаграмме ненапряженных, недеформированных фаз; 2 - то же для когерентных фаз в состоянии стабильного ВР; 3 - экспериментальная точка (табл. 8.1), отвечающая неизменному во времени состоянию

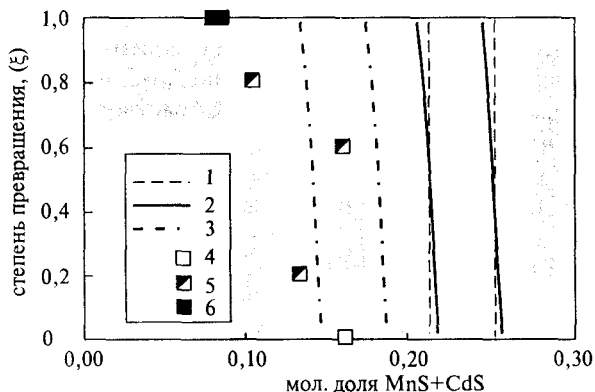


Рис. 8.10. Стабильное вынужденное равновесие гетерофазного кристалла при когерентном полиморфном переходе в твердом растворе (Zn,Mn,Cd)S при 350°C. 1 - составы 3С (слева) и 2Н (справа), соответствующие равновесной диаграмме; 2 - то же для когерентных фаз; 3 - то же для когерентных фаз с учетом энергии дефектов упаковки в сфалерите; 4-6 - данные по природным твердым растворам (табл. 8.1): 4 - 2Н, 5 - 3С+2Н, 6 - 3С

лей (или расстоянию между ДУ) $h \sim 2$ нм (уравн.(8-16)). Энергия ДУ в природном сфалерите невелика (4-8 мДж·м⁻²), но в Mn, Cd-содержащих кристаллах она должна быть выше, так как это примеси более ионного характера (см. разд.1.2). Сказанное подтверждается

величиной энергии ДУ (γ) в чистом CdS, которая достигает 150 мДж·м⁻² (Das et al., 1970). В расчетах для смешанных кристаллов (Zn, Mn, Cd)S мы приняли величину $\gamma=10$ мДж·м⁻².

В основе расчетов лежит предположение о существовании такого состояния гетерофазного кристалла, при котором в нем имеются блоки вюртцитовой структуры и блоки микродвойниковой структуры сфалерита, причем обе эти "фазы" энергетически сближены настолько, что даже не очень высокие концентрации примесей могут ликвидировать термодинамический стимул превращения. Такую возможность подтверждают данные рис. 8.10, где линиями 3 показаны составы когерентных фаз сфалерита и вюртцита с учетом энергии ДУ в сфалерите. Как видим, линии составов, отвечающие вынужденному равновесию, заметно смещены в направлении более низких концентраций MnS+CdS, способных стабилизировать когерентные фазы. В целом, эта картина согласуется с природными наблюдениями (точки 4,5 на рис. 8.10, табл. 8.1).

Подобная ситуация может возникнуть и в том случае, если в процессе превращения 2Н-3С образуется промежуточная фаза, т.е. возникает более сложная политипная структура (4Н, 6Н и др.). В кристаллах с невысокими содержаниями меди политип 4Н стабилизируется в ассоциации со сфалеритовым микродвойником 3С/3С' при средней по выборке степени превращения 4Н-3С 0,46 и концентрациях MnS+CdS в интервале 8-13 мол.%. Для интервала 3,6-6,3 мол.% ξ составляет уже 0,76; при более низких содержаниях примеси переход идет до конца, за исключением кадмиевых разновидностей, в которых развивается политип 6Н. Степень превращения 6Н-3С в среднем по выборке составляет 0,85 (Макеев, Таусон, 1979).

Согласно ранее сделанным оценкам (Таусон, 1985), энтальпии переходов сложных политипов в 3С коррелируют с долей упакованных по кубическому закону слоев в структуре политипа. Если предположить, что та же закономерность распространяется и на энергию Гиббса, то для $T=350^\circ\text{C}$ получим: $\Delta G^{4\text{H}-3\text{C}} \sim -460$ Дж/моль $\Delta G^{6\text{H}-3\text{C}} \sim -307$ Дж/моль. Поскольку эти величины заметно ниже, чем в случае прямого перехода 2Н-3С, то для установления стабильного ВР потребуются соответственно более низкие содержания примесных компонентов в системе (линии 1 на рис. 8.11 и 8.12). На рис. 8.11 можно видеть, что природные кристаллы с составами, не доходящими до области, где возможна реализация стабильного ВР, характеризуются высокими степенями превращения 4Н-3С, вплоть до $\xi=1$. Рисунок 8.12 подтверждает возможность ста-

билизации когерентной гетероструктуры $6Н+3С$ при довольно низких концентрациях примесей.

Таким образом, система может перейти в состояние стабильного ВР при когерентном полиморфном переходе по двум причинам: во-первых, из-за образования в процессе превращения сильно дефектного (с развитой микроструктурой) сфалерита и, во-вторых, из-за формирования и стабилизации промежуточных политипных структур (4Н, 6Н). Оба механизма приводят к ~4%-ному различию в составах между 2Н (или 4Н, 6Н) и 3С, и если превращение происходит в открытой системе (например, при росте и одновременной трансформации нарастающих слоев кристалла), то итогом будет гетерофазный кристалл с различающимися составами фаз. Правда, различия эти в данном случае невелики и легко могут быть упущены при аналитических исследованиях. Следует также иметь в виду, что в расчетах использовали параметры модели смешения компонентов для вюртцита 2Н. Для 4Н и 6Н такие данные отсутствуют, но логично предположить, что свойства изоморфных смесей на основе этих структур будут ближе к 3С, чем у политипа 2Н, и тогда разница в концентрациях еще уменьшится.

Если превращение происходит в закрытой системе без изменения валового состава кристаллов, то кроме рассмотренного варианта ВР с разделением фаз по составу может реализоваться состояние метастабильного ВР I типа. Здесь следует различать два случая. Во-первых, скорость полиморфного перехода может значительно превосходить скорость процесса перераспределения изоморфной примеси по объемам контактирующих когерентных фаз; во-вторых, изменение состава фаз может "успевать" за превращением, т.е. происходить одновременно с ним. Штрихпунктирные линии (3) на рис. 8.11 и 8.12 отвечают метастабильному состоянию ВР в системе в первом (бездиффузионном) случае при политипных переходах 4Н-3С и 6Н-3С соответственно. Данное состояние, как видно из рисунков, осуществимо только в очень узком интервале изменения валового состава системы (~1 мол.%). За пределами этого интервала устойчив политип 4Н (рис. 8.11) или 6Н (рис. 8.12) со стороны более высоких концентраций примесей и сфалерит (3С) - со стороны более низких концентраций.

Если снять ограничение на диффузионное перераспределение примесей, то изменение составов сосуществующих когерентных фаз будет описываться линиями 2. Валовый состав системы, соответствующий концентрации $MnS+CdS$ при нулевой степени превращения, принят таким, какого требует бездиффузионный переход. Рисунки 8.11 и 8.12 демонстрируют очень небольшие различия

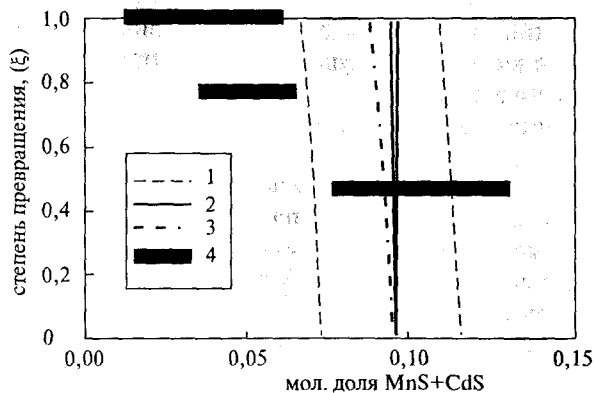


Рис. 8.11. Вынужденные равновесия при когерентном политипном превращении 4Н-3С в кристаллах (Zn, Mn, Cd)S при 350°C. 1 - стабильное ВР; 2 - метастабильное ВР I типа при подвижности примесных компонентов; 3 - метастабильное ВР I типа при бездиффузионном превращении; 4 - выборки проб природных кристаллов с различными содержаниями фазы 4Н (Макеев, Таусон, 1979)

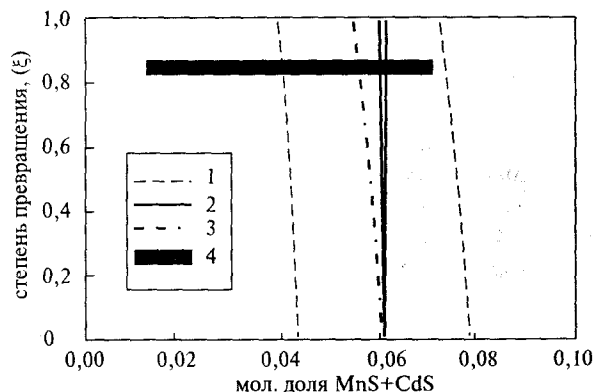


Рис. 8.12. Вынужденные равновесия при когерентном политипном превращении 6Н-3С в кристаллах (Zn, Mn, Cd)S при 350°C. 1-3 - см. рис. 8.11; 4 - область составов природных кристаллов, в которых обнаруживался политип 6Н (Макеев, Таусон, 1979)

в составах сосуществующих фаз (линии 2). Причина в том, что из-за малой величины дилатации деформация когерентных фаз существенно не меняется с изменением степени превращения, и поэтому даже небольшого изменения состава фаз оказывается достаточно для компенсации роста деформационной составляющей полной свободной энергии системы. Однако, при выходе за пределы облас-

ти концентраций, в которой действует бездиффузионный механизм, различия в составах сосуществующих когерентных фаз могут быть более значительными.

Сопоставление данных по фазовому и химическому составу природных сфалеритов (Макеев, Таусон, 1979) с представленными выше результатами численных расчетов позволяет заключить, что при когерентном полиморфном переходе вюртцит-сфалерит, сопровождающимся образованием политипов 4Н и 6Н (в марганцовистой и кадмиевой разностях ZnS соответственно), гетерогенный кристалл может находиться в состоянии стабильного и метастабильного ВР. Валовый состав системы может при этом варьировать от 4 до 12 мол. % MnS+CdS в зависимости от типа политипа и степени его превращения в сфалерит. При более низких концентрациях примесей установление состояния ВР маловероятно, и переход вюртцита в сфалерит произойдет нацело, если только в системе не образуется политип с еще более высокой степенью кубичности структуры (например, 8Н или 10Н). Вопрос о том, почему та или иная изоморфная примесь вызывает образование определенного политипа, не может быть рассмотрен в рамках концепции ВР. Теория ВР способна лишь объяснить причину его сохранения.

Сульфид ртути. Расчеты выполнены для случая перехода метациннабарит-киноварь в системе HgS-ZnS при 200°C (рис. 8.7). Для определения параметров Маргулеса твердых растворов использовали данные по равновесной фазовой диаграмме (рис. 8.5) и энергии Гиббса превращения в HgS, вычисленной на основе термодинамических данных (Mills, 1974; Мельчакова, Киселева, 1989). Получены следующие значения: $\alpha_2^{mc}=7$ кДж/моль, $\alpha_3^{mc}=-40$ кДж/моль, $\alpha_2^{cn}=40$ кДж/моль, $\alpha_3^{cn}=0$. К сожалению, упругие свойства α - и β -HgS плохо изучены. Мы основывались при их оценке на данных по сжимаемости (Берч, 1969; Yu et al., 1981) и некоторых эмпирических закономерностях (Францевич и др., 1982). В результате приняты следующие значения упругих модулей: $K^{mc}=33$, $\mu^{mc}=25$, $K^{cn}=19$, $\mu^{cn}=17$ ГПа. В соответствии с кристаллографическими соотношениями при переходе (см. разд. 8.1.1), линейная дилатация β рассчитывалась для направления (110) решетки mc и (100) cn и составила 0,0011. В перпендикулярном направлении дилатация должна быть гораздо больше, но оценить ее трудно. Мы приняли среднюю величину $\beta_y=0,02$, рассчитанную по формуле, аналогичной (8-26).

Результаты численного моделирования стабильного вынужденного равновесия представлены на рис. 8.13. Пунктирная вертикальная линия отвечает составу метациннабарита на равновесной диа-

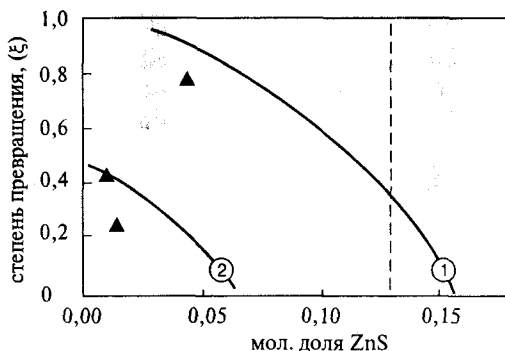


Рис. 8.13. Стабильное вынужденное равновесие при переходе метациннабарит-киноварь при 200°C. Пунктирная линия - состав *mc* на равновесной диаграмме ненапряженных, недеформированных фаз. 1 - линия составов *mc* в случае когерентной границы и макровыделений киновари; 2 - то же для микровыделений киновари ($h=20$ нм). Треугольниками показаны стационарные состояния в опытах по трансформации *mc* (рис. 8.7)

грамме (сосуществующая с ним киноварь содержит очень мало цинка и ее состав на рис. 8.13 не указан). Результаты расчетов для когерентной границы (линия 1) подтверждают возможность установления стабильного ВР при *mc*-*cn*-переходе в образце деформированного метациннабарита. Стабилизация системы на довольно высокой степени превращения может даже быть вызвана только одним вынуждающим фактором - когерентной межфазовой границей. Однако, таким образом не удастся объяснить низкие степени превращения в недеформированных образцах с 0,3 и 0,5 мас.% ZnS (рис. 8.7). По-видимому, в этих случаях дополнительным стабилизирующим фактором выступает размер выделений вновь образующейся фазы. Линия 2 на рис. 8.13 соответствует случаю, когда выделения киновари имеют форму ламелл толщиной 20 нм. Величина поверхностной межфазовой энергии принималась равной $0,5 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ (Таусон, Абрамович, 1985). Как видно из рисунка, при заданной толщине ламелл состав метациннабарита, находящегося в состоянии ВР с дисперсной киноварью, соответствует меньшим концентрациям ZnS (вплоть до образования чистых фаз α - и β -HgS при $\xi=0,5$).

Таким образом, экспериментальные данные по превращению метациннабарит-киноварь удастся удовлетворительно объяснить в рамках концепции ВР даже без привлечения представления о метастабильном вынужденном равновесии, которое, безусловно, тоже может устанавливаться в этой системе при определенных условиях.

В заключении этого раздела коротко остановимся на проблеме ВР в присутствии собственных точечных дефектов кристаллов. Количественный анализ этой проблемы осложнен отсутствием необходимых для численных расчетов термодинамических и структурных данных. Однако, можно с уверенностью утверждать, что стабильное ВР с вынуждающим фактором в виде когерентной межфазной границы невозможно для ZnS и вполне реально для HgS. Таким образом, приведенные выше экспериментальные данные по превращению в ZnS следует объяснять либо влиянием размерного фактора и высокой плотности дефектов упаковки, либо метастабильностью.

В целом же данные численного моделирования выявили более сложную картину, чем та, которая рисовалась по результатам феноменологического рассмотрения (см. разд. 8.1.1 и 8.1.3). В частности, обнаруживается возможность совместного действия сразу нескольких (по меньшей мере двух) вынуждающих факторов, а также ситуация, когда один вынуждающий фактор выступает только как условие для действия другого, более эффективного. Все это говорит о необходимости детальных экспериментальных исследований ВР при полиморфных превращениях.

8.2. Вынужденные равновесия при межпозиционном упорядочении в кристаллах в процессе их роста и при твердофазовых превращениях (на примере щелочного полевого шпата)

8.2.1. Структурное состояние калиевого полевого шпата, полученного в гидротермальных условиях

Представленные выше данные по структурным превращениям в ZnS обнаруживают интересное явление - существование устойчивых во времени разупорядоченных состояний кристаллической структуры, которые могут иметь определенное значение для природного минералообразования. Логично распространить это явление на другие типы разупорядочения кристаллических структур. Наибольший интерес вызывает позиционный беспорядок в распределении атомов по неэквивалентным кристаллографическим позициям. Продолжая аналогию с предыдущим примером, разупорядочение структуры такого рода можно формально рассматривать в связи с проблемой влияния на структуру точечных дефектов, поскольку его элементарными носителями являются атомы вещества матрицы, занимающие "неправильные" позиции, а упорядочение в конце концов приводит к полиморфному превращению.

Мы обратились к полевым шпатам как наиболее важным в геохимическом плане носителям указанного типа дефектов; эти минералы вызывают традиционный петрологический интерес, поскольку они чрезвычайно широко распространены в верхней части земной коры, составляя до 60-65 мас.% слагающих ее горных пород (Gangloff, 1988). Вопрос рассматривается на примере конкретного минерала - калиевого полевого шпата (КПШ)*.

Различные аспекты типоморфизма КПШ неоднократно обсуждались в минералогических и геохимических работах (Павлишин, 1983; Сендеров, 1990; Smith, 1974 и др.), однако, в ряде принципиально важных вопросов, в частности - об использовании характеристик Al-Si упорядоченности в генетических целях нет полной ясности. Возможность в данном случае конвергенции вследствие, как полагают, метастабильной кристаллизации ортоклаза в поле микроклина (Яськин, Сендеров, 1977; Боруцкий, 1986) представляет безусловный интерес и может быть исследована путем прямой кристаллизации КПШ в гидротермальных условиях. Общая проблема состоит в том, что нередко бывает трудно дать оценку условий образования парагенезисов, в которых присутствуют традиционно считающиеся высокотемпературными минералы, в данном случае - неупорядоченный КПШ.

Калиевый полевой шпат синтезировали при температурах от 340 до 600°C и P~100 МПа при взаимодействии смесей оксидов кремния и алюминия с растворами КОН (10-18, обычно - 15,25 мас.%) в автоклавах, оснащенных медными и никелевыми контейнерами (Тароев и др., 1990). В некоторые опыты вводили свинец в формах $Pb(NO_3)_2$ и PbO_2 . Большинство опытов проведено методом температурного перепада, составлявшего обычно 30-40°C по внешней стенке автоклава, но, как правило, основная масса кристаллов КПШ формируется на дне вкладыша; в верхних частях контейнеров обнаруживается небольшое их количество. Достаточно интенсивный перенос наблюдался лишь в нескольких опытах с Ni-контейнерами при 500-530°C, при этом были получены кристаллы размером до нескольких миллиметров по удлинению. Продолжительность опытов варьировала от 7 при 600° до 85-90 суток при 340-350°C. Скорость роста кристаллов КПШ определяли как линейное приращение $\Delta h/\Delta t$, где h - расстояние от центра кристалла до граней типа {010}. Использовались усредненные данные для наиболее крупных кристаллов, которые, как предполагалось, росли в течение

* Авторы признательны В.К.Тароеву (СибГЕОХИ) за возможность использовать результаты совместных работ (Тароев и др., 1990; 1991; Тароев, Таусон, 1991).

всего опыта с постоянной скоростью. Число измеренных кристаллов из каждого опыта - от 15 до 40, обычно около 30 (Тароев, Таусон, 1991).

Форма нахождения свинца в кристаллах детально не изучалась, однако, наличие в КПШ равномерно распределенного Pb (данные микроанализа) со строго постоянной концентрацией во всех изученных зернах из каждого опыта (Тароев и др., 1990), а также данные о широкой смесимости в системе $KAlSi_3O_8$ - $PbAl_2Si_2O_8$ при более высоких температурах (Scheel, 1971) позволяют предполагать изоморфное вхождение свинца в кристаллы в концентрациях, по меньшей мере, до 1 мол.% минала "свинцового анортита" в твердом растворе $Pb_xK_{1-x}Al_{1+x}Si_{3-x}O_8$. Это заключение остается в силе и для условий, в которых свинец частично восстанавливается до элементного состояния.

В результате исследований установлено (см. табл. 8.3), что при заданной в интервале 340-600°C температуре роста кристаллов, независимо от продолжительности опыта, с высокой воспроизводимостью структурных характеристик образуется слабоупорядоченный моноклинный КПШ. В качестве параметра упорядочения используется величина $2t_1$, представляющая собой атомное количество Al в позиции T_1 (в структуре моноклинного КПШ позиции T_{10} и T_{1m} тождественны).

Таблица 8.3

Результаты определения упорядоченности и скоростей роста кристаллов КПШ, полученных в гидротермальных экспериментах при $P \sim 100$ МПа в растворах КОН

Уровень содержания PbO в кристаллах, мас. %	Температура образования, °C	$2t_1$	Средняя скорость роста, мм/сут
≥0,2	340	0,66	0,003
	425	0,63	0,004
	500*	0,60	0,05
	525-530	0,60±0,01	0,010±0,003
<0,1	350	0,64	0,001
	425	0,58	0,003
	500*	0,60	0,009
	525-530	0,57±0,02	0,008±0,001
	600	0,60	0,01

*Кристаллы получены на пробке контейнера в результате термоградиентного переноса материала шихты; в остальных случаях - перекристаллизация на месте.

Полученные данные (см. таблицу) показывают, что степень моноклинного упорядочения слабо возрастает при понижении температуры ниже 400°C, оставаясь приблизительно постоянной на участке 400-600°C. Свинцоводержащие кристаллы (>0,2 мас.% PbO) характеризуются несколько более высокими значениями $2t_1$ (см. табл. 8.3), но отличие от чистых КПШ не носит принципиального характера.

При 400°C и $P \sim 100$ МПа летучесть водорода в системе возрастает примерно на 4,5 порядка величины ($\lg f_{H_2}$ увеличивается от 0,38 до 4,92 Па) при переходе от медных (буфер медь-куприт) к никелевым контейнерам (никель-бунзенит). Известно, что при более высоких температурах и давлениях водород существенно увеличивает скорость разупорядочения, ускоряя взаимную диффузию алюминия и кремния как в альбите, так и в микроклине (Goldsmith, 1986; 1988). Инверсия ортоклаз-микроклин также считается зависящей от проникновения водорода в кристаллы (Martin, 1988). Однако в изученном нами интервале P , T -параметров и фугитивностей H_2 такого влияния не наблюдается: величины $2t_1$ кристаллов, полученных в Ni- и Cu-вкладышах в сопоставимых условиях, практически одинаковы. Отсутствие зависимости $2t_1$ от продолжительности опыта также указывает на устойчивость состояния кристаллизационной упорядоченности (Гароев, Таусон, 1991). Величина $2t_1$ сохраняет приблизительно постоянство в широком интервале скоростей роста - от ~ 3 до ~ 50 мкм/сут, и лишь сочетание очень низких скоростей с низкими температурами роста (1-4 мкм/сут, 340-350°C) приводит к несколько более упорядоченным кристаллам. Согласно сводке З.Кукала (1987), скорость роста кристаллов плагиоклазов и КПШ в природных высокотемпературных процессах оценивается величинами порядка 10^{-3} -1 мм/сут; измеренные нами скорости гидротермального роста КПШ - $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-2}$ мм/сут - соответствуют этому интервалу.

В опытах, где отмечался термоградиентный перенос материала с образованием более крупных кристаллов КПШ, значимых отличий по параметру $2t_1$ от кристаллов, сформировавшихся *in situ* в том же опыте, не установлено. В совокупности с ранее изложенным это указывает на наличие при кристаллизационном упорядочении КПШ стационарного состояния, которое система стремится реализовать. Анализ всего массива полученных данных позволяет охарактеризовать его величиной $2t_1 = 0,60 \pm 0,02$ и отождествить с исходным (или кристаллизационным) состоянием упорядочения кристаллов калиевого полевого шпата при их образовании в природных процессах с участием гидротермальных растворов.

Полученный результат не противоречит данным предыдущих исследователей, обобщенным в работе В.Л.Брауна и И.Парсонса (Brown, Parsons, 1989), согласно которым в интервале $\sim 1000-200^\circ\text{C}$ величина $2l_1$ меняется от 0,55 до 0,7 со средним по интервалу значением $\sim 0,6$. Исключение составляют отдельные результаты для $T < 500^\circ\text{C}$, свидетельствующие о триклинном упорядочении и возрастании $2l_1$ до 0,8-0,9. Однако, в этих опытах отмечается невозможность данных по синтезу микроклина (Сендеров, Яськин, 1976).

8.2.2. Возможность возникновения состояний ВР в процессе роста кристаллов КПШ

Для того чтобы объяснить природу возникающего состояния структуры КПШ, В.К.Тароев и В.Л.Таусон (1991) предположили, что поверхностные слои растущих кристаллов находятся в состоянии вынужденного равновесия и наблюдаемый параметр упорядочения отвечает локальному минимуму поверхностной энергии слоя (метастабильное ВР I типа). Как известно, вновь образованные слои растущих кристаллов нередко подчиняются закономерностям, вытекающим из принципа минимизации энергии дефектов в слое. Так, из условия минимума общей энергии прямолинейных дислокаций на единицу толщины слоя следуют экспериментально наблюдаемые значения углов между дислокационной линией и нормалью к слою, в основном в пределах $\pm 15^\circ$ в зависимости от направления роста и вектора Бюргера дислокации (Klarreg, 1980). Возможен и другой вариант, когда в результате увеличения упругой энергии при сегрегации алюминия в позициях T_1 реализуется относительно устойчивое состояние энергетического баланса (метастабильное ВР II типа), при котором потенциальный выигрыш от процесса упорядочения компенсируется энергией упругих напряжений в слое или суммой упругой и поверхностной энергий. Таким образом, в условиях гидротермальной кристаллизации КПШ мы, возможно, имеем дело с процессом, в результате которого зарождающийся минимальный порядок повторимо (по мере нарастания слоев) блокируется волнами атомных смещений приповерхностной структуры. Выяснение причин реализации именно того структурного состояния, которое наблюдалось в экспериментах, требует количественного подхода. В настоящее время исходных данных для строгого анализа проблемы явно недостаточно, но некоторые наиболее вероятные ситуации могут быть рассмотрены в рамках концепции ВР (см. разд. 8.2.4). При этом будем ориентиро-

ваться на изучение метастабильных ВР II типа, так как в случае ВР I типа неясны условия минимизации свободной энергии слоя, которая должна производиться при постоянной плотности дислокаций и других дефектов в слое и с учетом возможных изменений его химического состава. Кроме того, ВР I типа, скорее всего, более важно для малых кристаллов и определяет структурные особенности КПШ в начале фазообразования, когда роль поверхности существенна. Тем не менее, рассматривая ВР II типа, мы не должны пренебрегать поверхностью, так как вылицина удельной свободной поверхностной энергии ортоклаза довольно значительна (Вгасе, Walsh, 1962) - $7,8 \text{ Дж/м}^2$ для грани (001). С влиянием поверхности связывают замедление процесса Al, Si-упорядочения в периферийных участках образцов при отжиге природного санидина из Эйфеля (Bernotat-Wulf et al., 1988), что едва ли объяснимо кинетикой (атомы на поверхности и вблизи нее обычно более подвижны, чем в объеме кристалла).

8.2.3. Структурные особенности природных кристаллов щелочных полевых шпатов с точки зрения реализации ВР при твердофазовых превращениях

Самые распространенные калинатовые полевые шпаты представлены разновидностями от микролина до низкого санидина и характеризуются сложными микроструктурными особенностями. Предполагается, что все они формируются в результате превращений в твердом состоянии, развивающихся от исходной в значительной мере разупорядоченной моноклинной структуры. При этом в калишпате осуществляется двухступенчатый путь упорядочения, когда сначала происходит моноклинное и только по его окончанию - триклинное упорядочение; промежуточные состояния упорядоченности имеют кинетическую природу (Марфунин, 1988). Наши эксперименты подтверждают правильность утверждения об исходном структурном состоянии КПШ, по крайней мере для условий, моделирующих гидротермальный и метасоматический процессы. Существует множество данных, подтверждающих его справедливость и для более высокотемпературных процессов. Что же касается второго положения, то его следует пересмотреть в свете последних данных просвечивающей электронной микроскопии и возможности реализации состояния вынужденного равновесия. Как показано в табл. 7.1 и комментарии к ней (2.2), такое состояние может возникнуть вследствие компенсации понижения свободной энергии, связанного с Al/Si-упорядочением и структурным превраще-

нием, ее повышением за счет вклада упругой энергии от искажений структуры при сегрегации алюминия в эквивалентных позициях T_1 . Это приводит к наложению волн дисторсии на моноклинную структуру КПШ, амплитуда которых увеличивается с ростом упорядоченности, а затем - к развитию компромиссной доменной структуры промежуточного ортоклаза (McConnell, 1971; Ribbe, 1975; Brown, Parsons, 1989). Данное состояние оказывается устойчивым к вариациям термодинамических параметров в системе (в некоторых пределах) и должно быть преодолено на пути к истинному равновесию с помощью какого-либо внешнего процесса, обеспечивающего продвижение дислокаций либо нуклеацию и рост стабильной фазы - несдвоенного микроклина с полностью упорядоченной структурой. Таким процессом может быть, например, деформация или взаимодействие кристалла с агрессивным флюидом, вызывающим перекристаллизацию (Eggleton, Buseck, 1980; Brown, Parsons, 1989).

Исследования методами ПЭМ показывают, что триклинные домены в структуре КПШ появляются раньше, чем заканчивается моноклинное упорядочение, однако, домены напряжены и характер деформации их структуры (синусоидальные и "шевроновые" модуляции) определяется энергетическим балансом упругих напряжений и двойникования (Eggleton, Buseck, 1980). В такой ситуации угловые и линейные параметры ($\Delta\alpha^*\gamma^*$ и Δbc), характеризующие Al, Si-распределение, могут показывать разные состояния упорядочения, так как углы триклинной ячейки напряжены и приспособлены к моноклинному "окружению". Но полного моноклинного упорядочения ($2t_1=1$) при промежуточной триклинности не было обнаружено (Eggleton, Buseck, 1980). Возможность развития триклинной доменной структуры в довольно разупорядоченной моноклинной матрице ($2t_1=0,65$) подтверждают и данные аналитической электронной микроскопии, полученные с помощью комплекса методов ALCHEMI+CBED, позволяющего определять состояние упорядочения и симметрию структуры в локальном участке кристалла (McLaren, FitzGerald, 1987). С учетом всего этого мы полагаем, что проявление ВР при упорядочении в КПШ можно формально свести к случаю полиморфного превращения, рассмотренному выше (разд. 8.1.2). Хотя такая модель сильно идеализирована, она позволяет установить валовую величину параметра упорядочения $2t_1$, соответствующую определенной степени превращения $C2/m \rightarrow C\bar{1}$. Вынуждающим фактором ВР является когерентная межфазная граница. При увеличении степени превращения образуется тонкодвойникованный микроклин и роль вынуждающего фактора пе-

переходит к междоменной (двойниковой) границе (домены Y_1 и Y_2 на рис. 8.14 становятся соседями). Данная модель предполагает однородную деформацию в пределах каждого домена и не рассматривает ее влияния на параметры ближнего порядка. Одна средняя волна модуляции состоит из двух разупорядоченных моноклинных и двух частично упорядоченных триклинных доменов, находящихся в двойниковой ориентации (рис. 8.14). В предельном случае (McLaren, FitzGerald, 1987) домены P полностью разупорядочены ($2t_1=0,5$), а домены Y - полностью моноклинно упорядочены ($2t_1=1$). В соответствии с представленными выше данными по величине кристаллизационной разупорядоченности, более характерной для КПШ должна быть ситуация когда $2t_1(P)=0,6$. При равных объемах всех четырех доменов (степень превращения $0,5$) $\langle 2t_1 \rangle = (2 \cdot 0,6 + 2)/4 = 0,8$. Эта простая модель позволяет исследовать валовую упорядоченность в зависимости от значений интенсивных параметров, используя развитый выше формализм (разд. 8.1.2). Она дает возможность учитывать влияние изоморфных примесей на валовую упорядоченность на различных этапах твердофазового превращения кристаллов.

Реликтовые состояния с минимальной упорядоченностью, наблюдаемые в отдельных кристаллах КПШ в виде участков с отличающейся величиной угла оптических осей (Марфунин, 1988), в настоящее время исследуются с помощью высокоразрешающих методов, в том числе - методами аналитической электронной микроскопии (Taft, Buseck, 1983), что дает возможность определять геохимические особенности подобных кристаллов и, таким образом, охарактеризовывать первоначальное состояние, возникающее при кристаллизации, и последующие состояния вынужденного равно-

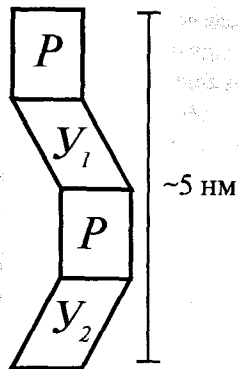


Рис. 8.14. Идеализированная модель ортоклаза с твидовой модуляцией структуры (McLaren, FitzGerald, 1987) Домены P с моноклинной симметрией разупорядочены, домены Y_1 и Y_2 с триклинной симметрией упорядочены и ориентированы подобно двойникам. Общий объем доменов типа P превосходит объем доменов Y_1+Y_2 . Средняя симметрия структуры триклинная, что связано с отсутствием плоскости зеркального отражения $\parallel(010)$ вследствие различных суммарных объемов доменов Y_1 и Y_2 . Угловое несоответствие между соседними доменами порядка $0,1^\circ$

веса. Проблема диагностики исходного структурного состояния, с которого начинается процесс моноклинного упорядочения, пока не решена и очень вероятно, что она не имеет однозначного решения для разных геолого-генетических и геохимических типов минерала (Марфунин, 1988). Выше было определено исходное структурное состояние КПШ для условий, моделирующих образование жильных тел гидротермального и матасоматического генезиса. Оно характеризуется параметром $2I_1=0,6$, по-видимому, сохраняющим свое значение и в области более высоких температур, а также в КПШ с небольшой примесью альбитового минала (Шведенков и др., 1978).

При разработке и использовании минералогических термометров и барометров необходимо считаться с возможностью влияния на их показания состояния структуры минералов. Установленное исходное структурное состояние КПШ, а также модель его последующих изменений как сменяющих друг друга состояний промежуточной упорядоченности (Eggleton, Buseck, 1980; Ribbe, 1983) являются ключом к правильному применению двуполевошпатового геотермометра, поскольку в настоящее время технически возможно одновременное определение состава и степени упорядоченности в микрообъемах кристаллов (метод ALCHEMI). Выявление участков с моноклинной топологией решетки и первичной неупорядоченной структурой, которое можно проводить и оптическим методом (Su et al., 1986), снизит вероятность ошибок из-за использования кристаллов, подвергшихся глубоким твердофазовым или гетерогенным изменениям и не сохранивших свой первоначальный химический состав. Это особенно важно для пород, претерпевших метаморфизм, в связи с возможностью локальных изменений в кристаллах КПШ микропертитов, соответствующих низкотемпературным процессам. Так, в гнейсах чарнокитовых пород Адирондака "последнее" равновесие микроклина охарактеризовано температурой $375\pm 50^\circ\text{C}$ или ниже (Crosby, 1971). Вместе с тем распад каликатровых полевых шпатов нередко происходит в моноклинной фазе, поскольку экссолюция, связанная с химической диффузией K и Na, - процесс более быстрый, чем Al, Si-упорядочение (Brown, Parsons, 1988). Это важно иметь в виду при использовании альбит-ортоклазового сольвуса в геотермометрических целях. Диагностика исходного (кристаллизационного) состояния структуры минерала имеет большое значение для объективного выделения его генераций и неизменных разностей. Надо учитывать, что присутствие дислокаций и их ансамблей, возникающих при фазовых превращениях и деформациях, ускоряет диффузию и массоперенос в кри-

сталлах (Yund et al., 1981). В щелочных полевых шпатах происходит потеря радиогенного аргона (Zeitler, FitzGerald, 1986), что приводит к искажению определений возраста К-Аг методом. Диагностика структурно неизменных разностей или локальных областей кристаллов важна для правильного применения К-Аг метода, поскольку близкие к истинным даты получаются только для санидинов: деформированные или гидротермально измененные КПШ - более упорядоченные ортоклазы - обнаруживают омоложение возраста вследствие потери радиогенного аргона (Волков, Иванов, 1989).

8.2.4. Численное моделирование вынужденных равновесий в калиевом полевом шпате

При моделировании стабильного ВР в процессе Al,Si-упорядочения в КПШ примем за основу модель микроструктуры, показанную на рис. 8.14, в которой кристалл КПШ аппроксимируется чередующимися доменами упорядоченной триклинной формы (микроклина, *mr*) и неупорядоченной моноклинной формы (санидина, *sd*). Данная модель позволяет свести рассматриваемый случай к варианту полиморфного когерентного перехода в твердых растворах. Междоменную границу считаем полностью когерентной; линейную дилатацию на границе определяем исходя из несоответствия значений параметров *b* и *c* для триклинной и моноклинной модификаций: $\beta_x=0,0025$, $\beta_y=0,0033$. Упругие константы контактирующих фаз приняты по данным Т.В.Рыжовой и К.С.Александрова (1965) для моноклинного образца с 67% калиевого минала и микроклина ($\Delta_p=0,98$) с 78% калиевого минала в твердом растворе $(K,Na)AlSi_3O_8$: $K^{mr}=48,1$ ГПа, $\mu^{mr}=24,0$ ГПа, $K^{sd}=54,0$ ГПа и $\mu^{sd}=27,2$ ГПа. Изменение свободной энергии при полиморфном переходе санидин-микроклин с учетом Al,Si-упорядочения рассчитывали по данным, приведенным в работе Э.Э.Сендерова (1988). При температуре 450°C, для которой выполнены расчеты, $\Delta G_{sd-mr}=-1,87$ кДж/моль. В качестве примесных компонентов рассмотрены натрий и рубидий. Расчеты выполнены в рамках регулярной модели твердых растворов. Для вычисления параметра взаимодействия в случае микроклина применяли формулу $Q^{mr}=Q^{sd}+\Delta Q$, где Q^{sd} - экспериментальное значение для высокой формы, т.е. санидина (Lagache, Sabatier, 1973), а ΔQ вычисляется на основе формулы работы В.С.Урусова (1980), которая для калинатрового полевого шпата может быть трансформирована следующим образом:

$$\Delta Q(\text{кДж/моль}) = 5021 \left[\left(\frac{V_{\text{K}}^{mr} - V_{\text{Na}}^{mr}}{V_{\text{Na}}^{mr}} \right)^2 - \left(\frac{V_{\text{K}}^{sd} - V_{\text{Na}}^{sd}}{V_{\text{Na}}^{sd}} \right)^2 \right] \quad (8-27)$$

Здесь V^{mr} и V^{sd} - мольные объемы соответственно низкой (mr) и высокой (sd) форм калиевого (K) и натриевого (Na) полевых шпатов.

В итоге получены значения $\Delta Q=2$ кДж/моль, $Q^{mr}=19$ кДж/моль и $\Delta Q=1$ кДж/моль, $Q^{mr}=5$ кДж/моль для калинатрового и калирубидиевого полевых шпатов соответственно. Необходимые для расчета данные по мольным объемам взяты, в основном, из работы Х.У.Бамбауэра (Bambauer, 1988).

Численное моделирование показало, что в рассмотренных системах состояние стабильного ВР не может быть реализовано. Очевидно, деформация доменов (даже в случае полностью когерентной междоменной границы) оказывается столь небольшой, что не в состоянии сколько-нибудь существенно изменить энергетику контактирующих твердых растворов. Поэтому микроструктура, модель которой показана на рис. 8.14, по-видимому, не может возникнуть как результат реализации в процессе перехода состояния стабильного ВР.

Принципиально не меняет ситуации и допущение того, что результирующая фаза (микроклин) характеризуется присутствием дефектов упаковки, повышающих ее свободную энергию и, следовательно, частично компенсирующих ΔG перехода. Энергию ДУ принимали равной $70 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ (см. табл. 1.1).

Результаты численного моделирования метастабильного ВР 1 типа показали, что в системе $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$ это состояние также не может быть реализовано. Однако, для системы $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-RbAlSi}_3\text{O}_8$ получен качественно иной результат. На рис. 8.15 видно, что в условиях разделения примесного компонента по доменам разной структуры существуют области значений ξ , где возможна реализация метастабильного ВР 1 типа. Можно заметить, что с увеличением валового содержания примесного компонента (ср. линии 1 и 2) осуществляется стабилизация структурного состояния КПШ с более высокой степенью разупорядоченности.

На рис.8.15 пунктирные прямоугольники ограничивают области, где метастабильное ВР 1 типа не может реализоваться. При содержаниях $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ менее 1 мол.% устойчива триклинная форма, при наличии в составе кристаллов одного мольного процента рубидиевого минала КПШ довольно высокоупорядочен ($2\tau_1 \geq 0,86$), а при валовом содержании $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ 3 мол.% и выше метастабильное ВР

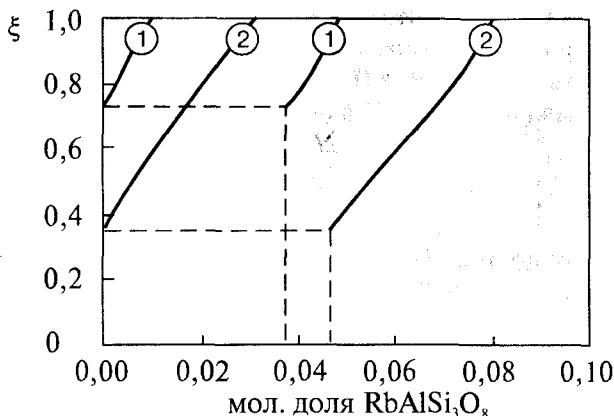


Рис. 8.15. Метастабильное ВР I типа в кристаллах КПШ с развитой доменной микроструктурой (система $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-RbAlSi}_3\text{O}_8$). Валовая концентрация примесного компонента составляет 1 (линии 1) и 3 мол. % $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ (линии 2). Пунктиром выделены области, в пределах которых данный тип ВР невозможен

I типа может охватить и менее упорядоченные ортоклазы ($2t_1 \leq 0,675$).

Переходя к рассмотрению метастабильного ВР II типа напомним, что данное состояние, как предполагалось ранее (табл. 7.1), реализуется в условиях баланса движущей силы упорядочения (ΔE^y) в приповерхностном слое растущего в моноклинной форме кристалла КПШ и противоположно направленной движущей силы, связанной с ростом поверхностной энергии в этом слое при Al, Si-упорядочении. Будем считать, что приповерхностный слой толщиной h и площадью S обладает промежуточной структурой, представляя собой как-бы смесь краевых структурных состояний ("фаз"), причем объемная доля упорядоченной фазы равна α . Тогда условие баланса можно записать в следующем виде:

$$\Delta E^y + \Delta G_{(hkl)} = 0, \quad (8-28)$$

где ΔE^y - энергия упорядочения, $\Delta G_{(hkl)}$ - увеличение свободной энергии поверхностного слоя при переходе грани (hkl) с кристалла неупорядоченной на кристалл упорядоченной формы. Величины ΔE^y и $\Delta G_{(hkl)}$ определяются следующими выражениями:

$$\Delta E^y = \frac{2(G^y - G^H)}{V^y + V^H} \alpha \cdot h \cdot S, \quad (8-29)$$

$$\Delta G_{(hkl)} = \left[\sigma_{(hkl)}^y - \sigma_{(hkl)}^H \right] S, \quad (8-30)$$

где G^Y и G^H - мольные энергии Гиббса, V^Y и V^H - мольные объемы, $\sigma_{(hkl)}^Y$ и $\sigma_{(hkl)}^H$ - поверхностные энергии упорядоченной и неупорядоченной модификаций КПШ соответственно.

Подставляя (8-29) и (8-30) в (8-28), получаем:

$$\alpha = \frac{[\sigma_{hkl}^H - \sigma_{hkl}^Y](V^Y + V^H)}{2(G^Y - G^H)h} \quad (8-31)$$

Определяя по этой формуле значения α , можно получить зависимость степени упорядоченности поверхностного слоя растущего кристалла КПШ от толщины этого слоя.

Результаты моделирования структурного состояния КПШ при различных h представлены на рис. 8.16. В расчетах величину $\sigma_{(hkl)}^Y$ - $\sigma_{(hkl)}^H$ полагали равной $0,1 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$, т.е. на уровне рядового различия между схожими в структурном отношении полиморфными модификациями (Гаусон, Абрамович, 1988). Изменение энергии Гиббса при упорядочении при температурах 350, 500 и 600°C вычислено по данным, приведенным в работе Э.Э.Сендерова (1988). Из рисунка видно, что при толщине переходного слоя $< 0,01 \text{ мкм}$ (10 нм) стабилизация смешанного состояния структуры с промежуточной степенью упорядочения $2t_1$ едва ли возможна даже при низких температурах. В этой области изменения h величина $\Delta G_{(hkl)}$ превышает выигрыш за счет уменьшения свободной энергии при полном упорядочении Al и Si. Таким образом, для очень маленьких кристаллов в принципе могут наблюдаться упорядоченные состояния при довольно высоких температурах. При $h > 10 \text{ нм}$ теоретически возможно любое состояние с промежуточной величиной $2t_1$. Однако следует учитывать, что реально значение h определяется скоростью роста и релаксационными эффектами в приповерхностном слое кристалла и должно быть заключено в довольно узкие рамки для каждой комбинации условий роста. На рис. 8.16 вертикальные пунктирные линии показывают величины h , при которых наблюдается соответствие расчетных значений $2t_1$ и экспериментальных данных, полученных при разных температурах роста КПШ из раствора в гидротермальных условиях (табл. 8.3). Как видно из рисунка, при более низких температурах толщина переходного слоя меньше, чем при высоких. Поскольку с понижением температуры скорость роста падает (табл. 8.3), то и неоднородный слой должен быть тоньше, что и подтверждает рис. 8.16.

По-видимому, полученное в ростовых экспериментах стационарное состояние с $2t_1 = 0,6$ говорит о небольших пределах изменения в опытах параметра h . Выполаживание кривых 1-3 в области

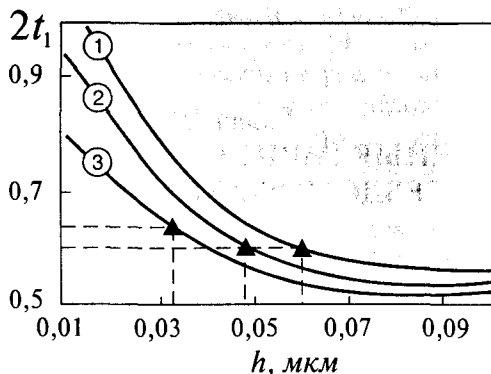


Рис. 8.16. Структурное состояние кристаллов КПШ вблизи поверхности при метастабильном ВР II типа в зависимости от толщины переходного слоя. 1 - 600, 2 - 500, 3 - 350°C. Треугольники - экспериментальные точки для синтетических кристаллов, полученных при соответствующих температурах (см. табл. 8.3)

толщин переходного слоя 0,05-0,06 мкм позволяет предполагать, что состояние с $2t_1=0,55-0,6$ всегда будет реализовываться при достаточно высоких скоростях роста кристаллов. Что же касается возможности синтеза монокристаллов упорядоченного ортоклаза и микроклина, то для этого, очевидно, потребуются крайне низкие скорости роста. В этом плане заслуживает внимания мнение Дж.Р.Голдсмита о том, что синтез микроклина никогда не будет осуществлен в лаборатории, поскольку даже сама природа испытывает с ним трудности (Goldsmith, 1967). Сопоставление данных рис. 8.16 и табл. 8.3 позволяет оценить порядок величины требуемой скорости роста как 10^{-4} мм/сут. Следовательно, синтез упорядоченного кристалла размером 1 мм потребует примерно 27 лет.

Таким образом, численное моделирование вынужденных равновесий в кристаллах КПШ показало, что в них могут реализовываться только метастабильные ВР. Кристаллы с развитой доменной микроструктурой, которые могут находиться в состоянии метастабильного ВР I типа, будут в большинстве случаев представлять собой почти чистый микроклин, за исключением случая высоких содержаний примесей, например, свыше 1 мол.% $RbAlSi_3O_8$. Заметим также, что феноменологическое рассмотрение (см. табл. 7.1 и комментарии к ней) и в этом случае оказалось не вполне надежным. Тем не менее, ограниченность исходной числовой информации для расчетов еще долго будет заставлять нас мириться с качественными подходами в теории вынужденных равновесий.

Глава IX

ВЫНУЖДЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ДИСПЕРСНЫХ И ПСЕВДОМОРФНЫХ СИСТЕМАХ

9.1. Свободная поверхность в роли вынуждающего фактора: изоморфный размерный эффект

9.1.1. Вопросы термодинамики поверхностных явлений

В разделе 1.5 первой главы (см. пункт Б.2) были приведены примеры нередко обнаруживаемых аномалий твердофазовой растворимости, причины которых не вполне ясны. Проявляются они не только в существенном расширении смесимости по сравнению с данными эксперимента или кристаллохимического анализа, но и в ограниченной смесимости в случаях, когда эксперименты и расчеты как будто не дают к тому оснований.

Будем различать понятия "распад первично-гомогенного твердого раствора" и "ограниченная смесимость компонентов в системе частиц заданного размера". В первом случае наличие упругой энергии взаимодействия фаз (продуктов распада) приводит к зависимости химических составов сосуществующих фаз от их характерных размеров (Ollis, 1971; Ройтбурд, 1984). Очевидно, при проявлении несмесимости в системе малых частиц поверхностная энергия кристаллов играет ту же роль, что и упругая энергия в случае распада твердого раствора. По аналогии с фазовым размерным эффектом (см. раздел 1.5) изменение пределов смесимости в зависимости от размера частиц фаз можно тогда назвать изоморфным размерным эффектом (ИРЭ), а смещение границ на Т-Х-диаграмме бинарной (для примера) системы считать следствием того, что линия фазового равновесия (бинодаль) становится некоторой поверхностью на обобщенной диаграмме состояния в пространстве координат Т-Х- r_1 - r_2 , где r_1 и r_2 - характерные размеры фаз. Феноменологически причиной ИРЭ нужно считать поверхностную энергию, величина которой при достаточно малом размере кристаллитов твердых растворов соизмерима с энергией смещения для большого круга минеральных систем (Урусов, 1977). Заметим, что как металлические, так и оксидные системы микрокристаллов, используемые в порошковой металлургии, гетерогенном катализе, технологии керамических материалов, проявляют необычные свойства в отношении

взаимной растворимости компонентов по сравнению с системами, содержащими "массивные" фазы (Ollis, 1971; Плясова, 1988). Частицы и тонкие пленки с составами, не реализующимися в макрокристаллах при данных P , T -параметрах, представляют значительный интерес, поскольку расширяют базу неорганических материалов с практически ценными свойствами (Sood et al., 1978; Комник, 1979).

Известно, что гетерофазные системы, характеризующиеся развитой поверхностью раздела фаз, обладают особыми термодинамическими свойствами вследствие наличия конечных избыточных величин термодинамических параметров по сравнению с системами, для которых роль поверхности фаз пренебрежимо мала. Существуют десятки подходов к теоретическому изучению фазовых равновесий в подобных системах. Однако, несмотря на многообразие идей и используемых математических методов, все эти подходы продолжают развиваться в рамках двух основных направлений. Первое направление, связанное с именами Пуассона, Ван-дер-Ваальса, в настоящее время активно развивается А.И.Русановым (1967). Оно базируется на предположении о том, что все избыточные термодинамические величины (для определенности - в двухфазной системе) должны быть отнесены к трехмерной переходной области, включающей в себя реальный межфазный переходный слой конечной толщины, где свойства вещества непрерывно изменяются. Границы этой области точно повторяют геометрическую форму переходного слоя (гомотетичны ему) и лежат внутри однородных по своим свойствам внутренних частей контактирующих фаз.

Второе направление термодинамики поверхностных явлений, созданное Дж.В.Гиббсом, базируется на допущении о том, что избыточные термодинамические величины, связанные с наличием поверхности раздела фаз, можно отнести к двумерной разделяющей поверхности. При этом все свойства гомогенных фаз α' и α'' считаются постоянными вплоть до этой поверхности (Гиббс, 1950). Поверхности натяжения соответствует такое положение разделяющей поверхности, при котором искривление поверхностного слоя при постоянстве внешних параметров не сказывается на свободной поверхностной энергии Гиббса σ . Положение поверхности натяжения выбирается так, чтобы полная энергия Гиббса системы G была равна $G' + G'' + \sigma\Omega$, где G' и G'' соответствуют объемным частям свободной энергии системы, а $\sigma\Omega$ характеризует свободную энергию Гиббса межфазной поверхности натяжения (σ - удельная свободная поверхностная энергия Гиббса, Ω - площадь поверхности натяже-

ния). Величина σ в общем случае может отличаться от значения поверхностного натяжения γ , поскольку поверхность кристалла в состоянии релаксировать: при этом σ может уменьшаться как путем изохимического изменения межатомных расстояний на поверхности твердого тела, так и с помощью изменения химического состава поверхностных слоев.

Поверхностный слой кристалла можно рассматривать как двумерную "неавтономную" фазу, по терминологии Дефэя и Пригожина (Defay, Prigogine, 1951). Неавтономность обозначает возможность существования данной фазы только в ансамбле с другими фазами, в данном случае - с объемной фазой того же кристалла. Теоретический анализ (Гусаров, Суворов, 1990; Gusarov, 1995) в сочетании с опытом показывает, что температура плавления поверхностного слоя $T_{пл}(пов)$ линейно связана с температурой плавления объема $T_{пл}(об)$: $T_{пл}(пов) = \gamma T_{пл}(об)$, где эмпирическое значение безразмерного параметра $\gamma = 0,65 \pm 0,1$ для неорганических оксидов, $0,55 \pm 0,1$ для органических кристаллов, $0,45 \pm 0,15$ для металлов. Можно отметить, что по порядку величины $T_{пл}(пов)$ близко совпадает с температурой Таммана: $T_T = (2/3) T_{пл}$, при которой активизируются все основные твердофазовые процессы (Тамман, 1935).

Существует мнение, что в теоретическом аспекте обе рассмотренные выше термодинамические концепции описания поверхностных явлений равноправны, но с вычислительной точки зрения подход Гиббса более удобен (Щербаков, 1963). Однако его применение в случае микрогетерогенных капиллярных систем имеет свои особенности. Дело в том, что флуктуации термодинамических величин, относящихся к очень малым частицам, настолько велики, что сами эти величины уже нельзя считать макроскопическими, а в рассматриваемом объекте невозможно выделить "объемную" и "поверхностную" части. Правда, следуя Т.Л.Хиллу (Hill, 1963), можно использовать следующий формальный прием: рассматривать ансамбль систем типа объект-среда, а характеризующие малый объект термодинамические величины определять как статистические средние по введенному ансамблю. При достаточно малых размерах объекта "избыточная" свободная энергия уже не может быть выражена одним членом, пропорциональным площади поверхности раздела фаз (Щербаков и др., 1961; Buff, 1951).

Указанные особенности учтены в концепции капиллярных эффектов второго рода (Щербаков, 1952, 1974), в которой "избытки" термодинамических величин, по существу, относятся ко всей системе в целом. "Избыточная" свободная энергия (свободная по-

верхностная энергия) при таком подходе без изменения включается в выражения для других потенциалов и в этом смысле сходна с до-полнительной энергией, приобретаемой системой во внешнем поле (магнитном, например). Из-за отсутствия четко выраженных макроскопических границ между отдельными частями микрогетерогенных систем нельзя строго и однозначно локализовать избыток свободной энергии. Однако, сохраняя идейную общность с основополагающей концепцией Гиббса, допустимо формально связать его опять-таки с некоторой двумерной разделяющей поверхностью. В качестве последней целесообразно выбрать эквимолекулярную поверхность, отвечающую условию отсутствия автоадсорбции или адсорбции основного компонента (для многокомпонентной системы).

Основные принципы, положенные в основу развиваемого в настоящей работе подхода, соответствуют классическому направлению Гиббса в рамках концепции Л.М.Щербакова. Однако, имеются и существенные отличия. В частности, оригинальна (по мнению авторов) трактовка лапласова давления как параметра, введением которого достигается стандартизация состояний микрокристаллических фаз в системе (см. ниже).

Вообще надо сказать, что вопросы термодинамики реальных кристаллов, обладающих развитой внешней поверхностью, до сих пор остро дискуссионны и неоднозначно трактуются различными исследователями и научными школами, причем обращается внимание даже на такой "нетермодинамический" фактор как предыстория кристалла, которая, как предполагается, может оказаться более важной, чем силы поверхностного натяжения (Адамсон, 1979). Особо следует подчеркнуть некоторую неоднозначность понятия поверхностного натяжения в случае реального твердого тела. Дж.В.Гиббс (1950) отмечал, что площадь поверхности твердой частицы можно увеличить как путем образования новой поверхности без изменения ее природы (за счет подвода к ней атомов из глубины тела), так и путем "растягивания" уже существующей поверхности, сопровождающегося ее деформацией. В первом случае процесс характеризуется величиной работы, необходимой для образования, скажем, единицы площади поверхности (то есть удельной свободной поверхностной энергией), во втором же поверхностное натяжение выступает, по сути дела, как тангенциальное напряжение в поверхностном слое (f); в отсутствие внешних сил оно должно вызывать в малых кристаллах компенсирующие объемные напряжения (Shuttleworth, 1950). Ситуацию можно

представить себе и таким образом, как будто в малой частице имеется некоторое избыточное гидростатическое давление

$$\Delta P = P - P_{\infty} = \frac{A \cdot f}{r}, \quad (9-1)$$

называемое лапласовым давлением. Здесь P_{∞} - давление в той же фазе, но представленной достаточно крупными кристаллами (равное внешнему давлению), A - геометрический коэффициент.

Важно подчеркнуть, что "в отличие от жидкой капли, внутри которой гидростатическое давление обусловлено уменьшением числа атомов на поверхности по сравнению с плоской границей, в идеальной кристаллической частице состояние деформации и число поверхностных атомов совершенно не связаны друг с другом" (Петров, 1982). Кроме того, обратим внимание на обстоятельство, которое иногда становится источником недоразумений: в уравнении (9-1) фигурирует f , а не σ . Правомерность использования в формуле (9-1) именно этого термодинамического параметра поверхности убедительно показана в работах Р.Шаттлворса (Shuttleworth, 1950), Р.Г.Линфорда (Linford, 1978) и других авторов. Уравнение (9-1) записано для правильного многогранника с ребром r (в случае сферического кристалла $A=2$). В общем случае произвольного кристалла с n плоскими гранями

$$\Delta P = \sum_{j=1}^n f_j \Omega_j / \sum_{j=1}^n h_j \Omega_j, \quad (9-2)$$

где f_j - сумма диагональных элементов тензора поверхностных напряжений, Ω_j - площадь j -ой грани, h_j - расстояние от нее до центра кристалла, точнее - до точки Вульфа (Borel, Chatelain, 1985; Абрамович и др., 19896).

Нужно сразу сказать, что концепция избыточного давления в малых кристаллах не является общепринятой, и дело здесь не в плоскогранности, так как существуют достаточно обоснованные представления о "реберных" и "угловых" силах, приводящих к сжатию ограниченного кристалла (Конусов, 1967). Тем не менее анализ вопроса о размерных эффектах проводится обычно без учета возможности различных давлений в фазах. В связи с этим заметим, что и у Дж.В.Гиббса (1950), и у более поздних авторов (Сторонкин, 1967) упоминается то обстоятельство, что условие равенства давлений для сосуществующих в термодинамическом равновесии фаз не обязательно и может не выполняться в системах с фазами, обладающими границами конечной кривизны. Необходимость учета лапласова давления при определении температуры фазового пере-

хода в малых частицах отмечалась, например, И.Д.Мороховым с соавторами (1981), но и в этом случае, и во многих других не вводилась соответствующая поправка в уравнение, описывающее ФРЭ. По данным указанной работы величина лапласова давления достигает 10^3 - 10^5 атм ($\sim 10^2$ - 10^4 МПа) для частиц размером 10 и 1 нм соответственно и, таким образом, может существенно превосходить величину внешнего давления (см. также расчеты Ю.Ф.Комника, 1968). Мы считаем, что концепцию избыточного давления можно и нужно использовать из-за ее удобства. Как было показано выше, величина поверхностной энергии не характеризует деформированного состояния кристаллита. В жидкостях, где релаксация атомных смещений происходит практически мгновенно, среда будет однородной вплоть до поверхности разрыва, с которой связываются все избыточные термодинамические величины. С кристаллическим телом ситуация иная: σ может быть отнесена, как обычно, к математической разделяющей поверхности, тогда как f относится к деформированному слою или даже ко всей частице в целом. Поскольку σ часто рассчитывается вне всякой связи с деформацией кристаллита (например, в модели разорванных связей), представляется необходимым учет разности стандартных состояний искаженного и "идеального" кристалла, причем независимо от того, имеется ли при этом в виду реально существующее избыточное давление внутри частицы (Borel, Chatelain, 1985), либо некое фиктивное давление, которое вводится исходя из геометрического соотношения

$$\delta\Omega_0 = \frac{A}{r} \delta V_0, \quad (9-3)$$

связывающего приращение поверхности $\delta\Omega_0$ кристаллита с увеличением его объема δV_0 , с целью оправдать известное соотношение Кельвина (Петров, 1986). Правда, в последнем случае этот прием становится в значительной мере формальным, поскольку не ясно, как можно корректно учесть вышеназванное различие в стандартных состояниях, не привлекая понятия лапласова давления.

Основная трудность такого подхода состоит в том, что поверхность реального кристалла способна частично релаксировать, но ни кинетика, ни механизм этого процесса обычно достоверно не известны. Предполагают, что он может происходить с участием дислокаций и других дефектов, способных понижать уровень поверхностных напряжений (Адамсон, 1979). Сверх того, релаксация нередко сопровождается глубокими структурными изменениями самих кристаллитов, о чем свидетельствует известный факт мик-

родвойникования в ультрамалых, а иногда даже и в достаточно крупных частицах. Так, необычные по форме икосаэдрические частицы серебра размером 10-50 нм оказались состоящими из 12 тетраэдров, имеющих плотноупакованную кубическую структуру с искажениями или дислокациями, стабилизирующими икосаэдрическую форму (Naga, 1988). Последняя обладает пятерной симметрией и не входит в число 32 возможных видов симметрии кристаллов. В связи со всем сказанным трудно ожидать, что σ и f не будут "смешиваться", но ясно также, что на полностью релаксированной поверхности напряжения отсутствуют, хотя σ не соответствует "идеальной" структуре данного кристаллического вещества из-за изменения структуры поверхностных слоев. Численные расчеты для неорганических кристаллов (Maskrodt et al, 1987) показывают, что учет релаксации может существенно влиять на величины поверхностных энергий отдельных граней. К сожалению, трудности анализа фазовых равновесий в системах, содержащих малые минеральные частицы, этим не ограничиваются. Крайне недостаточно надежных данных о термодинамических характеристиках поверхности минералов (поверхностным энергиям и напряжениям). В настоящей работе применены, в основном, несложные расчетные методы, позволившие получить значения поверхностных параметров для различных морфологических форм кристаллов. Более подробные сведения об особенностях расчета и экспериментального определения обсуждаемых характеристик содержатся в работе В.Л.Таусона и М.Г.Абрамовича (1988).

9.1.2. Изоморфная смесимость в системах малых кристаллических частиц в концепции вынужденных равновесий (теория изоморфного размерного эффекта)

Рассмотрим условия термодинамического равновесия двухкомпонентной (компоненты 1 и 2) двухфазной (фазы α' и α'') системы, когда межфазовая граница не является когерентной. Тогда условия равновесия (7-20-22') преобразуются к виду:

$$\frac{\partial G'}{\partial X'} = \frac{\partial G''}{\partial X''} ,$$

$$G' - G'' = \frac{\partial G}{\partial X} (X' - X'') . \quad (9-4)$$

Хотя второе уравнение, строго говоря, должно выполняться на межфазовой границе, но в случае однородного распределения компонентов по объемам сосуществующих фаз оно выполняется также

и в объеме. Обычно уравнения (9-4) используются для описания равновесного сольвуса макрофаз, мы же применим их к описанию вынужденных равновесий в дисперсных системах. Вынуждающим фактором в этом случае выступает развитая поверхность фазы. Введем следующие обозначения: G - мольный термодинамический потенциал твердого раствора, то есть отношение полной энергии Гиббса к числу молей компонента в фазе; $X' = X'_\infty$ и $X'' = X''_\infty$ - мольные доли компонента 1 в фазах бинарной системы макрокристаллов (нижний индекс, обозначающий номер компонента, здесь и далее опущен); температура и внешнее давление в системе при равновесии фаз составов X'_∞ и X''_∞ в макрокристаллах равны T_∞ и P_∞ соответственно. Все величины с нижним индексом ∞ будем относить к макрокристаллам, имеющим размеры заведомо больше предельного для проявления рассматриваемого эффекта, нижний индекс 0 показывает, что данная величина характеризует малые кристаллы. Используя введенные обозначения, запишем условия равновесия для макрофаз в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial X'}\right)_{x'_\infty} = \left(\frac{\partial G''}{\partial X''}\right)_{x''_\infty}, \quad (9-5)$$

$$G' - G'' = \left(\frac{\partial G'}{\partial X'}\right)_{x'_\infty} \cdot (X'_\infty - X''_\infty),$$

где $G' = \mu'_1 X'_\infty + \mu'_2 (1 - X'_\infty)$; $G'' = \mu''_1 X''_\infty + \mu''_2 (1 - X''_\infty)$. Заметим, что первое из равенств (9-5) идентично условию термодинамического равновесия, выраженному через химические потенциалы в форме $\mu'_1 - \mu'_2 = \mu''_1 - \mu''_2$, а второе - в виде $X''_1 (\mu'_1 - \mu'_2) = X''_1 (\mu''_1 - \mu''_2) + \mu''_2 - \mu'_2$. Необходимость использования G вместо μ при записи условий равновесия вызвана введением обобщенного химического потенциала ($\partial G_0 / \partial X$), который содержит в составе G_0 добавочные термы. Прямое их включение в μ формально не является правильным: химический потенциал относится к компоненту, тогда как поверхностная энергия - ко всей фазе, представленной малыми кристаллами. Следует указать также на то обстоятельство, что если в качестве характеристической функции используется потенциал Гиббса, размер частиц в случае ИРЭ уже не может, строго говоря, рассматриваться как параметр состояния дисперсной системы. Таким параметром должно быть полное число молей компонентов в кристаллите твердой фазы (n). Причина в том, что r и X не являются независимыми переменными, а связаны соотношением концентрационного расширения (сжатия) кристаллита. Однако, принимая во внимание данное обстоятельство, будем все же использовать для demonstra-

ции увеличения вариантности системы размерный параметр как более удобный и легко измеримый, имея в виду, что от количества вещества в частице можно перейти к ее размеру, так как имеется функциональная связь $r=f(n, X)$.

Условия равновесия микрокристаллов фаз α' , α'' при тех же температуре и внешнем давлении задаются системой уравнений (Таусон и др., 1990; Tauson, Akimov, 1991):

$$\left(\frac{\partial G'_o}{\partial X'}\right)_{T_\infty, P_\infty} = \left(\frac{\partial G''_o}{\partial X''}\right)_{T_\infty, P_\infty},$$

$$G'_o - G''_o = \left(\frac{\partial G'_o}{\partial X'}\right)_{T_\infty, P_\infty} \cdot (X'_o - X''_o), \quad (9-6)$$

где $G'_o = \mu'_1 \cdot X'_o + \mu'_2 (1 - X'_o) + \sigma' \cdot \Omega' + \left(\frac{\partial G'_o}{\partial P}\right)_{T_\infty} \cdot \frac{A' \cdot f'}{r'}$,

$$G''_o = \mu''_1 \cdot X''_o + \mu''_2 (1 - X''_o) + \sigma'' \cdot \Omega'' + \left(\frac{\partial G''_o}{\partial P}\right)_{T_\infty} \cdot \frac{A'' \cdot f''}{r''} \quad (9-7)$$

Здесь σ' , σ'' - усредненные по всем граням кристаллов фаз α' и α'' удельные свободные поверхностные энергии, Ω' , Ω'' - мольные поверхности фаз, т.е. суммарные поверхности микрокристаллов, содержащих вместе один моль вещества фазы. Будем считать, что кристаллы обеих фаз представлены многогранниками, в общем случае разными, площадь и объем которых можно выразить через характерный размер (например, длину ребра r) с помощью двух коэффициентов формы - k и l (Таусон, Абрамович, 1985). Для правильного кристаллического полиэдра объем V_{Π} и площадь поверхности Ω составляют

$$V_{\Pi} = l \cdot r^3, \quad \Omega_{\Pi} = k \cdot r^2, \quad (9-8)$$

а мольная поверхность всего ансамбля кристаллитов

$$\Omega = \frac{k \cdot V}{l \cdot r}. \quad (9-9)$$

В выражениях (9-7) величина Af/r характеризует повышение давления в микрокристаллах по отношению к внешнему давлению P_∞ , обусловленное малостью их размера (см. предыдущий раздел). Здесь A - безразмерный коэффициент, равный $2k/3l$ для правильного полиэдра, f - поверхностное напряжение, в общем случае - тензор второго ранга с компонентами f_{ij} . Связь со свободной поверхностной энергией дается выражением (Vermaak, et al., 1968):

$$f_{ij} = \delta_{ij}\sigma + \frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon_{ij}}, \quad (9-10)$$

где δ_{ij} - дельта-символ Кронекера, ε_{ij} - тензор деформаций. В изотропном приближении поверхностное напряжение может быть определено из данных измерений параметров кристаллической решетки малых частиц (Vermaak, Kuhlmann-Wilsdorf, 1968). В дальнейшем не делается разницы между обозначениями X_0 и X благодаря тому обстоятельству, что X_0 является не только решением системы (9-6), но и аргументом функции G , то есть

$$G(x) = \begin{cases} G_0(X) \equiv G_0(X_0) & \text{для малых кристаллов} \\ G_\infty(X) \equiv G_\infty(X_\infty) & \text{для макрокристаллов.} \end{cases}$$

Что касается последних слагаемых в уравнениях (9-7), то при формулировании проблемы в терминах химических потенциалов они рассматриваются просто как поправки к химическим потенциалам кристаллитов на увеличение давления, вызванное наличием поверхности. Именно такая роль отводится аналогичным членам в весьма строгой теоретической работе Х.Рейсса и М.Шугарда (Reiss, Shugard, 1976), хотя напомним, что такой подход не является общепринятым.

Используя двухпараметрическую модель М.Маргулеса для избыточной энергии смещения твердого раствора (Margules, 1895), получаем:

$$G_0 = X \left[\mu_1^0 + RT \ln X + \frac{\alpha_2}{2} (1-X)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1-X)^3 \right] + \\ + (1-X) \left[\mu_2^0 + RT \ln(1-X) + \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} X^2 - \frac{\alpha_3}{3} X^3 \right] + \\ + \frac{kV\sigma}{l \cdot r} + \frac{AVf}{r}; \quad (9-11)$$

$$\frac{\partial G_0}{\partial X} = \mu_1^0 - \mu_2^0 + RT \ln \frac{X}{1-X} + \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} - (\alpha_2 + \alpha_3)X + \\ + \frac{\alpha_3}{2} X^2 + \frac{kV\sigma}{lr} \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial\sigma}{\partial X} + B_v - B_r \right) + \frac{AVf}{r} \left(\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial X} + B_v - B_r \right). \quad (9-12)$$

Здесь μ_1^0 и μ_2^0 - химические потенциалы компонентов в их стандартных состояниях; α_2 и α_3 - параметры Маргулеса; B_v и B_r характеризуют относительное концентрационное расширение твердого раствора:

$$B_v = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial X}; \quad B_r = \frac{1}{r_c} \frac{\partial r_c}{\partial X}, \quad (9-13)$$

где V - мольный объем, r_c - ребро элементарного многогранника в структуре, гомотетичного данной простой форме {hkl}.

Выражения для G_o' и G_o'' , $(\partial G_o'/\partial X)$ и $(\partial G_o''/\partial X)$ отличаются только верхними индексами номера фазы у всех постоянных и переменных величин, характеризующих эти фазы, поэтому в (9-11) и (9-12) эти индексы для краткости опущены.

Возможность влияния давления на поверхностные части в уравнениях (9-11), (9-12) учитывается через зависимости от P мольных объемов и поверхностных энергий:

$$V^P = V + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \cdot \Delta P = V \cdot (1 - \beta \Delta P),$$

$$\sigma^P = \sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T \cdot \Delta P, \quad (9-14)$$

где V и σ относятся к атмосферному давлению, β - сжимаемость.

Расчеты микроминеральных равновесий в системах, находящихся под давлением, представляют значительный интерес, поскольку в вопросе о влиянии высокого давления на изоморфную смесимость нет полной ясности (Урусов и др., 1986), а эксперименты нередко проводят с материалами достаточно высокой дисперсности, чтобы ускорить достижение равновесия. Зависимость σ от P может быть учтена косвенно, через $\partial K_s/\partial P$ (если используется метод Б.Н.Ощерина (Oshcherin, 1976) расчета σ по модулю сжимаемости K_s), либо через $\partial C_{ij}/\partial P$ - производные по давлению упругих постоянных (метод Дж.Гилмана, использующий модуль Юнга, см. подробнее в работе (Таусон, Абрамович, 1988)). Что касается величины f , то, как будет показано ниже, в первом приближении можно принять $f \sim \sigma$. Какие-либо литературные данные о влиянии давления на f нам неизвестны.

Итак, составы X_o' и X_o'' сосуществующих в бинарной системе микрокристаллов твердых растворов являются решениями системы нелинейных уравнений (9-6) после подстановки в нее выражений (9-11) и (9-12). Решение является однозначным при наложении дополнительного условия на соотношение размеров и форм кристаллитов:

$$\frac{k'/l'+A'}{r'} = \frac{k''/l''+A''}{r''}. \quad (9-15)$$

Условие (9-15) выражает требование локального термодинами-

ческого равновесия системы с внешней средой, так как его выполнение необходимо для сохранения устойчивости двухфазной дисперсной системы. Это следует пояснить примером.

Пусть два твердых раствора с составами $A_x B_{1-x} C$ (α') и $A_x'' B_{1-x}'' C$ (α'') находятся в равновесии друг с другом и с третьей фазой (α'''), например, жидким раствором, в который они помещены. Активности частиц (катионов) А и В в α''' равны (А) и (В). Запишем уравнение сокристаллизации (Чернышев, 1980) для обоих твердых растворов в следующей форме:

$$\frac{(A)}{(B)} = \frac{1}{D'_{A/B}} \frac{a'_{AC}}{a'_{BC}} ; \frac{(A)}{(B)} = \frac{1}{D''_{A/B}} \frac{a''_{AC}}{a''_{BC}} , \quad (9-16)$$

где $D_{A/B}$ - термодинамический ионный коэффициент сокристаллизации, равный обратному отношению квадратов идеальных ионных растворимостей сокристаллизующихся компонентов в их чистом виде:

$$D'_{A/B} = (S'_{BC})^2 / (S'_{AC})^2 ; D''_{A/B} = (S''_{BC})^2 / (S''_{AC})^2 . \quad (9-17)$$

Если фазы α' и α'' изоструктурны и, следовательно, стандартные состояния соответствующих компонентов в них выбираются одинаковым образом, а составы отвечают бинадали при $T = \text{const}$, то $a'_{AC} = a''_{AC}$ и $a'_{BC} = a''_{BC}$, что означает, согласно (9-16) и (9-17):

$$\frac{S'_{AC}}{S'_{BC}} = \frac{S''_{AC}}{S''_{BC}} . \quad (9-18)$$

Когда фазы α' и α'' представлены малыми кристаллами с характерными размерами r' и r'' , растворимости компонентов следует относить к чистым фазам соответствующих размеров (уравнение Оствальда-Фрейндлиха):

$$S_0 = S_\infty \cdot \exp\left(\frac{K \sigma V}{R Tr}\right) . \quad (9-19)$$

Здесь $K = k/l + A$. Используя (9-18), получаем

$$\frac{K'(\sigma'_{AC} V'_{AC} - \sigma'_{BC} V'_{BC})}{r'} = \frac{K''(\sigma''_{AC} V''_{AC} - \sigma''_{BC} V''_{BC})}{r''} . \quad (9-20)$$

Но поскольку фазы изоструктурны, $\sigma'_{AC} = \sigma''_{AC}$, $V'_{AC} = V''_{AC}$ и $\sigma'_{BC} = \sigma''_{BC}$, $V'_{BC} = V''_{BC}$, так что окончательно имеем условие (9-15). Его нарушение противоречило бы так называемому нулевому началу термодинамики (транзитивность термодинамического равновесия), сделав невозможным существование такой подсистемы (фазы α'''), в равновесии с которой при одних и тех же условиях могли бы находиться обе равновесных друг с другом подсистемы (α' и α''). В реальных условиях это означает, что одна из фаз начнет расти, дру-

гая - растворяться, и двухфазная дисперсная система выйдет из состояния вынужденного равновесия. Таким образом, при моделировании ИРЭ только число молей компонентов в частице одной из фаз (или ее размер) задается независимым образом.

9.1.3. Расчет диаграмм изоморфной смесимости в системах малых кристаллов

Составы сосуществующих в бинарной системе микрокристаллов твердых растворов находили путем численного решения на ЭВМ методом Ньютона системы нелинейных уравнений (9-6) после подстановки в них выражений (9-11), (9-12) с учетом условия (9-15). Заданная точность $\sqrt{(\Delta X')^2 + (\Delta X'')^2} < 10^{-6}$ обычно достигалась за 10-15 итераций. Положение $T_{кр}$ для малых кристаллов определяли (за исключением системы $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$) независимым методом - из условия существования критической точки в бинарной системе: $\partial^2 G_o / \partial X^2 = 0$, $\partial^3 G_o / \partial X^3 = 0$. В системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ из-за резкой асимметрии сольвуса возникли трудности вычислительного характера, связанные с особенностями метода Ньютона. Способы их преодоления подробно обсуждены нами в одной из предыдущих работ (Tauson, Akimov, 1991) и поэтому здесь не рассматриваются.

Расчет свободных поверхностных энергий выполнен в рамках локально-координационного приближения по формуле, теоретически обоснованной А.И.Русановым (1981) и подробно рассмотренной в работе В.Л.Таусона и М.Г.Абрамовича (1988). В случае металлических систем имеется возможность сопоставления полученных данных с экспериментом (Петров, 1982; Vermaak, Kuhlmann-Wilsdorf, 1968; Wasserman, Vermaak, 1970; 1972). Согласие расчета и опыта оказывается довольно хорошим (табл. 9.1). К сожалению, в большинстве случаев неясно, к каким именно граням относятся полученные экспериментально σ и f . Поэтому мы прибегли к приближенной оценке $f(hkl)$ по формуле (9-10), принимая $d\sigma/d\varepsilon = \sigma^{\text{экср.}}$ $f_{\text{экср.}}$ и $f_{\text{расч.}}^{\text{II}}(hkl) = \sigma_{\text{расч.}}^{\text{I}}(hkl) - d\sigma/d\varepsilon$. Для сульфидных систем, где нет экспериментальных значений f (также, впрочем, как и σ) в первом приближении можно принять численное равенство f и σ , о чем свидетельствуют данные для металлов (табл. 9.1).

Величины σ сульфидов взяты из работы В.Л.Таусона и М.Г.Абрамовича (1988); там же указаны литературные источники исходных структурных и термодинамических данных. Аналогичные сведения для металлических систем приведены в ряде справочни-

ков и статей (Юшко-Захарова и др., 1986; Андрищенко и др., 1984; Годовиков, 1979; White et al., 1957).

Таблица 9.1

Свободные поверхностные энергии и поверхностные напряжения граней кристаллов чистых компонентов ряда минеральных систем, в которых моделировался изоморфный размерный эффект

Вещество	Минерал	Символ грани	σ , Дж/м ²		f , Н/м	
			расчет	экспер.	экспер.	оценка
Au	Золото самор.	100	2,44	1,85	-	1,74
		111	2,11		1,14±0,07	-
Ag	Серебро самор.	100	1,87	1,56	1,4±0,3	1,71
		111	1,56			1,40
Pt	Платина самор.	100	4,04	2,77	2,6±0,4	3,87
		111	3,50			3,32
ZnS	Сфалерит	100	1,73	-	-	1,73
		110	1,23	-	-	1,23
		111	1,00	-	-	1,00
HgS	Метацин- набарит	100	0,95	-	-	0,95
		110	0,67	-	-	0,67
		111	0,55	-	-	0,55
FeS ₂	Пирит	100	1,43	-	-	1,43
		111	2,47	-	-	2,47
CoS ₂	Катгьерит	100	1,34	-	-	1,34
		111	2,32	-	-	2,32

Для практических расчетов принимали допущение: $\sigma = \sigma_1 X + \sigma_2 (1 - X)$. Линейность σ представляется естественной при определении этой величины в локально-координационном приближении, но надо иметь в виду, что она не выполняется вблизи краев диаграмм состояния, то есть в области малых концентраций одного из компонентов, где существенную роль играет адсорбция. Поскольку мы анализируем системы с достаточно широкой смесимостью, можно принять упомянутую линейность за неимением какой-либо лучше обоснованной зависимости. Проверка этого допущения проводилась на сплавах Au-Ag: для промежуточных составов этой системы имеются данные по модулю адиабатической сжимаемости (Францевич и др., 1982), что делает возможным расчет σ методом

Б.Н.Ошерина (Oshcherin, 1976). Полученные результаты показывают, что зависимости σ от X очень близки к линейным и только вблизи чистого Au проявляются слабые отклонения.

При расчетах кривых несмесимости в системе ZnS-HgS принимали регулярную модель твердого раствора с параметром $Q=10$ кДж/моль, в системах Au-Pt и FeS₂-CoS₂ использовалась двухпараметрическая модель Маргулеса. Анализ взаимной растворимости компонентов системы Au-Ag осложнен тем,

что энтальпия смешения в ней отрицательна, по крайней мере в той области температур, для которой имеются экспериментальные данные (White et al., 1957; Несмеянов и др., 1959). Тем не менее, есть основания предполагать распад или иного рода нестабильность ряда составов Au-Ag при более низких температурах (Петровская и др., 1976; Сахарова и др., 1982; Петровская, Новгородова, 1980; Моисеенко, Сафронов, 1980). Для обсуждения вопроса в рамках ИРЭ необходимо задаться некоторой моделью поведения твердого раствора. Мы приняли $T=200$ К, имея в виду данные В.Г.Моисеенко и П.П.Сафронова (1980) о возможности упорядочения при $T_{кр} \sim 100^\circ\text{C}$, и регулярную модель. Как будет ясно в дальнейшем, в плане изучения ИРЭ выбор T для этой системы принципиального значения не имеет.

Диаграмма смесимости компонентов в системе золото-серебро представлена на рис. 9.1. Даже для очень малых частиц (5 нм) при наиболее благоприятном для проявления эффекта соотношении форм кристаллитов ($\{100\}$ Au и $\{111\}$ Ag) критическая температура не повышается более чем на 5° . Полученный результат - следствие очень малых различий в параметрах решетки и атомных объемах Au и Ag.

Нерешенная проблема минералогии и геохимии самородного золота, представляющего собой, как правило, твердый раствор Au-Ag, состоит в микронеоднородности его состава (Сахарова и др., 1982). Н.В.Петровская и М.И.Новгородова (1980) связывают это с

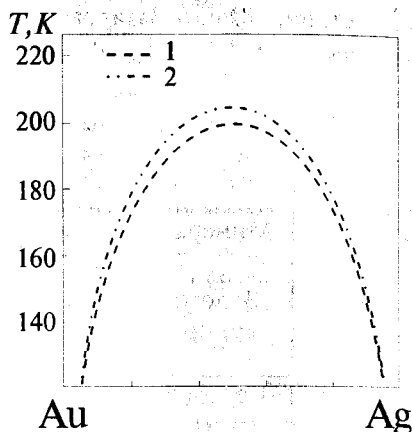


Рис. 9.1. Система золото-серебро. Гипотетическая бинадаль для макрокристаллов (1) и кривая несмесимости частиц кубической (со стороны Au) и тетраэдрической (со стороны Ag) форм с характерными размерами по 5 нм (2)

упорядочением и образованием интерметаллидов. Однако, В.Г.Моисеенко и П.П.Сафронов (1980) на основе изучения диффузного рассеяния рентгеновских лучей показали отсутствие дальнего порядка в системе Au-Ag и невозможность образования интерметаллических соединений в природных условиях. Альтернативой упорядочению может быть несмесимость в малых частицах, имеющая следствием так называемый блочный или доменный изоморфизм (Сахарова и др., 1982). Действительно, при изучении синтетических и природных минералов Au-Ag была установлена гетерогенность высокосеребристых составов и наличие ячеистых структур, образованных ориентированными срастаниями субмикроблоков размером 50-250Å, различающихся по содержаниям компонентов. Проведенный выше анализ ИРЭ в данной системе показывает, что смесимость в ней почти не зависит от размера частиц (рис. 9.1), и поэтому гипотеза об упорядочении Au, Ag и формировании интерметаллических соединений различной стехиометрии предпочтительнее. Это отчасти подтверждается данными работ Н.В.Петровской с сотрудниками (1976; 1978). Кроме того известно, что интерметаллические соединения, не существующие в массивных образцах, нередко фиксируются в тонких пленках и малых частицах (Комник, 1979; Осипов, 1972). Поскольку наличие ближнего порядка в данной системе доказано (Synecsek et al., 1969; Моисеенко, Сафронов, 1980), его распространение всего лишь на несколько ячеек (скажем, пять или шесть, т.е. на кластер с ребром 20-25Å) представляется весьма вероятным (Морохов и др., 1981). Коагуляция таких кластеров или микрочастиц неодинакового размера даст в результате химически неоднородный (на микроуровне) агрегат с присутствием микрообластей постоянного состава, что действительно может быть воспринято как "блочный" изоморфизм. Явление упорядочения в ма-

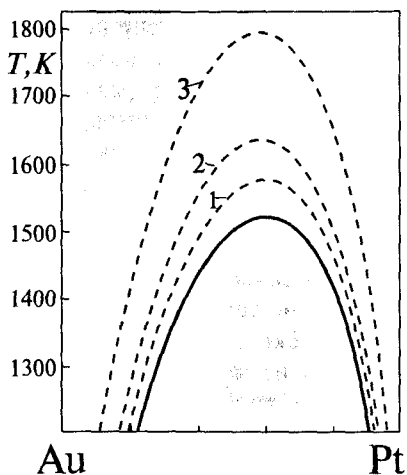


Рис. 9.2. Влияние размера кристаллитов на изоморфную смесимость в системе золото-платина. Сплошная линия — бинодаль для макрокристаллов; пунктирные линии — кривые несмесимости в случае частиц тетраэдрической (1,3) и кубической (2) форм с размерами 50 (1) и 10 нм (2,3)

лых частицах требует специального рассмотрения и выходит за рамки настоящего раздела, посвященного исключительно изоморфному размерному эффекту.

В системе Au-Pt размерные вариации смесимости более значительны, чем для Au-Ag (рис. 9.2), но сама эта система в геохимическом плане менее интересна из-за малой распространенности ее фаз в природе (Петровская, 1973; Юшко-Захарова и др., 1986). На примере этой системы видна возможность сильного повышения $T_{кр}$, то есть ограничение смесимости для малых частиц, а также зависимость эффекта от формы кристаллитов. В металлических системах чаще устанавливается расширение пределов смесимости для малых частиц (Осипов, 1972), хотя имеются и противоположные примеры (Гамарник, Желибо, 1988). Следует учитывать, что во многих случаях смесимость изучалась в условиях, далеких от равновесия, для которых принципы, положенные в основу настоящего анализа, не применимы.

В системе ZnS-HgS соотношения поверхностных свободных энергий основных простых форм сфалерита и метациннабарита (табл. 9.1) таковы, что, как и в предыдущем случае, возможно только повышение $T_{кр}$, причем для некоторых комбинаций форм кристаллитов существенное - более чем на 400 К (рис. 9.3).

С этим может быть связано отсутствие полного ряда твердых растворов (Zn,Hg)S в природе (Таусон, Абрамович, 1980; Озерова, 1986), даже несмотря на существование чистого метациннабарита, устойчивого относительно киновари в малых частицах вследствие фазового размерного эффекта (см. раздел 8.1.1). Система ZnS-HgS, таким образом, представляет значительный интерес в отношении размерных эффектов. На рис. 9.4 приведена диаграмма устойчивости макрофаз, построенная в приближении строго регулярного

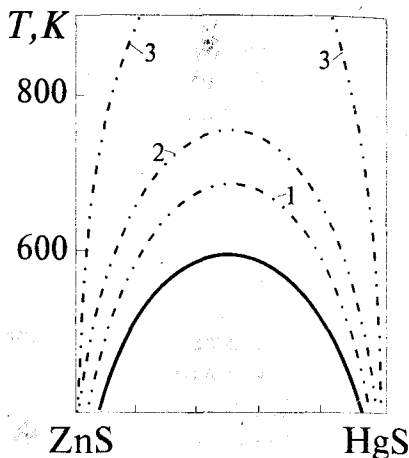


Рис. 9.3. Влияние размера кристаллитов на изоморфную смесимость в системе ZnS-HgS. Сплошная линия - кривая бинадали для макрокристаллов в приближении регулярного раствора; штрихпунктирные линии - кривые несмесимости в случае частиц сфалерита (α') и метациннабарита (α'') различных размеров и форм: 1 - $\{100\}_{\alpha'}$ и $\{111\}_{\alpha''}$, $r' = 50$ нм; 2 - $\{110\}_{\alpha'}$ и $\{110\}_{\alpha''}$, $r' = 10$ нм; 3 - $\{100\}_{\alpha'}$ и $\{111\}_{\alpha''}$, $r' = 10$ нм

раствора, и показано (пунктирными линиями) ее изменение под влиянием изоморфного и полиморфного размерных эффектов в случае тетраэдрических кристаллитов размером 50 нм (Таусон, 1989в).

Результаты численного моделирования ИРЭ в системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ рассматриваются в следующем разделе вместе с экспериментальными данными. Результаты анализа ИРЭ в различных системах показывают, что эффект тем значительнее, чем сильнее различаются молярные объемы, а также поверхностные энергии и напряжения краевых фаз системы и чем меньше энтальпия смешения компонентов (или параметр взаимодействия твердого раствора).

Возможность ИРЭ следует учитывать при применении методов физико-химического анализа к минеральным микровключениям и к дисперсным минералам и рудам, а также в экспериментальных исследованиях фазовых диаграмм систем с твердыми растворами.

В заключение этого раздела заметим, что ИРЭ или какое-либо сходное явление не рассматривалось ранее в качестве причины образования метастабильных твердых растворов в минеральных системах (Киркинский, 1970).

9.1.4. Экспериментальное изучение влияния размера кристаллитов на изоморфную смешимость в системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$

Возможность влияния размера кристаллов на изоморфную смешимость пирита и каттьерита анализировалась в рамках простого регулярного приближения при моделировании ИРЭ в ряде сульфидных систем (Таусон и др., 1990). Однако, полученные позднее

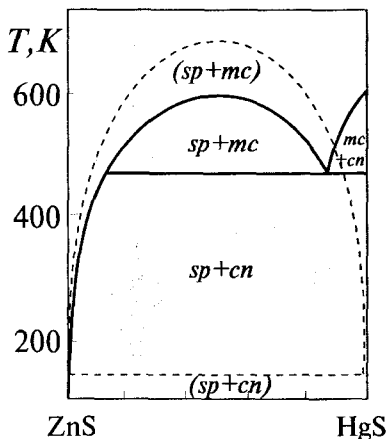


Рис. 9.4. Изменение фазовых границ на диаграмме системы ZnS-HgS под влиянием изоморфного и полиморфного размерных эффектов. Сплошными линиями показана фазовая диаграмма макрокристаллов, пунктиром - диаграмма для тетраэдрических кристаллитов с характерным размером 50 нм. Обозначения фаз: *cn* - киноварь; *sp* - твердый раствор на основе ZnS (сфалерита); *mc* - твердый раствор на основе HgS (метациннабарита). Символы в скобках показывают поля на диаграмме малых частиц

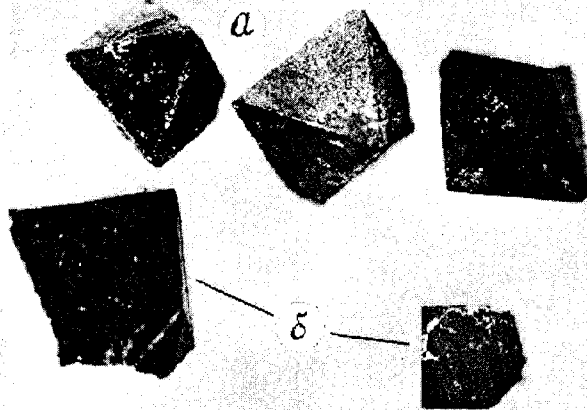


Рис. 9.5. Октаэдры Fe-содержащего каттерита (а) и кубооктаэдры Co-содержащего пирита (б). Синтез при 500° С и P=100 МПа. Увел. 35

данные (Tauson, Akimov, 1991) показывают (в согласии с результатами P.Wyzomirski (1980)), что регулярная модель в этом случае неприемлема. Она была применена на основании работ Д.Д.Клемма (Klemm, 1962; 1965), так что нетрудно представить, насколько разнятся результаты различных исследователей в отношении рассматриваемой системы. Связать эти расхождения с ИРЭ представляется вполне естественным, если к тому же не пренебрегать данными о широких вариациях составов природных твердых растворов и общей тенденцией к их пересыщению в системе дисульфидов Fe, Co, Ni и Cu (см. главу 1).

Равновесная диаграмма массивных фаз системы $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ изучалась тремя методами (Tauson, Akimov, 1991).

В серии гидротермальных опытов при 500°С (Тausон и др., 1989в) были получены довольно крупные (несколько миллиметров) кристаллы на основе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, причем полученный в опытах каттерит образовывал октаэдрические кристаллы, визуально отличающиеся от кубооктаэдров кобальтсодержащего пирита (рис.9.5). Продукты опытов изучены методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгеновской дифрактометрии и было показано, что зависимость параметра элементарной ячейки от состава подчиняется правилу Вегарда и описывается выражением:

$$a_0(\text{нм}) = 0,54165 + 0,00012 \text{ мол. \%CoS}_2. \quad (9-21)$$

Полученное уравнение хорошо согласуется с данными Р.Дж.Бушара (Bouchard, 1968) и позволяет определить состав каж-

дой из фаз, сосуществующих на пирит-каттъритовом сольвусе, как в случае крупных кристаллов, так и для малых частиц. При этом точность определения зависит, главным образом, от точности измерения a_0 , поскольку погрешность уравнения (9-21) (одно стандартное отклонение) составляет $\pm 0,1$ мол. % CoS_2 .

Полученные в гидротермальных опытах результаты (табл. 9.2) подтверждают разрыв смесимости между FeS_2 и CoS_2 при 500°C , но величина взаимной растворимости компонентов совпадает с принятыми в литературе данными (Минералы, 1974; Воган, Крейг, 1982), известными из работ Д.Д. Клемма (Klemm, 1962; 1965), только для твердого раствора на основе CoS_2 ; пиритовая ветвь кривой распада оказывается сильно смещенной к FeS_2 по сравнению с диаграммой Клемма (рис. 9.6).

Для уточнения вида диаграммы были проведены две серии безводных опытов при температурах от 600 до 690°C . Первая выполнена методом перекристаллизации фаз в растворе-расплаве PbCl_2 с использованием в исходной шихте тонкоистертых кристаллов FeS_2 и $\text{Co}_{0,84}\text{Fe}_{0,16}\text{S}_2$, ранее полученных гидротер-

Таблица 9.2
Граничные составы фаз в системе $\text{FeS}_2 - \text{CoS}_2$

Т, °С	Содержание CoS_2 , мол. % $\pm \Delta$		Метод
	Pу	Ст	
500	2 ± 1	68 ± 2	ГС
600	$0,8 \pm 0,5$	47 ± 1	ПРР
650	$1,1 \pm 0,6$	41 ± 1	ПРР, ВТС
690	$1,5 \pm 0,7$	29 ± 1	ВТС

Примечание. Расшифровка обозначений методов: ГС - гидротермальный синтез; ПРР - перекристаллизация в растворе-расплаве PbCl_2 ; ВТС - взаимодействие в твердом состоянии.

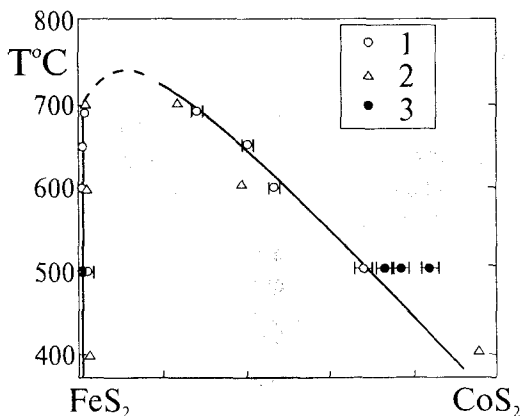


Рис. 9.6. Пирит-каттъритовый сольвус на диаграмме объемных фаз в системе $\text{FeS} - \text{CoS}$. 1, 2 - составы сосуществующих фаз по данным настоящей работы и P. Wyzomirski (1980) соответственно; 3 - гомогенные твердые растворы по данным настоящей работы (гидротермальные опыты). Интервалы ошибки показывают одно стандартное отклонение

мальным синтезом. Во второй серии безводных опытов применялся обычный пиросинтез в избытке S из тех же исходных материалов, но в виде порошков с размером зерна ~20 мкм; данная фракция была получена методом седиментации. Результаты опытов показывают, что кинетика образования фазы, богатой FeS₂ (Py), и фазы с преобладанием CoS₂ или менее богатой FeS₂ (St) существенно различна: массоперенос направлен преимущественно от пирита к катъериту. При 600°C равновесия в этих опытах достигнуть не удалось.

В табл. 9.2 представлены усредненные данные всех трех методов. Сильная асимметрия пирит-катъеритового сольвуса согласуется с данными (Wyszomirski, 1980), но противоречит результатам Д.Д.Клемма (Klemm, 1962; 1965). Причина противоречия, как мы полагаем, заключается в изоморфном размерном эффекте. Сольвус FeS₂-CoS₂ по обобщенным данным авторов и П.Визомирски представлен на рис. 9.6. Кроме асимметрии обращает на себя внимание и тот факт, что пиритовая ветвь равновесной бинодали почти вертикальна и близка к чистому компоненту FeS₂. Параметры критической точки оценены как $T_{кр} \sim 740^\circ\text{C}$ и $X \sim 13$ мол.% CoS₂.

Занимая соседние клеточки в Периодической таблице элементов, железо и кобальт существенно различаются по свойствам их дисульфидов, хотя в обоих соединениях Fe и Co двухвалентны и находятся в низкоспиновом состоянии. В данном случае на смесь определенное влияние может оказать различие электронной структуры и такого параметра как степень металличности химической связи (Бацанов, 1971). Действительно, Fe в пирите характеризуется нулевым магнитным моментом и FeS₂ является типичным полупроводником, тогда как CoS₂ и богатые кобальтом твердые растворы (Fe,Co)S₂ ферромагнетики и имеют металлическую проводимость (Miyahara, Teranishi, 1968; Ogawa, Teranishi, 1972; Ogawa et al., 1974). Различие магнитных свойств, а значит, и эффективных валентностей в высокоспиновом состоянии у железа и кобальта (у Fe_{HS}²⁺ нет неспаренных электронов, а у Co_{HS}²⁺ они есть) ведет к тому, что атомы Co легко образуют кластеры даже при малых концентрациях элемента благодаря обменным взаимодействиям. В таких системах конфигурационная энтропия далека от идеальной и характеризуется резкой асимметрией, вызывающей, в свою очередь, асимметрию свободной энергии и самого сольвуса. Следует учитывать и некоторое различие длин связей в серных гантелях пирита и катъерита, благодаря которому изоморфное замещение Fe-Co сопровождается не только удлинением расстояния Me-S, но и укорочением

чением связи S-S (Fujii et al., 1986). Таким образом, существуют веские кристаллохимические причины, вызывающие деформацию пирит-каттьеритового сольвуса по сравнению с простой регулярной смесью.

При изучении фазовой диаграммы $\text{CoS}_2\text{-FeS}_2$ для малых кристаллических частиц в качестве исходных применяли два типа материалов. Дисульфиды железа и кобальта осаждали по методике, подобной той, которую использовал С.В.Козеренко (1971). Кварцевые пробирки с 20%-ным водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ помещали в титановые автоклавы (рис. 9.7), в которых находился однопроцентный раствор FeCl_2 (либо CoCl_2) на фоне 10%-ного хлорида аммония (для поддержания постоянного рН в процессе осаждения).

Эксперименты выполнены при 250°C и давлении насыщенного пара при этой температуре (около 4 МПа) с выдержкой 1 ч в случае CoS_2 и 2 ч для FeS_2 (исключая 0,3 ч на нагрев до режимной температуры). При нагревании выше 225°C в присутствии воды гипосульфит разлагается с выделением сероводорода, который через паровую фазу реагирует с раствором FeCl_2 (CoCl_2) в автоклаве, вызывая осаждение мелких частиц FeS_2 или CoS_2 (Козеренко, 1971). Выходы реакций оказались невысокими, и для того чтобы получить продукты в достаточном количестве потребовалось повторение процедуры осаждения. При этом тщательно соблюдали идентичность условий разных опытов, что облегчалось использованием печи с массивным термостатирующим блоком, выравнивающим температурные градиенты и позволяющим создавать одинаковые начальные условия нагрева рабочих сосудов. Полученные таким образом материалы ниже обозначены как П1 и К1 и представляют собой, в основном, пирит и каттьерит соответственно, хотя рентгенофазовым анализом зафиксированы примеси марказита в П1 и моносульфида кобальта в К1. Исходные образцы, как и приготовленные из них впоследствии твердые растворы $(\text{Fe,Co})\text{S}_2$ исследовались на сканирующем электронном микроскопе РЭМ-200 при ускоряющем напряжении 25 кВ. Применяли стандартную методику

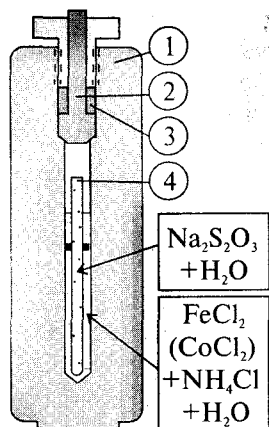


Рис. 9.7. Схема опыта по получению дисперсных фаз FeS_2 и CoS_2 . 1 - корпус автоклава; 2 - обтуратор; 3 - кольцо из жаропрочной стали; 4 - кварцевая пробирка

съемки порошковых образцов: на предметный столик тонким слоем наносился электропроводящий клей, на котором размещали анализируемый материал. После просушивания образец вакуумировали и на него термически напыляли тонкий слой серебра (10-20 нм). Для определения размера частиц использовались микрофотографии, полученные при увеличениях от 5000 до 25000. Материалы П1 и К1 оказались состоящими из ксеноморфных, сфероидальных частиц со средними диаметрами 200-400 нм. Раздельный отжиг этих образцов в присутствии избыточной серы при 650°C в течении 48 ч привел к укрупнению частиц до 1-2 мкм, причем некоторые кристаллиты приобрели кубооктаэдрическую огранку. Полученные таким способом пирит и каттьерит не содержали других фаз и также были использованы в качестве исходных материалов (образцы П2 и К2 соответственно).

Эксперименты по изучению пирит-каттьеритового сольвуса выполнены методом отжига навесок П1+К1 и П2+К2 в эвакуированных "двойных" кварцевых ампулах. Кварцевые пробирки малого диаметра, содержащие шихту $\text{FeS}_2 + \text{CoS}_2$, помещались в более широкие, толстостенные пробирки, в которые предварительно засыпали порошок элементной серы из расчета 3-5 мг на см^3 свободного объема ампулы. Запаянные ампулы размещали в шахтной печи в гнездах стального термостатирующего блока, предварительно нагретого до нужной температуры. Опыты выполнены в интервале температур 620-700°; их продолжительность, в основном, ограничивалась 75 часами. По окончании срока опыта ампулы закачивали в холодной воде. Продукты опытов анализировали на дифрактометре ДРОН-3 (Fe $K_{\alpha, \beta}$ -излучение) с целью установления составов полученных смешанных кристаллов по величине параметра элементарной ячейки (уравнение 9-21) а также электронномикроскопически - для определения размера и формы частиц. Результаты экспериментов представлены в табл. 9.3 и на рис. 9.8, где суммированы имеющиеся сведения о пирит-каттьеритовом сольвусе для массивных фаз (рис. 9.6) и для малых частиц.

Можно видеть, что когда применяются исходные материалы достаточно высокой дисперсности (П1 и К1) равновесный сольвус для макрофаз не воспроизводится; обнаруживается явное его смещение в область более низких температур. Следует отметить и неожиданно хорошую (если учесть погрешности рентгеновского анализа по перекрывающимся линиям и не вполне монодисперсный характер исходных материалов) воспроизводимость экспериментов, фиксирующих сольвус при различных соотношениях компонентов в шихте (табл. 9.3, рис. 9.9).

Таблица 9.3

Результаты опытов по изучению изоморфного размерного эффекта в системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$

№ опыта	T, °C	Мас.% CoS_2 -содержащего компонента в исходной шихте	Продолжительность опыта, ч	Содержание CoS_2 в полученных фазах, мол.% $\pm \Delta$		Средние граничные составы фаз в состоянии ВР в системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ мол.% $\text{CoS}_2 \pm \Delta$
				Py	Ct	
А. Исходные материалы П1 и К1						
1	700	15	25	18 \pm 2*		
2	680	10	30	10 \pm 1*		
3	680	15	30	11 \pm 2	24 \pm 2	Py: 11 \pm 2; Ct: 23 \pm 2
4	680	15	40	10 \pm 3	22 \pm 2	
5	680	20	30	26 \pm 1*		
6	650	10	25	5 \pm 2	24 \pm 2	
7	650	10	40	5 \pm 1	22 \pm 2	
8	650	10	60	4 \pm 1	24 \pm 3	
9	650	20	14	1 \pm 1	37 \pm 1	
10	650	20	30	3 \pm 1	32 \pm 1	Py: 5 \pm 2; Ct: 26 \pm 4
11	650	20	40	4 \pm 2	25 \pm 2	
12	650	20	55	5 \pm 1	29 \pm 2	
13	650	20	75	5 \pm 2	29 \pm 2	
14	620	10	52	3 \pm 2	35 \pm 2	
15	620	15	52	4 \pm 1	36 \pm 1	Py: 4 \pm 2; Ct: 36 \pm 2
16	620	15	65	4 \pm 1	34 \pm 2	
17	620	20	52	4 \pm 1	38 \pm 1	
Б. Исходные материалы П2 и К2						
18	680	15	40	1,0 \pm 0,7	38 \pm 1	
19	650	15	50	1,0 \pm 0,7	40 \pm 1	
20	620	15	60	1,1 \pm 0,6	45 \pm 1	

Примечание. Звездочкой отмечены составы, полученные в гомогенной области.

Таким образом, мы имеем здесь дело с возникновением довольно устойчивого во времени состояния системы малых кристаллов, причем сосуществующие твердые растворы довольно однородны по составу, что позволяет считать их различными фазами в термодинамическом смысле. Применяя образцы П2 и К2 с предварительно укрупненными до 1-2 мкм частицами, мы получили сосуществую-

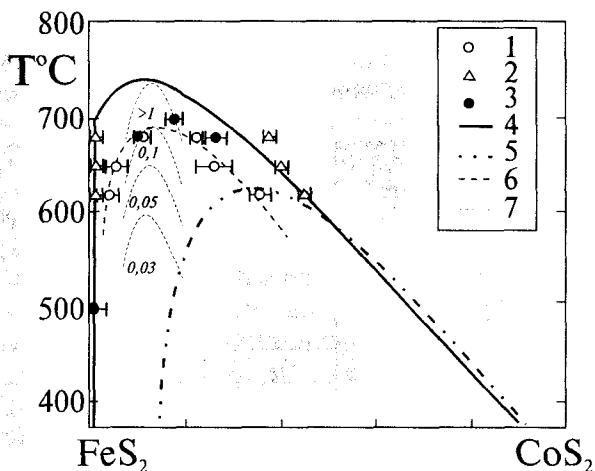


Рис. 9.8. Влияние размера кристаллитов на изоморфную смешимость в системе пирит-каттербит. 1, 3 - гетерогенные (сосуществующие) и гомогенные (однофазные) твердые растворы в кристаллах размером 0,1-0,2 мкм (Ру) соответственно; 2 - сосуществующие фазы в частицах размером ~1 мкм (Ру); 4 - сольвус макрофаз (см. рис. 9.6); 5 - положение бинадали по данным Д.Д.Клемма (Klemm, 1962; 1965); 6 - положение бинадали на диаграмме кристаллитов размером 0,1-0,2 мкм (Ру) по данным настоящей работы; 7 - гребни рассчитанных бинадалей для кристаллитов Ру различного размера (в мкм)

щие твердые растворы Ру и St^* , составы которых достаточно точно соответствовали бинадали макрофаз (рис. 9.8 и табл. 9.3, см. серию опытов Б), хотя отражения St проявляли некоторую асимметрию, вызванную незавершенностью процесса интердиффузии.

Полученные результаты позволяют сделать два важных вывода: 1) частицы размером порядка 1-2 мкм слишком велики для проявления ИРЭ в этой системе; 2) продолжительность опытов в 40-60 ч при 620-680°C достаточна для реализации истинно равновесного сольвуса макрофаз в случае использования частиц с указанными выше размерами. Последнее позволяет предполагать, что более мелкие кристаллы достигнут равновесия еще быстрее. Вместо этого, как уже отмечалось, реализуется весьма инертное состояние системы малых кристаллов, возникновение которого нельзя объяснить простой декларацией ведущей роли кинетических факторов, то есть без учета ИРЭ. Для примера рассмотрим данные по кинети-

* Здесь и далее применяются следующие обозначения фаз: Ру - твердый раствор, близкий по составу к пириту, т.е. с подавляющим преобладанием компонента FeS_2 ; St - условно каттербит - твердый раствор с менее выраженным преобладанием FeS_2 или же состоящий в основном из CoS_2 .

ке образования сосуществующих твердых растворов при 650°C из шихты с различными соотношениями компонентов (рис. 9.9). Надо заметить, что уже после 14 ч опыта марказит и моносulfид кобальта исчезают; правда, в следовых количествах появляется, по-видимому, линнеит (Co_3S_4), но после 25 ч опыта никакие дополнительные фазы в продуктах не обнаруживаются. Примерно такое же время требуется системе для достижения стационарного состояния: на рис. 9.9 хорошо видно пересыщение обоих сосуществующих твердых растворов по отношению к границам взаимной растворимости компонентов в системе массивных фаз (пунктирные линии).

Несколько неожиданным может показаться сохранение системой дисперсного состояния при достаточно высоких температурах, поскольку частицы должны расти. Выше уже упоминался факт преимущественного переноса вещества от FeS к CoS_2 , что связано с нередко наблюдаемым при образовании твердых растворов различием парциальных коэффициентов диффузии компонентов (Гегузин, 1984). Отсюда следует, что тенденцию к росту и идиоморфному огранению должны иметь, в основном, смешенные кристаллы со стороны CoS_2 . Это согласуется с результатами анализа электронномикроскопических снимков, если принять во внимание морфологические особенности кристаллов ("растворяющиеся" частицы Pu чаще имеют округлые формы), а также баланс масс компо-

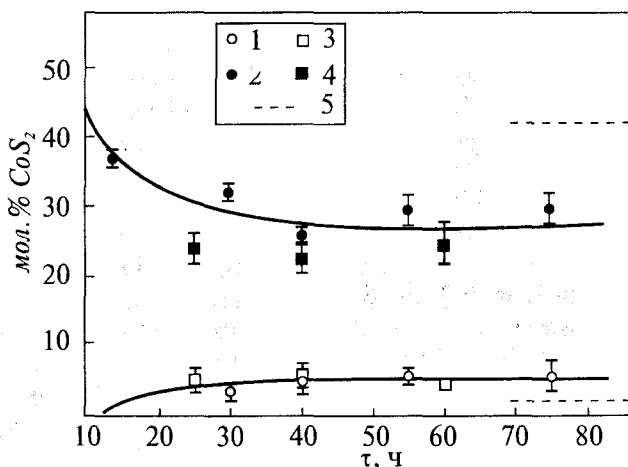


Рис. 9.9. Кинетика образования сосуществующих твердых растворов в малых частицах системы $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ при 650°C . 1 и 2 - фазы Pu и St соответственно, полученные из шихты 80% Pi + 20% K1 ; 3 и 4 - то же, из шихты 90% Pi + 10% K1 ; 5 - равновесные составы сосуществующих "объемных" фаз при данной температуре

нентов. Идиоморфные, часто уплощенные октаэдры (иногда пиритозэдры) S_t достигают 0,8-1,0 мкм (вдоль ребра), тогда как грани $\{100\}$ и $\{111\}$ Ru и средние полудиаметры мелких частиц с неясно выраженными гранями находятся на уровне 0,1-0,2 мкм. Таким образом, начальная стадия процесса совместного отжига частиц FeS_2 и CoS_2 не сопровождается катастрофическим (для ИРЭ) увеличением размера кристаллов. По-видимому, на момент достижения системой относительно устойчивого во времени состояния твердые растворы уже сформированы как сосуществующие фазы с определенными размерами частиц, находящиеся в вынужденном равновесии, поэтому данное состояние может сохраняться в течении длительного времени без принципиальных изменений. Оно было прослежено при 650°C в опытах продолжительностью до 10 сут, однако размытие дифракционных отражений, ухудшение разрешения сильных "аналитических" линий 220 (возможно, вследствие начала процесса распада) затруднило надежное определение составов фаз.

Как уже упоминалось, полученные в настоящей работе результаты по характеру смесимости в системе FeS_2 - CoS_2 неплохо согласуются с данными (Wyzomirski, 1980), но расходятся с результатами работ (Klemm, 1962; 1965; Bouchard, 1968), согласно которым критическая точка в системе должна находиться при температуре, по крайней мере, ниже 650°C. Между тем графическая экстраполяция участков бинадали (рис. 9.6) приводит к параметрам критической точки $T_{\text{кр}} \sim 740^\circ\text{C}$, $X_{\text{кр}} \sim 13\text{ мол. \% CoS}_2$. Проверить их прямыми экспериментами, по-видимому, не удастся, поскольку дисульфид на основе FeS_2 разлагается вблизи указанной температуры на моносульфид и серу. Рассматривавшийся выше сольвус в системе малых частиц (100-200 нм для Ru) характеризуется параметрами критической точки $T_{\text{кр}} \sim 690^\circ\text{C}$ и $X_{\text{кр}} \sim 15\text{ мол. \% CoS}_2$ (рис. 9.8). Если связывать такое понижение $T_{\text{кр}}$ с ИРЭ, то вполне объяснима полная смесимость компонентов при 650°C в опытах Р.Дж.Бушара (Bouchard, 1968), работавшего с частицами размером порядка 50 нм (по данным анализа профилей рентгеновских дифракционных отражений). К сожалению, нет прямых данных о размерах фаз в наиболее подробных, на первый взгляд, работах Д.Д.Клемма (Klemm, 1962; 1965). Этот автор применял в качестве исходных простые вещества и проводил опыты с использованием расплавов солевой системы LiCl - KCl эвтектического состава. Указание на тонкокристаллический характер полученных в опытах фаз дает нам повод считать, что Д.Д.Клемм, по-видимому, имел дело с дисперсными системами. В этом случае следующая из его данных критическая температура ($\sim 630^\circ\text{C}$) отвечает размеру частиц порядка 30 нм (рис.

9.8). Таким образом, имеются достаточно серьезные экспериментальные основания считать, что ИРЭ значимо влияет на положение сольвуса в системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ при размерах частиц порядка десятков и первых сотен нанометров.

Данные численного моделирования ИРЭ в системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ демонстрируют возможность проявления эффекта даже при близких значениях поверхностных энергий кристаллов чистых компонентов. Для пирита и катъерита рассчитанные σ одноименных граней отличаются всего лишь на 6% (табл. 9.1), и в этом случае заметное изменение $T_{\text{кр}}$ (а также пределов смесимости при данной T) имеет место лишь в случае сосуществующих фаз с различной геометрической формой кристаллов. При этом возможно как повышение, так и понижение $T_{\text{кр}}$ по сравнению с макрокристаллами (Таусон и др., 1990). Понижение $T_{\text{кр}}$ происходит, например, в том случае, если кристаллиты пирита имеют кубическую форму, а катъерита - октаэдрическую.

При численном моделировании ИРЭ использовались экспериментальные данные о положении критической точки на диаграмме макрофаз (740°C , 87 мол.% FeS_2), по которым были найдены параметры Маргулеса. К сожалению, адекватно описать с их помощью бинодаль столь сложной конфигурации не удалось. Гребни рассчитанных бинодалей для частиц размером 0,1; 0,05 и 0,03 мкм (со стороны пирита) показаны на рис. 9.8. Принятые формы кристаллов $\{100\}$ со стороны пирита и $\{111\}$ со стороны катъерита - согласуются с экспериментом. Уровень поверхностного напряжения катъеритового твердого раствора был задан как согласующий параметр, введением которого достигается экспериментально наблюдаемое понижение $T_{\text{кр}}$ на $\sim 50^\circ\text{C}$ для частиц размером около 100 нм. Заданная величина $f(\text{Ct})$ представляется нереально большой ($11 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$) и может рассматриваться только как некоторый обобщенный параметр, отвечающий за все несогласия модели и действительности.

Интересно отметить, что значительное смещение критической точки по оси составов, которое фиксируется экспериментами Д.Д.Клемма (Klemm, 1962; 1965), не воспроизводится ни в наших опытах, ни в теоретических расчетах. Причина этого расхождения пока не ясна, однако не исключено, что в очень малых частицах ($< 50 \text{ нм}$) изменяется характер смесимости: твердые растворы становятся ближе к регулярным смесям.

Сольвус, наблюдавшийся в наших опытах с малыми частицами, по-видимому, соответствует устойчивому состоянию системы малых кристаллов, механизм поддержания которого во всех подробностях еще предстоит изучить. В настоящее время можно лишь вы-

сказать предположение, что сосуществующие твердые растворы находятся в состоянии равновесия друг с другом и с газовой фазой до тех пор, пока размеры их частиц связаны определенным образом (см. уравнение (9-15)). Иными словами, если кристаллиты одной из фаз в этом состоянии увеличиваются за счет каких-либо флуктуаций, то составы фаз должны измениться таким образом, чтобы сбалансировать это увеличение и вернуть систему к состоянию равновесия. Только совместные флуктуации размеров и составов фаз в направлении стабильной бинодали могут приблизить систему к состоянию истинного равновесия. Вероятность подобных флуктуаций очень невелика, так как это - вероятность сложного события. Поэтому (исключая те случаи, когда фигуративные точки находятся в области лабильных состояний под химической спинодалью) только флуктуации достаточно крупного масштаба способны обеспечить непосредственное достижение истинно равновесного сольвуса. Макрофлуктуации, вызывающие нуклеацию стабильных фаз на бинодали, представляются маловероятными; следовательно, процесс превращения скорее всего пойдет путем сменяющих друг друга состояний ВР, каждое из которых отвечает определенному параметру размера и соответствующим ему составам фаз. Но в таком случае надо признать, что заторможенность процессов рекристаллизации обусловлена не низкими диффузионными подвижностями компонентов, а в первую очередь устойчивостью этих состояний, которые система должна преодолеть на пути к истинному равновесию.

Доказательство равновесных соотношений в системах малых частиц представляет собой довольно сложную проблему. Критерии равновесия для систем, подверженных действию вынуждающих факторов (например, когерентной межфазовой границы или внешней поверхности), должны отличаться от критериев равновесия в случае "нормальных" систем, находящихся в состоянии истинного равновесия. Несмотря на кажущуюся аналогию, с термодинамической точки зрения когерентная бинодаль и кривая несмесимости в системе малых частиц подвержены воздействию различных по своей природе вынуждающих факторов: в первом случае таким фактором является когерентная граница, во втором - это развитая поверхность фаз. Поэтому представляется крайне трудным (если не невозможным) воспроизвести кривую бинодали в системе малых кристаллов из гомогенных фаз твердых растворов. Обратимость подобных экспериментов предполагает устранение всех прочих вынуждающих факторов, а также поддержание в неизменном виде размера и формы кристаллитов. В случае пирит-катгьеритового

сольвуса возникают дополнительные трудности из-за сильной асимметрии кривой бинодали и кинетических особенностей зарождения пирита (Barton, Toulmin, 1966; Tauson, Akimov, 1991). В такой ситуации критерии равновесия могут быть следующими: 1) составы сосуществующих фаз становятся независимыми от времени опыта (в некотором интервале времени, см. рис. 9.9); 2) составы фаз на бинодали хорошо воспроизводятся при различных соотношениях компонентов в исходной шихте; 3) эти составы в зависимости от температуры ведут себя таким же образом, как и в системе макрофаз. Последнее условие должно выполняться, по крайней мере, для не слишком малых частиц.

Рассмотренные выше экспериментальные результаты по системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$, в целом, удовлетворяют этим критериям, поэтому можно заключить, что размерное смещение бинодали представляет собой скорее равновесное явление, чем кинетический эффект.

В заключение коротко остановимся на вопросе о том, как соотносятся полученные нами данные по системе $\text{FeS}_2\text{-CoS}_2$ с природными наблюдениями. Аномальные по составу твердые растворы (с точки зрения стабильной диаграммы массивных фаз, рис. 9.6) довольно широко проявлены на различных месторождениях (Klemm, 1962; Springer et al., 1964; Riley, 1968; Craig, Vaughan, 1979; Махмудов, 1982; Schops, Herzog, 1990 и др.). В большинстве случаев микроминералы этой системы, конечно, не могли сохраниться в неизменном виде на древних месторождениях. Поэтому, например, микрокристаллы кобальтсодержащего пирита в свинцовоцинковых рудах месторождений скарновой формации Дальнегорского района (Благодарева, 1977) обнаруживают сильную дисперсию состава (от 0,4-4 до 23,8 мол.% CoS_2) наряду со значительной дисперсией размера зерен (8-100 мкм). Дж.Т.Неш (Nash, 1989) представил разнообразную информацию о месторождениях кобальтоносного пирита гидротермально-осадочного генезиса в слабо метаморфизованных аргиллитах среднепротерозойской формации Йеллоуджет (Айдахо, США). Мелкозернистый сингенетичный пирит, слагающий стратиформные рудные тела, содержал менее 2 мол.% CoS_2 , что не противоречит нашим данным, поскольку, судя по приведенным микрофотографиям, размеры кристаллов составляли ~10-50 мкм. Вместе с тем, по данным других авторов, приведенным в той же статье, отдельные образцы пирита содержат от 4 до 9 мол.% изоморфной примеси CoS_2 . Причина столь широких вариаций содержания Co не установлена и высказывается предположение, что они могут быть связаны с различиями во времени и условиях роста пирита (Nash, 1989). Согласно данным настоящей

работы, такие локальные повышения содержания Со могут относиться к кристаллам, образовавшимся в результате агрегации малых частиц, то есть к реликтам дисперсной палеосистемы, в которой проявлялся изоморфный размерный эффект. Размеры частиц в такой системе должны находиться на уровне первых десятков нанометров. Вероятно, такова же природа и очень высоких содержаний изоморфного Со в пиритах месторождений Медного пояса в Замбии (Annels, Simmonds, 1984). Фазы системы FeS_2-CoS_2 фиксируются и в современных сульфат-сульфидных образованиях (баритовых корках) впадины Атлантис II в Красном море (Лебедев и др., 1988). Однако, в этом случае смесимость компонентов сильно ограничена и наблюдаются включения каттерита, что может быть связано с неблагоприятными для ИРЭ соотношениями форм кристаллов или слишком большим из размером (судя по приведенной микрофотографии - не менее 5 мкм). В целом можно предполагать, что наличие расширенных (по сравнению с данными эксперимента для макрофаз, рис.9.6) полей смесимости в фазах переменного состава $(Fe,Co)S_2$ указывает на то, что система проходила длительную стадию агрегации и консолидации дисперсного минерального вещества, что характерно, в основном, для низкотемпературных осадочных месторождений различных типов.

9.2. Вынужденные равновесия и псевдоморфизм

9.2.1. Проявления псевдоморфизма в минеральных системах

Понятие псевдоморфизма объединяет довольно широкий круг процессов, приводящих к минеральным новообразованиям, которые имеют форму первичного минерального тела, но отличаются от него химическим составом или структурой (в последнем случае говорят о параморфозах). В настоящей работе псевдоморфизм будет интересовать нас исключительно в смысле реализации в псевдоморфных системах состояний вынужденного равновесия между ядром минеральной частицы (или протокристаллом) и ее оболочкой (или новообразованием). Вопросам классификации псевдоморфоз и деталям механизмов псевдоморфизации посвящена обширная литература (см., например, работы Д.П.Григорьева, 1961; А.Г.Жабина и В.Л.Русинова, 1973; А.Э.Гликина и М.Ю.Синай, 1983; 1991; L.Nasdala, 1989; R.Hubin, 1989 и др.) и они не будут здесь рассматриваться.

Анализируя природный псевдоморфизм, необходимо принять во внимание то обстоятельство, что наблюдаемая распространен-

ность псевдоморфных систем на различных геологических объектах, по-видимому, не отражает их истинной роли в процессах минералообразования. Псевдоморфные системы, представленные дисперсными минеральными частицами, большей частью не сохраняются на достаточно больших отрезках геологического времени, как впрочем, и сами содержащие их малые геохимические системы. Что касается монокристалльных псевдоморфоз замещения, которые могут отвечать состоянию стабильного вынужденного равновесия, то их довольно трудно диагностировать, особенно если компоненты ядра и оболочки изоморфны и выравнивание состава почти завершилось. Тем не менее есть основания полагать, что сплошные монокристалльные псевдоморфозы широко распространены среди минералов (Гликин, Синай, 1983). Современная техника микроанализа позволяет устанавливать даже небольшие различия в составах отдельных частей псевдоморфоз, так что предпринимаемый ниже короткий экскурс в литературу последних лет может оказаться полезным для правильного понимания факторов псевдоморфных ВР и механизмов их действия. Переходя к рассмотрению конкретных минеральных систем, заметим, что природные металлические псевдоморфные системы, ввиду их важности для построений общей геохимии и теории рудообразования, анализируются отдельно и с большей детальностью в разделе 9.2.3.

Образование кайм и корон на зернах протоминералов за счет метасоматических реакций - случай очень распространенный, но далеко не простой в отношении доказательства специального положения межфазной границы, определяемого условиями вынужденного равновесия. Для формирования когерентной или полуккогерентной границы, которая могла бы играть роль вынуждающего фактора, необходимо структурное подобие минералов в плоскости границы и последовательно-эпитаксиальный характер формирования оболочки (пленки) псевдоморфозы. В условиях мантии это могут быть тонкие магнетитовые оторочки хромистой шпинели (Соловьева и др., 1989), клинопироксеновые каймы на ортопироксене и т.д. В условиях коры речь может идти о хорошо известных плагиоклазовых оболочках вокруг вкрапленников калиевого полевого шпата в гранитах рапакиви (Андреев, Петрова, 1990), гроссуляровых каймах на пиральспитах, образовавшихся вследствие автометасоматических изменений гранатов (Кориковский и др., 1989) и т.д. Правда, во многих случаях оболочки (каймы, короны) представляют собой более сложные, многослойные образования. Например, реакционные структуры по протокристаллам оливина в метагаббро Адирондака, состоящие из последовательных слоев ор-

топироксена, клинопироксена, плагиоклаза и граната, по-видимому, развились как псевдоморфозы открытой системы в результате нескольких последовательных стационарных процессов (Johnson, Carlson, 1990). Образование корон, то есть тонкослоистых структур вокруг зерен минералов в результате их реакций с окружающими фазами, рассматривается в настоящее время в рамках теории стационарного контролируемого диффузией роста в открытой или закрытой системе (Ashworth, Birdi, 1990). Возможно, какие-либо из этих стационарных состояний могли на самом деле представлять собой вынужденные равновесия. В пользу того, что в подобных случаях действительно реализуются ВР, говорят многочисленные наблюдения резких границ ядра и оболочки в псевдоморфозах, где нормально имеется значительная или даже неограниченная смесимость компонентов. Отсутствие явно выраженной диффузионной зоны вблизи контакта говорит об отсутствии движущей силы диффузии, то есть о том, что ядро и оболочка находятся в химическом и механическом равновесии, в состоянии ВР. Надо сказать, что подобные случаи почти всегда связывают с резкими изменениями состава или параметров минералообразующей среды, не задаваясь вопросом о том, почему на эти изменения не реагирует сам протокристалл путем образования диффузионной зоны вблизи поверхности или границы с новообразованным слоем (в случае быстрого покрытия поверхности сплошной эпитаксиальной пленкой новой фазы). Примеров этому, относящихся к эндогенным условиям, можно привести достаточно много. Кристаллы вольфрамиты нередко имеют высокожелезистое ядро и обогащенную марганцем оболочку, либо наоборот (Campbell, Petersen, 1988). Уже упоминавшиеся гранаты серии гроссуляр-пиральспит (Кориковский и др., 1989) характеризуются резким скачком содержания Са на границе внутренней и внешней частей зерен; сходные особенности имеют гранаты ряда пироп-альмандин из эклогитов в отношении распределения Fe и Mg (Hills, Haggerty, 1989). В случае гидрогранатов отсутствие фаз промежуточного состава между существенно гидроантрадитовым ядром и оболочкой, состоящей в основном из гидрогроссуляра, связывают с резким падением температуры и давления воды в ходе кристаллизации (Rinaldi, Passaglia, 1989).

Проблема зональности рассматриваемого типа и поведения примесных элементов в системе ядро-оболочка имеет большое петрогенетическое значение, особенно если учитывать потенциальные возможности современных методов микроанализа, которые уже в ближайшее время позволят получать элементные профили на субгаммовом уровне концентраций с пространственным разрешением

порядка нескольких микрон (Kohn et al., 1989). Понятие о ВР может оказаться полезным для интерпретации подобной зональности, которая в ряде случаев, по-видимому, не связана с резким изменением в обстановке минералообразования (например, возникновение обратной зональности оливинов вследствие попадания кристаллов в среду менее дифференцированной магмы, чем та, из которой они выросли, S.C.Kohn et al., 1989), а может вызываться перераспределением элементов вследствие нарушения равновесия между ядром и оболочкой псевдоморфной частицы. Такую возможность, как нам представляется, следует принимать во внимание и при анализе взаимоотношений ядра и оболочки друг с другом и с окружающими частицу фазами, что используется в термобарометрии для реконструкции P , T - истории гранулитов (Dietvorst, 1982; Bohlen et al., 1985; Selverstone, Chamberlain, 1990 и др.).

Ядро и оболочка псевдоморфной частицы могут отличаться не только по химическому составу, но и по степени упорядоченности атомов по кристаллографически неэквивалентным позициям структуры, а также размерами и типами антифазных доменов. Подобные различия устанавливаются на малых частицах анортита, полученных из геля в гидротермальных условиях; в них обнаруживается разупорядоченное по Si, Al ядро микронных размеров с высокой плотностью границ антифазных доменов и менее разупорядоченная внешняя оболочка (1-10 мкм) с большими по размеру антифазными доменами (Corgneaux et al., 1989). Таким образом, различные элементы псевдоморфной системы могут отличаться по плотности дефектов, что обуславливает возможность реализации ВР с участием этих дефектов.

В условиях гипергенных процессов, как и в области более высоких P , T -параметров, образование псевдоморфоз интересующего нас типа, устойчивость состояния которых объясняется реализацией ВР, связано с явлениями замещения и ионного обмена и топотаксическими превращениями. Псевдоморфные взаимоотношения осуществляются в системах типа оксид-гидроксид (оксигидрат), что связывают с близостью размеров OH^- и O^{2-} - ионов и структурным подобием соответствующих соединений (Плюснина, 1989). Во многих случаях это превращение контролируется кристаллографически сохранением гексагональной или кубической плотнейших упаковок на всех стадиях реакции (например, гиббсит-бемит-диаспор - γ - Al_2O_3 - корунд; лепидокрокит- гетит- маггемит-гематит; манганит-гроутит-пиролозит-рамсделлит; брусит-периклаз и др.). Наличие когерентных границ при разложении гидроксидов подтверждается экспериментально. В случае реакции разложения брусита (Gordon,

Kingery, 1966) плоскости (220) и (111) кристаллов MgO параллельны плоскостям (110) и (0001) исходного кристалла брусита. При совершенной эпитаксии можно ожидать образования сплошной квазимонокристалльной псевдоморфозы за счет срастания ориентированных кристаллитов новообразованной фазы. В реальных условиях этого не происходит, так как осуществление реакции разложения даже на 0,1% (по объему новообразованной фазы) обеспечит достаточную величину напряжения, чтобы вызвать образование трещин в поверхностном слое (Gordon, Kingery, 1966). Однако, возможны случаи, когда напряжения снимаются не путем отрыва пленки или ее растрескивания, а при помощи дислокаций несоответствия. В более пластичных матрицах, например, металлических, снятие напряжений осуществляется путем рекристаллизации, названной пластическим течением вещества в областях кристалла, прилегающих к новообразованной фазе.

Таким образом, при псевдоморфизме в минеральных системах могут возникать благоприятные условия для реализации состояния вынужденного равновесия как в эндогенных, так и в экзогенных процессах. Это подтверждается наличием резких границ ядер и оболочек в тех случаях, когда следовало бы ожидать присутствия диффузионных зон и плавных переходов, когерентностью границ новообразований и их отличием от ядер частиц по плотности дефектов и степени упорядоченности структуры и, наконец, устойчивостью псевдоморфных систем, которую трудно объяснить вне концепции вынужденных равновесий. В дальнейшем будут рассмотрены некоторые наиболее интересные в геохимическом плане примеры такой "аномальной" устойчивости.

9.2.2. Теория псевдоморфных систем

Сопряжение кристаллических решеток контактирующих фаз в псевдоморфной системе (частице) может осуществляться тремя способами: 1) кристаллические решетки переходят одна в другую непрерывно, без нарушения сплошности вещества (образуется когерентная граница); 2) кристаллические решетки частично непрерывны, и в плоскости границы присутствуют дислокации несоответствия (образуется полукogerентная граница); 3) кристаллические решетки на контакте фаз полностью автономны (межфазовая граница некогерентная). В этом разделе рассматриваются первый и второй варианты, поскольку в этих случаях система может находиться в состоянии вынужденного равновесия; наличие когерентных и полукogerентных границ приводит к деформации ядра и обо-

лочки псевдоморфной частицы, а значит и к изменению термодинамических потенциалов фаз и условий их равновесия. Состояние ВР в случае некогерентной межфазовой границы также возможно, но оно связано с действием такого вынуждающего фактора как свободная поверхность фазы (см. разд.9.1.2) и реализуется в дисперсных системах.

Ниже будет проведен термодинамический анализ состояния ВР в терминах энергии Гиббса для случая когерентной межфазовой границы. Полагаем, что псевдоморфная частица (псевдоморфная система) состоит из сферического ядра радиусом η и когерентной оболочки. Расстояние от центра частицы до любой другой точки обозначим как r , а радиус всей частицы будем считать равным R . Фазы, составляющие ядро и оболочку псевдоморфной частицы, в общем случае различны и представляют собой твердые растворы некоторого общего для ядра и оболочки компонента. Концентрацию его в ядре обозначим как X , а в оболочке - X' . Везде далее величины, относящиеся к ядру, отмечаются одним штрихом, а к оболочке - двумя штрихами. Принимаемая нами модель когерентной границы предполагает, что деформации в системе вызываются не только искривлением поверхности и различием в упругих свойствах фаз, но и несоответствием кристаллических структур ядра и оболочки.

Определим векторное поле смещений \mathbf{u} , испытываемых псевдоморфной частицей при образовании когерентной границы, учитывая при этом, что в каждой точке псевдоморфной системы должно выполняться условие механического равновесия, которое в векторных обозначениях принимает следующий вид (ν -коэффициент Пуассона):

$$\text{grad div } \mathbf{u} - \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \text{rot rot } \mathbf{u} = 0 \quad (9-22)$$

Рассматриваемая задача обладает сферической симметрией, откуда следует, что вектор \mathbf{u} должен быть направлен в любой точке по радиусу и зависеть только от r , поэтому $\text{rot } \mathbf{u} = 0$, а выражение (9-22) принимает вид:

$$\text{div } \mathbf{u} = \text{const} = 3a .$$

В сферических координатах его можно записать следующим образом (Ландау, Лифшиц, 1987):

$$\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 u_r)}{dr} = 3a .$$

Решая это дифференциальное уравнение для компонент вектора смещений, получаем $u_r = ar + b/r^2$; $u_\theta = u_\varphi = 0$. Для ядра и оболочки соответственно имеем:

$$\begin{aligned} u'_r &= a'r + b'/r^2, \\ u''_r &= a''r + b''/r^2. \end{aligned} \quad (9-23)$$

Параметры a' , a'' , b' , b'' характеризуют деформацию когерентных фаз и будут определены позже.

Условие механического равновесия на межфазовой границе запишется как

$$\sigma'_{rr} = \sigma''_{rr} \Big|_{r=\eta}. \quad (9-24)$$

Кроме того, должно выполняться дополнительное условие, обеспечивающее когерентное сопряжение фаз на межфазовой границе (Иванов, Борисов, 1985):

$$u'_r - u''_r = \beta \eta \Big|_{r=\eta}. \quad (9-25)$$

Здесь β - линейная дилатация, вызванная изменением объема области сопряжения фаз в результате образования когерентной границы. Разрыв в смещениях не следует трактовать как появление бесконечно больших напряжений или деформаций, поскольку при "сшивании" разреза по сферической межфазной поверхности (условия 9-24, 25), последняя релаксирует к равновесному положению с сохранением симметрии поля смещений. Это приводит к так называемому структурному натяжению на границе (Иванов, Борисов, 1987).

На рис. 9.10 схематически изображена переходная зона от оболочки к ядру частицы. Заштрихованные участки S_1 и S_2 отвечают ситуациям до и после образования когерентной границы (а и б соответственно). По определению (рис. 9.10) параметр β характеризуется значением

$$\beta = \pm \frac{\sqrt[3]{S_1} - \sqrt[3]{S_2}}{\sqrt[3]{S_1} + \sqrt[3]{S_2}}. \quad (9-26)$$

Знак перед корнем выбирается исходя из того, испытывает ли ядро сжатие или растяжение. Если оно испытывает сжатие, то параметр β имеет знак минус, если растяжение - то плюс (то есть минус, если $V < V_0$ и плюс в обратном случае, см. рис.9.10). Поскольку в большинстве случаев значение функции S_2 вблизи точки η неизвестно, принимаем для β максимально возможную величину

$$\beta = \pm 2 \frac{\sqrt[3]{V'} - \sqrt[3]{V''}}{\sqrt[3]{V'} + \sqrt[3]{V''}}. \quad (9-27)$$

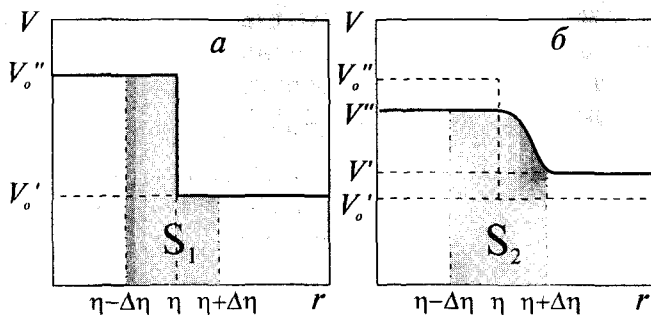


Рис. 9.10. Схематическое изображение изменения локального объема переходной зоны от оболочки к ядру псевдоморфной частицы до и после образования когерентной границы (*a* и *б* соответственно). V_o' и V_o'' - объемы ядра и оболочки в отсутствие когерентной границы между ними; V и V' - при наличии такой границы

Зная векторное поле смещений (**u**), можно определить тензоры напряжений σ_{ij} и деформаций ϵ_{ij} в каждой точке псевдоморфной частицы. Запишем конечные выражения для ненулевых компонент тензора напряжений и деформаций:

$$\epsilon'_{rr} = a' - 2b'/r^3; \quad \epsilon'_{\varphi\varphi} = \epsilon'_{\theta\theta} = a' + b'/r^3; \quad (9-28)$$

$$\sigma'_{rr} = 3Ka' - 4\mu'b'/r^3; \quad \sigma'_{\varphi\varphi} = \sigma'_{\theta\theta} = 3Ka' + 2\mu'b'/r^3; \quad (9-29)$$

$$\epsilon''_{rr} = a'' - 2b''/r^3; \quad \epsilon''_{\varphi\varphi} = \epsilon''_{\theta\theta} = a'' + b''/r^3; \quad (9-30)$$

$$\sigma''_{rr} = 3Ka'' - 4\mu''b''/r^3; \quad \sigma''_{\varphi\varphi} = \sigma''_{\theta\theta} = 3Ka'' + 2\mu''b''/r^3. \quad (9-31)$$

Здесь K и μ - модули всестороннего сжатия и сдвига соответственно. Теперь определим константы a' , b' , a'' и b'' . Из условия, что компоненты тензоров напряжений и деформаций должны быть конечными величинами во всем объеме псевдоморфной частицы, следует

$$b' = 0.$$

На границе псевдоморфной частицы с внешней средой ($r=R$) компонента тензора напряжений σ''_{rr} должна быть равна внешнему давлению:

$$\sigma''_{rr} = -P \Big|_{r=R} \text{ или } 3K''a'' - 4\mu''b''/R^3 = -P.$$

Решая это уравнение относительно a'' , получаем

$$a'' = \frac{4\mu''b''}{3K''R^3} - \frac{P}{3K''} \quad (9-32)$$

или (при внешнем давлении, близком к нормальному, когда последним членом в выражении (9-32) можно пренебречь):

$$a'' = \frac{4\mu''b''}{3K''R^3} \quad (9-33)$$

Подставляя в (9-25) выражения для u'_r и u''_r в точке $r = \eta$, находим

$$a' = \beta + b'' \left(\frac{4\mu''}{3K''R^3} + \frac{1}{\eta^3} \right). \quad (9-34)$$

На межфазовой границе ($r = \eta$) должно выполняться условие механического равновесия границы (9-24). Подставляя в него выражения для σ'_{rr} и σ''_{rr} в точке $r = \eta$, имеем

$$b'' = \eta^3 \left(\frac{3K''}{4\mu''} a'' - \frac{3K'}{4\mu'} a' \right) = - \frac{\beta}{\frac{1}{\eta^3} + \frac{4\mu''}{3K''R^3} - \frac{4\mu''}{3K'} \left(\frac{1}{\eta^3} - \frac{1}{R^3} \right)}. \quad (9-35)$$

Полученные для рассматриваемых констант уравнения можно записать несколько иначе, если ввести обозначения $\alpha = V'/V$, где $V = V' + V''$ - объем всей псевдоморфной частицы, $M = 4\mu''/3K''$, $N = 4\mu'/3K'$:

$$\begin{aligned} b' &= 0; \quad a' = \beta \left(1 - \frac{1 + M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right); \\ a'' &= -\beta \left(\frac{M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right); \quad b'' = -\beta \left(\frac{\eta^3}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right). \end{aligned} \quad (9-36)$$

Если подставить эти выражения в (9-28-31), то можно заметить, что ядро псевдоморфной частицы испытывает однородное всестороннее сжатие или растяжение (так как ненулевые компоненты тензора напряжений равны между собой и постоянны по всему объему протокристалла) в зависимости от того, какой знак имеет параметр β . Оболочка псевдоморфной частицы, кроме того, испытывает неоднородное тангенциальное напряжение.

Определим локальное значение энергии Гиббса деформированного состояния в каждой точке псевдоморфной системы. За начальное примем ненапряженное, недеформированное состояние твердого раствора с составом X_0 . Разлагая объемную энергию Гиббса системы по параметрам σ_{ij} вблизи этого состояния в ряд Тейлора и ограничиваясь квадратичными членами, получим

$$G(\sigma_{ij}, X) = G(0, X) - \frac{\sigma_{kk}^2}{18K} - \frac{1}{4\mu} \left(\sigma_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3} \sigma_{kk} \right)^2, \quad (9-37)$$

где σ_{ij} - компоненты полного тензора напряжений. В приближении линейной теории упругости, применяя принцип суперпозиции упругих полей, компоненты тензора второго ранга σ_{ij} можно пред-

ставить как сумму $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{\Pi} + \sigma_{ij}^K$, где σ_{ij}^{Π} и σ_{ij}^K - компоненты тензора напряжений, обусловленные когерентным сопряжением фаз и концентрационным расширением соответственно. Тензор напряжений σ_{ij}^{Π} был определен выше (9-29, 31), а σ_{ij}^K выражается следующим образом (Гайдуков, Любов, 1979):

$$\sigma_{ij}^K = KA\omega\Delta X\delta_{ij}, \quad (9-38)$$

где $A = 3K/(3K+4\mu)$; ω - линейный коэффициент концентрационного расширения; δ_{ij} - символ Кронекера.

В выражении (9-37)

$$\begin{aligned} \sigma_{kk} &= \sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\varphi\varphi}; \\ \sigma_{kk}^2 &= (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\varphi\varphi})^2; \\ \left(\sigma_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3}\sigma_{ll}\right)^2 &= \sigma_{rr}^2 + \sigma_{\theta\theta}^2 + \sigma_{\varphi\varphi}^2 - \frac{1}{3}\sigma_{kk}^2, \end{aligned} \quad (9-39)$$

откуда, используя (9-29) для ядра частицы, получим

$$\begin{aligned} \sigma'_{kk} &= 9K'a' + 3K'A'\omega'\Delta X'; \\ (\sigma'_{kk})^2 &= 81(K')^2(a')^2 + 54(K')^2a'A'\omega'\Delta X' + 9(K')^2(A')^2(\omega')^2(\Delta X')^2; \\ \left(\sigma'_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3}\sigma'_{ll}\right)^2 &= 0. \end{aligned} \quad (9-40)$$

Применяя выражение (9-31), запишем аналогичные формулы для оболочки:

$$\begin{aligned} \sigma''_{kk} &= 9K''a'' + 3K''A''\omega''\Delta X''; \\ (\sigma''_{kk})^2 &= 81(K'')^2(a'')^2 + 54(K'')^2a''A''\omega''\Delta X'' + 9(K'')^2(A'')^2(\omega'')^2(\Delta X'')^2; \\ \left(\sigma''_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{3}\sigma''_{ll}\right)^2 &= \frac{24(\mu'')^2(b'')^2}{r^6}. \end{aligned} \quad (9-41)$$

Подставляя эти выражения в (9-37), записанное с одним штрихом в случае ядра и с двумя - для оболочки, и переходя к мольным величинам (V - мольный объем), получаем для ядра частицы

$$G'(\sigma_{ij}, X) = G'(0, X) - \left[\frac{9}{2}K'(a')^2 + 3K'a'A'\omega'\Delta X' + \frac{1}{2}K'(A'\omega'\Delta X')^2 \right] V', \quad (9-42)$$

и для оболочки

$$\begin{aligned} G''(\sigma_{ij}, X) &= G''(0, X) - \left[\frac{9}{2}K''(a'')^2 + 3K''a''A''\omega''\Delta X'' + \right. \\ &\left. + \frac{1}{2}K''(A''\omega''\Delta X'')^2 + \frac{6\mu''(b'')^2}{r^6} \right] V''. \end{aligned} \quad (9-43)$$

Производные от энергии Гиббса по составу твердого раствора в случае ядра и оболочки частицы запишем соответственно как

$$\frac{\partial G'(\sigma_{ij}, X)}{\partial X} = \frac{\partial G'(0, X)}{\partial X} - \left[3K'a'A'\omega' + K'(A'\omega')^2 \Delta X' \right] V' - \frac{\partial V'}{\partial X} \left[\frac{9}{2} K'(a')^2 + 3K'a'A'\omega' \Delta X' + \frac{1}{2} K'(A'\omega' \Delta X')^2 \right]; \quad (9-44)$$

$$\frac{\partial G''(\sigma_{ij}, X)}{\partial X} = \frac{\partial G''(0, X)}{\partial X} - \left[3K''a''A''\omega'' + K''(A''\omega'')^2 \Delta X'' \right] V'' - \frac{\partial V''}{\partial X} \left[\frac{9}{2} K''(a'')^2 + 3K''a''A''\omega'' \Delta X'' + \frac{1}{2} K''(A''\omega'' \Delta X'')^2 + \frac{6\mu''(b'')^2}{r^6} \right]. \quad (9-45)$$

Если в полученном ранее (разд. 7.2) условии (7-22') химического равновесия на межфазовой границе последнее слагаемое упростить и перейти к мольным величинам:

$$\varepsilon'_{ij} \sigma'_{ij} - \varepsilon''_{ij} \sigma''_{ij} \equiv 9K'(a')^2 V' - \left[9K''(a'')^2 + \frac{12\mu''(b'')^2}{\eta^6} \right] V'' \quad (9-46)$$

то подставив (9-42-46) в (7-21 и 7-22'), получим систему двух нелинейных уравнений, которая описывает состояние стабильного вынужденного равновесия твердых растворов в псевдоморфной системе.

Данный термодинамический формализм описания ВР нетрудно распространить на случай полукогерентной межфазовой границы. При этом следует учесть, что параметр β становится переменной величиной и зависит от плотности дислокаций несоответствия, которые снимают часть упругих напряжений в псевдоморфной системе при срыве когерентности границы.

Рассматривая вариант открытой по общему компоненту системы, можно заметить, что число независимых параметров, необходимых для описания термодинамического состояния стабильного ВР (X' , X'' , α , β , T), превышает число параметров, характеризующих гетерогенные равновесия (X' , X'' , T при постоянном общем давлении), то есть вариантность термодинамической системы увеличивается при образовании когерентной межфазовой границы.

Валовый состав псевдоморфной системы может быть установлен по формуле

$$X = \alpha X' + (1 - \alpha) \int_{\eta}^R X''(r) dr \quad (9-47)$$

В случае закрытой системы число независимых параметров со-

кращается на единицу, поскольку к условиям равновесия добавляется условие сохранения массы вещества ($X=X_0$).

До сих пор мы занимались описанием состояния ВР псевдоморфной системы, состоящей только из двух фаз - ядра и оболочки. Однако, в определенных условиях более выгодным для системы может оказаться образование многослойной оболочки, что требует расширения развитого выше формализма на случай, по меньшей мере, трехфазной системы (ядро + двухслойная оболочка). Вообще говоря, общие условия равновесия фаз на когерентной межфазной границе, полученные в общем виде в разд. 7.2 (выражения 7-15-17'), выводятся вне зависимости от числа контактирующих фаз, поэтому они должны выполняться и для многослойной псевдоморфной частицы. Однако в случае сложных оболочек межфазовая граница разбивается на несколько участков или уровней (в зависимости от числа слоев, из которых состоит оболочка), для каждого из которых выполняются условия механического и химического равновесия.

Рассмотрим псевдоморфную частицу, состоящую из ядра радиусом η , внутренней оболочки радиусом q и внешней оболочки радиусом R . Чтобы не нарушать логику уже введенной системы обозначений, будем отмечать величины, относящиеся к ядру, одним штрихом, к внутренней оболочке - двумя штрихами, а к внешней - тремя. Кусочно-непрерывная межфазовая граница считается когерентной. Выражения для векторного поля смещения такой частицы запишутся аналогично (9-23):

$$\begin{aligned} u'_r &= a' r + b' / r^2 ; \\ u''_r &= a'' r + b'' / r^2 ; \\ u'''_r &= a''' r + b''' / r^2 ; \end{aligned} \quad (9-48)$$

а тензоры напряжений и деформаций примут следующий вид:

$$\varepsilon'_{rr} = a' - 2b' / r^3 ; \quad \varepsilon'_{\varphi\varphi} = \varepsilon'_{\theta\theta} = a' + b' / r^3 ; \quad (9-49)$$

$$\sigma'_{rr} = 3K'a' - 4\mu'b' / r^3 ; \quad \sigma'_{\varphi\varphi} = \sigma'_{\theta\theta} = 3K'a' + 2\mu'b' / r^3 ; \quad (9-50)$$

$$\varepsilon''_{rr} = a'' - 2b'' / r^3 ; \quad \varepsilon''_{\varphi\varphi} = \varepsilon''_{\theta\theta} = a'' + b'' / r^3 ; \quad (9-51)$$

$$\sigma''_{rr} = 3K''a'' - 4\mu''b'' / r^3 ; \quad \sigma''_{\varphi\varphi} = \sigma''_{\theta\theta} = 3K''a'' + 2\mu''b'' / r^3 ; \quad (9-52)$$

$$\varepsilon'''_{rr} = a''' - 2b''' / r^3 ; \quad \varepsilon'''_{\varphi\varphi} = \varepsilon'''_{\theta\theta} = a''' + b''' / r^3 ; \quad (9-53)$$

$$\sigma'''_{rr} = 3K'''a''' - 4\mu'''b''' / r^3 ; \quad \sigma'''_{\varphi\varphi} = \sigma'''_{\theta\theta} = 3K'''a''' + 2\mu'''b''' / r^3 ; \quad (9-54)$$

Параметр b' равен нулю, а параметры a' , a'' , a''' , b'' , b''' можно определить из условия механического равновесия каждого участка межфазовой границы:

$$\sigma'_{rr} = \sigma''_{rr} \quad |_{r=\eta}; \quad (9-55)$$

$$\sigma''_{rr} = \sigma'''_{rr} \quad |_{r=q}; \quad (9-56)$$

$$\sigma'''_{rr} = P \quad |_{r=R} \quad (\text{при } P \sim 0 \quad \sigma'''_{rr} = 0 \quad |_{r=q}); \quad (9-57)$$

а также условий, определяющих когерентность границ:

$$u'_r u''_r = \beta_1 \eta \quad |_{r=\eta}; \quad (9-58)$$

$$u''_r u'''_r = \beta_2 q \quad |_{r=q}; \quad (9-59)$$

Здесь β_1 - линейная дилатация на границе ядра с внутренней оболочкой, β_2 - на границе внутренней и внешней оболочек. Подставляя в эти условия записанные выше выражения для параметров $u'_r, u''_r, u'''_r, \sigma'_{rr}, \sigma''_{rr}, \sigma'''_{rr}$, получаем систему из пяти линейных уравнений с пятью неизвестными, которая в матричной форме может быть представлена следующим образом:

$$\begin{vmatrix} 3K' & -3K'' & 0 & 4\mu''/\eta^3 & 0 \\ 0 & 3K'' & -3K''' & -4\mu'''/q^3 & 4\mu'''/q^3 \\ 0 & 0 & 3K''' & 0 & -4\mu'''/R^3 \\ 1 & -1 & 0 & -1/\eta^3 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1/q^3 & -1/q^3 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} a' \\ a'' \\ a''' \\ b'' \\ b''' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \end{vmatrix} \quad (9-60)$$

В общем виде систему (9-60) можно записать как

$$AX = B, \quad (9-60')$$

а ее решение искать по методу Крамера как

$$X_i = \frac{\det C_i}{\det A}, \quad (9-61)$$

где матрица C_i получается из матрицы A путем замены i -го столбца на столбец свободных членов (B). Вводя обозначения $\alpha' = (\eta/R)^3$ и $\alpha'' = (q/R)^3$, получаем:

$$\det A = \frac{1}{R^6} \left[\frac{a_{11}}{\alpha''} + \frac{a_{12}}{(\alpha'')^2} + \frac{a_{13}}{\alpha' \alpha''} + \frac{a_{14}}{\alpha'} \right];$$

$$\det C_1 = \frac{1}{R^6} \left[\frac{\beta_2 C_{11}}{\alpha'} \left(\frac{1}{\alpha''} - 1 \right) - \frac{\beta_1 C_{12}}{\alpha''} - \frac{\beta_1 C_{13}}{\alpha'} + \frac{\beta_1 C_{14}}{(\alpha'')^2} + \frac{\beta_1 C_{15}}{\alpha' \alpha''} \right];$$

$$\det C_2 = \frac{1}{R^6} \left[\frac{\beta_1 C_{21}}{(\alpha'')^2} - \frac{\beta_1 C_{22}}{\alpha''} + \frac{\beta_2 C_{23}}{\alpha'} \left(\frac{1}{\alpha''} - 1 \right) \right];$$

$$\det C_3 = \frac{1}{R^6} \left[\frac{\beta_2 C_{31}}{\alpha''} - \frac{\beta_2 C_{32}}{\alpha'} + \frac{\beta_1 C_{33}}{\alpha''} \right];$$

$$\det C_4 = \frac{1}{R^3} \left[\beta_1 C_{41} - \frac{\beta_1 C_{42}}{\alpha'} - \beta_2 C_{43} \left(\frac{1}{\alpha''} - 1 \right) \right];$$

$$\det C_5 = \frac{1}{R^3} \left[\frac{\beta_2 C_{51}}{\alpha''} - \frac{\beta_2 C_{52}}{\alpha'} - \frac{\beta_1 C_{53}}{\alpha''} \right];$$

где

$$\begin{aligned} a_{11} &= 12\mu'''(3K''' + 4\mu''')(K' - K''); & a_{12} &= 36K'''(\mu'' - \mu''')(K' - K''); \\ a_{13} &= 3K'''(3K'' + 4\mu''')(3K' + 4\mu''); & a_{14} &= 12\mu''''(3K' + 4\mu'')(K'' - K'''); \\ C_{11} &= 12K''''\mu''''(3K'' + 4\mu''); & C_{12} &= 12K''\mu''''(3K''' + 4\mu'''); \\ C_{13} &= 48\mu''\mu''''(K'''' - K''); & C_{14} &= 36K''K''''(\mu'''' - \mu'''); \\ C_{15} &= 12K''''\mu''(3K'' + 4\mu'''); & C_{21} &= 36K'K''''(\mu'''' - \mu'''); \\ C_{22} &= 12K'\mu''''(3K''' + 4\mu'''); & C_{23} &= 12K''''\mu''''(3K' + 4\mu''); \\ C_{31} &= 48\mu''\mu''''(K'' - K'); & C_{32} &= 12K''\mu''''(3K' + 4\mu''); \\ C_{33} &= 12K'\mu''''(3K'' + 4\mu'''); & C_{41} &= 36K'\mu''''(K'''' - K''); \\ C_{42} &= 9K'K''''(3K'' + 4\mu'''); & C_{43} &= 36K''''\mu''''(K' - K''); \\ C_{51} &= 36K''''\mu''(K'' - K'); & C_{52} &= 9K''K''''(3K' + 4\mu''); \\ C_{53} &= 9K'K''''(3K'' + 4\mu'''). \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения параметров a' , a'' , a''' , b'' , b''' в условия химического равновесия на межфазовой границе, получаем систему двух нелинейных уравнений в отношении переменных α' и α'' , решение которой описывает стабильное состояние ВР двухслойной оболочки в псевдоморфной частице.

Напомним, что состояние стабильного ВР определяется условиями равновесия термодинамической системы, содержащей когерентную границу (Таусон, Акимов, 1991), и соответствует абсолютному минимуму термодинамического потенциала с учетом данного вынуждающего фактора. Однако псевдоморфная система может находиться и в состоянии метастабильного ВР, если хотя бы одно из условий равновесия нарушается. При этом система может пребывать в состоянии, характеризуемом относительным минимумом термодинамического потенциала (метастабильное ВР I типа) или в состоянии, основанном на балансе движущих сил (метастабильное ВР II типа).

Рассмотрим состояние ВР I типа. Найдем плотность свободной энергии псевдоморфной частицы радиусом R , для чего проинтегрируем выражения, являющиеся объемными аналогами уравнений (9-42) и (9-43) по объему всей частицы. В сферических координатах получим

$$G = \frac{1}{V} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} G_{\text{Л}}(r, \theta, \varphi) \sin \theta r^2 d\theta d\varphi dr, \quad (9-62)$$

где $G_{\text{Л}}$ - локальная плотность термодинамического потенциала. Поскольку на межфазовой границе термодинамический потенциал в общем случае изменятся скачкообразно (только для состояния стабильного ВР этот скачек отсутствует), разобьем область интегрирования на две части: первая будет относиться к объему ядра, вторая - к объему оболочки:

$$G = \frac{1}{V} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} G'_{\text{Л}}(r, \theta, \varphi) \sin \theta r^2 d\theta d\varphi dr + \frac{1}{V} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} G''_{\text{Л}}(r, \theta, \varphi) \sin \theta r^2 d\theta d\varphi dr. \quad (9-63)$$

Первый интеграл обозначим как G_1 , а второй - G_2 . Найдем значения этих интегралов, проводя расчеты в величинах на единицу объема ядра и оболочки:

$$G_1 = \frac{V'}{V} \left\{ G'_{\text{Л}}(0, X) - \left[\frac{9}{2} K'(a')^2 + 3K' a' A' \omega' \Delta X' + \frac{1}{2} K'(A' \omega' \Delta X')^2 \right] \right\}; \quad (9-64)$$

$$G_2 = \frac{V''}{V} \left\{ G''_{\text{Л}}(0, X) - \left[\frac{9}{2} K''(a'')^2 + 3K'' a'' A'' \omega'' \Delta X'' + \frac{1}{2} K''(A'' \omega'' \Delta X'')^2 \right] \right\} - \frac{1}{V} \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{6\mu''(b'')^2}{r^4} \sin \theta d\theta d\varphi dr. \quad (9-65)$$

Определив значение интеграла в последнем выражении

$$-\int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{6\mu''(b'')^2}{r^4} \sin \theta d\theta d\varphi dr = 6\mu''(b'')^2 \frac{4\pi}{3} r^{-3} \Big|_0^R = 6\mu''(b'')^2 \frac{4\pi}{3} \left(\frac{1}{R^3} - \frac{1}{\eta^3} \right),$$

запишем (9-65) в виде

$$G_2 = \frac{V''}{V} \left\{ G''_{\text{Л}}(0, X) - \left[\frac{9}{2} K''(a'')^2 + 3K'' a'' A'' \omega'' \Delta X'' + \frac{1}{2} K''(A'' \omega'' \Delta X'')^2 \right] \right\} - \frac{V'' 6\mu''(b'')^2}{V R^3 \eta^3}. \quad (9-66)$$

Окончательно плотность свободной энергии частицы определяется следующим выражением

$$G = \frac{V'}{V} G'_{\text{Л}}(0, X) + \frac{V''}{V} G''_{\text{Л}}(0, X) - \frac{V'}{V} \left[\frac{9}{2} K'(a')^2 + 3K' a' A' \omega' \Delta X' + \frac{1}{2} K'(A' \omega' \Delta X')^2 \right] - \frac{V''}{V} \left[\frac{9}{2} K''(a'')^2 + 3K'' a'' A'' \omega'' \Delta X'' + \frac{1}{2} K''(A'' \omega'' \Delta X'')^2 \right] - \frac{V'' 6\mu''(b'')^2}{V R^3 \eta^3}. \quad (9-67)$$

a'' , b'' :

$$\begin{aligned}
 G = & \alpha G'_{JI}(0, X) + (1 - \alpha) G''_{JI}(0, X) - \alpha \left[\frac{9}{2} K' \beta^2 \left\{ 1 - \frac{1 + M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right\}^2 + \right. \\
 & \left. + 3K' A' \omega' \Delta X' \beta \left\{ 1 - \frac{1 + M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right\} + \frac{1}{2} K' (A' \omega' \Delta X')^2 \right] - \\
 & (1 - \alpha) \left[\frac{9}{2} K'' \beta^2 \left\{ \frac{M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right\}^2 + 3K'' A'' \omega'' \Delta X'' \beta \left\{ \frac{M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right\} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} K'' (A'' \omega'' \Delta X'')^2 \right] - \frac{6\mu'' \beta^2 \alpha (1 - \alpha)}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^2}. \quad (9-68)
 \end{aligned}$$

Метаустойчивое состояние ВР I типа определяется условием локального минимума термодинамического потенциала:

$$\frac{\partial G}{\partial \alpha} = 0, \quad (9-69)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \alpha^2} > 0. \quad (9-69')$$

Подставляя (9-68) в (9-69), получаем:

$$\begin{aligned}
 G'_{JI}(0, X) - G''_{JI}(0, X) - \frac{1}{2} K' (A' \omega' \Delta X')^2 + \frac{1}{2} K'' (A'' \omega'' \Delta X'')^2 - \\
 - \frac{9}{2} K' \beta^2 \left\{ \frac{N(1 - \alpha)}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right\}^2 + 3K' A' \omega' \Delta X' \beta \left\{ \frac{N(1 - \alpha)}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right\} - \\
 - 9K' \beta^2 \alpha \left\{ \frac{N^2(1 - \alpha)}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^2} + \frac{N^2(1 - \alpha)^2(M - N)}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^3} \right\} + \\
 + 3K' A' \omega' \Delta X' \beta \alpha \left\{ \frac{N}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} + \frac{N(1 - \alpha)(M - N)}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^2} \right\} + \\
 + \frac{9}{2} K'' \beta^2 \left\{ \frac{M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right\}^2 + 3K'' A'' \omega'' \Delta X'' \beta \left\{ \frac{M\alpha}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} \right\} - \\
 - 9K'' \beta^2 (1 - \alpha) \left\{ \frac{M^2 \alpha}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^2} + \frac{M^2 \alpha^2 (N - M)}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^3} \right\} - \\
 - 3K'' A'' \omega'' \Delta X'' \beta (1 - \alpha) \left\{ \frac{M}{1 + M\alpha + N(1 - \alpha)} + \frac{M\alpha(N - M)}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^2} \right\} - \\
 - 6\mu'' \beta^2 \left\{ \frac{1 - 2\alpha}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^2} + \frac{2\alpha(1 - \alpha)(N - M)}{(1 + M\alpha + N(1 - \alpha))^3} \right\} = 0. \quad (9-70)
 \end{aligned}$$

Решив это нелинейное уравнение численными методами относительно параметра α , можно установить, при каких значениях X , X'' и β псевдоморфная система будет находиться в состоянии метастабильного вынужденного равновесия.

Термодинамическое описание метастабильного состояния ВР II типа требует включения в условия равновесия реализующегося в системе баланса движущих сил вместо одного из уравнений (7-20-22'). Рассмотрим, какие из условий равновесия псевдоморфной системы могут не выполняться в определенных ситуациях.

Условия механического равновесия контактирующих фаз и межфазовой границы являются общими и должны выполняться как для стабильного, так и для метастабильного ВР, так как они определяют действие вынуждающего фактора в псевдоморфной системе. Поэтому будем считать эти условия обязательными и для метастабильного ВР, что фактически равносильно принятию функциональной зависимости G' и G'' от σ и X в том виде, как ее определяют уравнения (9-42, 43). Нарушение условия химического равновесия на межфазовой границе автоматически влечет за собой нарушение условия химического равновесия и в объеме (за исключением случая, когда один из компонентов твердых растворов является мнимым). Следовательно, исключая условие (7-22'), мы обязаны одновременно убрать и условие (7-21). В этой связи целесообразно выяснить, баланс каких именно процессов (или движущих сил) на межфазовой границе в псевдоморфной системе может осуществляться в отсутствие полного химического равновесия. Например, процессы релаксации межфазовой границы путем образования дислокаций несоответствия (вплоть до образования свободной поверхности) или адсорбционного слоя уменьшают энергию деформации ядра и оболочки псевдоморфной частицы (уменьшается параметр β), одновременно увеличивая поверхностную межфазовую энергию системы, т.е. энергия деформации частично переходит в энергию межфазовой границы. Возможна ситуация, когда в определенной области изменения параметра β при постоянстве других параметров состояния системы (α , T , X' , X'') энергетический выигрыш за счет уменьшения энергии деформации ($\Delta E_{уп}$) и будет уравновешен увеличением поверхностной межфазовой энергии. В этом случае уравнение энергетического баланса будет иметь вид

$$\Delta E_{уп} + \sigma S = 0, \quad (9-71)$$

где σ - удельная межфазовая энергия, S - площадь межфазовой границы. Разложим в ряд Тейлора по параметру β каждую функцию, входящую в уравнение баланса:

$$\frac{dE_{yn}}{d\beta} \Delta\beta + S \frac{d\sigma}{d\beta} \Delta\beta = 0, \quad (9-72)$$

откуда

$$\frac{dE_{yn}}{d\beta} + S \frac{d\sigma}{d\beta} = 0. \quad (9-73)$$

Примем в первом приближении, что удельная межфазовая энергия линейно зависит от параметра β , то есть $\sigma = a + b\beta$, где константы a и b можно определить из следующих граничных условий: при $\beta = 0$ $\sigma = \sigma_0$; при $\sigma = 0$ $\beta = \beta_K$. Здесь $\sigma_0 = (\sigma' + \sigma'')/2$, β_K - линейная дилатация когерентной границы, σ' и σ'' - удельные поверхностные энергии ядра и оболочки. С учетом этого получаем:

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{\sigma_0 \beta}{\beta_K}. \quad (9-74)$$

Выражение для удельной упругой энергии деформации имеет следующий вид (Бурханов и др., 1989)

$$E_{yn} = \frac{K' \beta^2 \alpha (1 - \alpha)^2}{\left[\alpha \left(1 - \frac{K'}{K''} \right) - \left(1 + \frac{3K'}{4\mu''} \right) \right]^2}. \quad (9-75)$$

Дифференцируя его и предыдущее уравнение по β и подставляя полученные результаты в уравнение (9-73), находим величину линейной дилатации:

$$\beta = \frac{\left[\alpha \left(1 - \frac{K'}{K''} \right) - \left(1 + \frac{3K'}{4\mu''} \right) \right]^2 \cdot \sigma_0 S}{2K' \beta_K \alpha (1 - \alpha)^2}. \quad (9-76)$$

Учитывая пределы ее изменения ($0 \leq \beta \leq \beta_K$), можно определить, при каких значениях α в псевдоморфной системе устанавливается состояние метастабильного ВР, основанное на балансе упругой и поверхностной межфазовой энергии. Рассматриваемый баланс обеспечивает термодинамической системе относительную устойчивость к изменению параметра α , так как требует соответствующего изменения линейной дилатации β . Если по каким-либо причинам (кинетическим, структурным) изменения параметра β не происходит, то и параметр α будет оставаться неизменным. Однако следует помнить, что в данном случае движущая сила химической реакции все же остается нескомпенсированной; в этом смысле и следует понимать относительную устойчивость метастабильного ВР II типа.

Возможность реализации подобных состояний требует подтверждения физико-химическим экспериментом.

Выше псевдоморфные системы рассматривались в связи с определенным типом состояния ВР, в котором они могут находиться. Исходя из более общих соображений, следует различать псевдоморфозы открытых и закрытых систем. В последнем случае речь может идти, например, о псевдоморфозах по минералам, находящимся в порах матриц (пород или других минералов). Взаимоотношения частей псевдоморфной системы обуславливают возможность существования следующих вариантов термодинамически устойчивых состояний.

1. Отсутствие химического взаимодействия между ядром частицы и ее оболочкой. В этом случае устанавливается только механическое равновесие в псевдоморфной системе, фиксирующее пространственное положение границы ядра и оболочки и обеспечивающее устойчивость системы к отрыву последней.

2. Частица (протокристалл) участвует во внешней химической реакции, которая приводит к образованию оболочки, заполняющей окружающее частицу свободное пространство. В данном случае речь идет о псевдоморфозах открытых систем и, в принципе, здесь может существовать как механическое, так и химическое равновесие между ядром и оболочкой частицы. Впрочем, мы ограничимся здесь рассмотрением равновесия только в отношении внешней химической реакции, выделяя случай равновесия в отношении общих химических компонентов ядра и оболочки в отдельный пункт.

Основная формула, описывающая условие ВР

$$G'(0) - G''(0) - 9K'(a')^2 V' + \left[9K''(a'')^2 + \frac{12\mu''(b'')^2}{\eta^6} \right] \cdot V'' = 0, \quad (9-77)$$

где $G'(0)$ и $G''(0)$ - мольные энергии Гиббса ядра и оболочки в недеформированном состоянии соответственно; параметры a' , a'' , b'' определяются выражениями (9-36).

3. Предыдущий вариант, но осуществляющийся в закрытой системе; в этом случае оболочка способна увеличивать свою толщину только за счет деформации ядра частицы (или протокристалла).

Вынужденное равновесие описывается уравнением

$$F'(0) - F''(0) + 9K'(a')^2 V' - \left[9K''(a'')^2 + \frac{12\mu''(b'')^2}{\eta^6} \right] \cdot V'' = 0, \quad (9-78)$$

в котором $F'(0)$ и $F''(0)$ - мольные энергии Гельмгольца ядра и оболочки в недеформированном состоянии соответственно.

4. Существует как механическое, так и химическое равновесие в отношении общих компонентов ядра и оболочки псевдоморфной частицы. Этот случай включает в себя и образование монокристалльных псевдоморфоз при изоморфном ионном обмене. Результаты его подробного термодинамического анализа были изложены выше применительно к ситуации, когда ядро и оболочка содержат общий компонент, а состояние вынужденного равновесия является стабильным или метастабильным (I типа).

5. Химическое равновесие отсутствует; относительно устойчивое состояние системы (метастабильное ВР II типа) поддерживается балансом упругой и поверхностной межфазовой энергии.

6. Существует только химическое равновесие; межфазовая граница не является когерентной или полукogerентной и располагается достаточно произвольно. Многие поликристалльные псевдоморфозы, вероятно, относятся к этому типу. Состояние ВР в этом случае может быть связано с действием свободной поверхности как вынуждающего фактора (см. разд. 9.1.2).

Когерентная псевдоморфоза, по-видимому, в большинстве случаев выступает в качестве "щита" для протокристалла, предохраняя его от изменений химической обстановки, происходящих в окружающей среде. Эту особенность псевдоморфных систем часто отождествляют с физической изоляцией протокристалла оболочкой. Не исключая и такой возможности, можно все же утверждать, что псевдоморфная система имеет достаточно широкие возможности реагировать на происходящие во внешней среде изменения (напомним, что вариантность псевдоморфной системы выше, чем у обычной гетерогенной системы), и особую роль при этом могут играть собственные и примесные дефекты фазы, составляющей оболочку псевдоморфной частицы. Если кристаллическое вещество оболочки имеет достаточно широкую область гомогенности или образует ряд твердых растворов с одним из компонентов протокристалла, то изменяя уровень дефектности, оболочка может подстраиваться к химической обстановке в окружающей среде, оставляя неизменным состояние протокристалла. Как показало проведенное нами рассмотрение, такая приспособительная реакция может объясняться установлением как стабильного, так и метастабильного состояний вынужденного равновесия.

9.2.3. Устойчивость дисперсных минеральных частиц, в том числе легкоокисляемых самородных металлов

Сульфидные и другие соединения цветных и редких металлов обнаруживаются в виде суспензии очень мелких частиц (первые микрометры) в океанской воде (Jedwab, 1979). Хотя их генезис трактуется различно (в одних случаях это, очевидно, искусственные образования, в других речь может идти о космической пыли, микрометеоритах и др.), но общей проблемой, вне зависимости от происхождения частиц, является их сохранение в морской воде, далекой от насыщения в отношении этих металлов (Krauskopf, 1956). Целый ряд обнаруженных минералов (прежде всего, сульфидов Zn, Pb, Fe, Cu) мог возникнуть в местах разгрузки выходящих на поверхность океанского дна гидротерм или при разрушении сульфидных столбов и труб "черных курильщиков" - гидротермальных построек, расположенных в точках выхода рудоносных растворов. Эксперименты и расчеты показывают, что частицы размером ≤ 2 мкм должны довольно быстро раствориться (Feely et al., 1987), однако, именно такие частицы ангидрита, барита, халькопирита, пирита, сфалерита, элементарной серы переносятся дальше всего от источника и обнаруживаются в ловушках-приемниках, установленных на больших глубинах (Dymond, Roth, 1988). Представляется сомнительным, чтобы сохранение дисперсных минералов контролировалось только кинетикой растворения однофазных частиц. В частности, высказывалось мнение о том, что частицы имеют поверхностные покрытия, которые могут приходить в равновесие с морской водой (Pytkowicz, 1975).

Наиболее поразительным фактом является сохранение в подобных условиях малых частиц самородных металлов и интерметаллидов, даже таких, которые способны образовываться лишь в сильно восстановительных условиях далеко за пределами области электрохимической устойчивости воды (Al, Cr, Zn, Ti и др.). Невозможность выделения этих металлов из водных сред заставляет считать такие частицы аллотигенными образованиями, что, впрочем, не снимает вопроса о природе их устойчивости, скорее наоборот, требует его постановки в более широком плане. Действительно, дисперсные и тонкозернистые самородные металлы встречены в самых различных природных объектах, начиная от магматических горных пород и кончая пелагическими осадками и железо-марганцевыми конкрециями. Мы суммировали некоторые из имеющихся данных в табл. 9.4 с целью облегчить дальнейшее рассмотрение и внести какой-то элемент порядка в разрозненные сведения об этих находках.

Таблица 9.4. Дисперсные и мелкозернистые металлы в природных объектах

Металл	Условия нахождения	Локализация	Характеристика частиц		Лит. источник
			размер мкм	сведения об оболочках, структурах, текстурах	
1	2	3	4	5	6
Ag	Вулканические породы кислого состава, вмещающие полиметаллическое месторождение Оруденение контролируется глубинным разломом и зонами тектонических нарушений. Вмещающие породы изменены процессами гидротермального метасоматоза.	Приурочено к неоднородностям силикатной матрицы: микро-трещинам, границам зерен и кристаллитов, плоскостям спайности полевого шпата, слюды. Морфология и размер определяются характеристиками субстрата, в основном, вулканического стекла	0,5-15	Нет	(Лобанов, 1988)
Cu, Fe, Al, Zn, Co, Ni	Лампроитоподобные породы базит-ультрабазитового состава с повышенной щелочностью калиевого ряда, локализующиеся в трубчатых телах эруптивных брекчий (трубках взрыва)	Fe и Cu располагаются в стекле, часто тяготеют к хромшпинелидам; пленочные выделения приурочены к трещинам, секущим гранаты	10-10 ³	Углеродная пленка толщиной n 10- n 100 нм	(Новгородова и др., 1987 г.)
Cu, Al, Zn, Fe, Sn, Pb	Лампроиты Центрального Алдана (Сибирская платформа)	В породах трубок взрыва, даек и силлов	n 100	Нет	(Еремеев и др., 1988)
Cu	Лейцит-оливин-флогопитовые ликриты	В цементе трубки взрыва	100	Углеродная пленка n 10- n 100 нм под ней, возможно, оксидная или сульфидная пленка	(Алешин и др., 1986)

Таблица 9.4. Продолжение

1	2	3	4	5	6
Fe	Гранитоиды			Типичные псевдоморфные структуры: ядро Fe, оболочка - Fe-Mn-Ti-силикат. Отношение радиуса ядра к толщине оболочки ~ 10	(Ермолов, 1981)
Fe, Al, Cu	Магматические породы			Феррошпинельная оболочка у Fe, пленка куприта на Cu, корунда на Al, цинкита на Zn	(Округин, 1981; Олейников, 1981)
Cu, Sn, Pb, Al, Zn, Mg, Al	Породы кимберлитовой трубки "Ленинград", Якутия	В основном приурочены к серпентинизированным включениям ультрабазитов	200-300 (Al, Zn)	Тонкая оксидная пленка	(Ковальский, Олейников, 1985)
Al, Fe, Pb, Sn	Базальтовые шлаки продукты эксгаляций Толбачинского извержения (Камчатка)	В порах породы (там же локализируются полиморфы TiO ₂ , ильменит, гематит, тенорит, корунд и др.)	10 ² -10 ³	На пластинках Fe следы тонких бороздок, повторяющих структуру порового субстрата, вюститовая кайма; по меди развивается тенорит	(Главатских, 1990)
Fe, In	Оловоносные кварцевые грейзены северо-запада Украинского щита	На границах зерен кварца и внутри зерен касситерита и кварца	<1-100	Нет	(Нечаев и др., 1987)
Fe, Cu, Cr, Sn, Pb, Al, тв. растворы металлов	Породы дунит-гарцбургитового типа ультрамафитовых массивов Корякского нагорья	Fe, Cu-во всех разновидностях ультрамафитов и в связанных с ними хромитах в виде силикатно-оксидно-металлических микросферул. Cu-Zn на границах зерен породообразующих силикатов и хромита в сростаниях с доломитом, кварцем, Sn-Pb и Al	10-500	Силикатно-оксидные оболочки на Fe-Cu в виде сплошных кайм имеющих зональное строение и тонко зернистое сложение. Вюститовые зоны сменяются Mn-Fe-Ti оксидами и затем зоной кислого стекла. По вюститу образуется вторичный магнетит	(Рудашевский и др., 1987)

454

Таблица 9.4. Продолжение

1	2	3	4	5	6
Fe	Лунный реголит из Моря Изобилия, Моря Спокойствия, из материкового района	Основная часть связана с вторичными породами, претерпевшими интенсивное преобразование на лунной поверхности с частицами реголитовых брекчий и особенно агглютинатов. В первичных породах сосредоточено на поверхности зерен	0,015 0,03	Предполагается наличие очень тонкой, прочной оксидной пленки. Возможна также стабилизация пленки оксидной или силикатной подложкой.	(Виноградов и др., 1974; Иванов и др., 1979)
Al	Лунный грунт. Район континентальной части Луны между Морем Кризисов и Морем Изобилия	Обнаружен среди фрагментов плагиоклаза (иногда остеклованного с поверхности), стекол и агглютинатов	100-200	Нет	(Ашихмина и др., 1979)
Al, Fe, Cr, Zn, Cd, Ni, Co, Cu, интерметаллиды	Гидротермальные рудные месторождения различных типов	В тонких полиминеральных смесях	0,01- 10	Пленки оксидного, сульфидного, нитридного, цианидного состава (первые десятки нм)	(Новгородова, 1987; Петровская и др., 1987)
Si, Fe, Zn, Cu	А. Золоторудное месторождение Нуэво-Потоси (Куба). Б. Минерализованные архейские плагиогнейсы, вскрытые Кольской сверхглубокой скважиной на глубине 10138-10182 м	А. В зернах высокопробного Au, располагающихся в серицит-карбонат-кварцевых метасоматитах в ассоциации с арсенопиритом. Б. В трещинах отрыва, заполненных микробрекчий породообразующих минералов плагиогнейсов, сцементированных тонкокластическим материалом с новообразованными графитом и дисперсными силикатами	3-5(А) 10-80(Б)	Нет	(Новгородова и др., 1989)

455

Таблица 9.4. Продолжение

1	2	3	4	5	6
Al, Cr	Руды золото-сурьмяного месторождения в Восточной Якутии	Среди средне-, крупнозернистого антимонита у контакта с кварцем (Al); в кварц-антимонитовой жиле в контакте с губчатым золотом (Cr)	$n \sim 10^3$ (Al); 3-40 (Cr)	Оторочка из окислов сурьмы на частицах Al в виде тончайших каемок	(Анисимова и др., 1983)
Al, Pb	Золото-карбонатно-кварцевые жилы одного из месторождений Южного Урала	В трещинах жильного кварца, представленного крупнозернистым агрегатом с признаками интенсивной пластической деформации	$n \sim 10$	Нет	(Новгородова, 1979)
Al, Fe	Железо-марганцевые конкреции из районов Тихого, Индийского и Атлантического океанов	Включения металлов тяготеют к центральной части конкреции, но иногда наблюдаются в апикальных частях или по трещинам	> 1	Нет	(Юшко-Захарова и др., 1984)
Al, Fe	Погребенные железомарганцевые конкреции трансформного разлома Чейн (Атлантический океан)	Во внутренних зонах конкреций, содержащих рудное вещество и обогащенных вулканокластикой	10-300	Нет	(Шнюков и др., 1987)
Al, Fe, Cu, Sn, Ag и др.	Металлоносные осадки и FeMn-конкреции Тихого океана			Силициды, окремненный поверхностный слой	(Штеренберг, 1981)
Al	Железомарганцевые конкреции из района в южной части Тихого океана	В ассоциации с агрегатами волоконидных образований, возможно, органического происхождения	$< 0,8$	Нет	(Батурин и др., 1984)
Fe (магнитные сферулы)	Глубоководные осадки из района Гавайских островов	В магнитной фракции красных глин	$< 50 > 50$	Внутреннее Fe-ядро и внешняя магнетитовая оболочка	(Yamako-shi, 1985)

456

Таблица 9.4. Продолжение

1	2	3	4	5	6
Al, Zn, Cu, Ti, Ni	Пелагические осадки из района приэкваториальной части Северо-Восточной котловины Тихого океана	В песчано-алевролитовой фракции бескарбонатных глинистых осадков. Микрорастаний металлов с минералами магматических пород не обнаружено	80-250	Микрослоистость, концентрически-зональное строение. В микрослоях Al тонкие трещины вкrest слоистости. Пленка на Cu, возможно, халькозиновая и малахитовая	(Арсамаков и др., 1988)
Al, Cd, Ni, Fe, Cu, интерметаллиды	Металлоносные осадки вблизи проявлений сульфидных руд в районах 13° с.ш. и 21° ю.ш. на Восточно-Тихоокеанском поднятии	В основном, в мелкой фракции осадков (50-140 мкм), где количество металлов на порядок выше, чем в более крупной фракции (140-310 мкм)	< 140	Нет	(Давыдов, 1991)
Cu, Fe, Si, Al, интерметаллиды	Пелагические осадки в северо-восточной части Тихого океана	Фазы Fe-Si встречаются в виде выделений по мелким трещинам, рассекающим палагонитизированные базальты	< 100	Соединения Fe-Si представлены пластинками сложного строения: их средние части сложены почти чистым Si	(Штеренберг, Васильева, 1979)

457

Хотя табл. 9.4 не претендует на полноту, она дает достаточное представление о распространенности дисперсных и мелкозернистых металлов в различных геохимических системах. Несмотря на явный дефицит данных о микроструктурных особенностях частиц, что сильно затрудняет анализ, существует возможность для качественного обсуждения проблемы с целью пролить свет на механизм образования и природу устойчивости легкоокисляемых самородных металлов (ЛСМ).

Следует обратить внимание на то, что громадное большинство обнаружений ЛСМ появилось в русскоязычной научной литературе. А если говорить о пионерской работе в этой области, то это, несомненно, работа А.П.Виноградова с соавторами (1971) и последовавшие за этим исследования мелкодисперсного металлического железа в лунном реголите. Эта находка до сих пор остается рекордной в отношении размера частиц ($<100 \text{ \AA}$).

Как видно из табл. 9.4, их устойчивость, скорее всего, достигается образованием на поверхности частиц химически инертных защитных пленок. Таким образом, речь может идти о псевдоморфных системах, причем следует принимать во внимание следующие варианты: а) защитные пленки и оболочки, физически изолирующие металл от внешней среды; б) тонкие пленки (первые десятки нанометров), возникающие вследствие химической реакции металлических частиц с компонентами окружающей среды и предохраняющие их от дальнейшего окисления по кинетическим причинам либо вследствие реализации вынужденного равновесия; в) защитные оболочки и пленки, возникшие за счет эффекта поверхностного обогащения в твердых растворах (сплавах); г) многослойные покрытия, в которых какие-либо из описанных выше случаев реализуются совместно.

Исключительно важен вопрос о том, в каких условиях могли образоваться защитные пленки и оболочки. Определенно ответить на него в настоящее время затруднительно, поскольку нет надежных данных о структурах областей сопряжения ядро-оболочка. Однако, при внимательном рассмотрении условий нахождения и локализации самородных металлов обнаруживаются некоторые закономерности, помогающие разобраться в этом вопросе.

Дисперсные и мелкокристаллические образования ЛСМ часто приурочены к породам, испытавшим существенные деформации и расположенным в зонах тектонических нарушений, в трубках взрыва и т.д. Важно отметить, что металлы нередко встречаются в виде тонких полиминеральных смесей как среди брекчированных порообразующих минералов, цементированных тонкокластическим

материалом, так и в рудных месторождениях различных типов. При этом нет четких закономерностей в отношении размера частиц: в обоих случаях наблюдались как очень мелкие (<1 мкм), так и довольно крупные образования ($>10^2$ мкм). Вместе с тем, самые мелкие частицы, очевидно, приурочены к низкотемпературным условиям (гидротермальные рудные месторождения, океанические конкреции, металлоносные осадки). Можно заключить, что дисперсные металлы в большинстве случаев просто не сохраняются: в магматических образованиях они либо исчезают в ходе эволюции пород, либо укрупняются с помощью неизвестного пока механизма. Возможно также, что деформация играет активную роль в образовании самородных металлов, хотя не исключено и наличие лишь косвенной связи, вызванной тем, что глубинные разломы, вулканические и другие структуры, в пределах которых осуществлялись сдвиговые или взрывные процессы, явились проводниками восстановительных мантийных флюидов. Но в таком случае самородные металлы, скорее всего, образовывались бы на границах зерен и поверхностях трещин в виде пленок, сохраняющих симметрию этих границ (подобно тонким сплошным пленкам графита на границах зерен мафических минералов (Frost et al., 1989)). Действительно, как видно из табл. 9.4, выделения ЛСМ нередко приурочены к микротрещинам, границам минеральных зерен и кристаллитов, плоскостям спайности минералов, порам, то есть к планарным и объемным несовершенствам кристаллической структуры минералов. Однако, пленочные выделения ЛСМ все-таки довольно редки (табл. 9.4), гораздо чаще наблюдаются микрокристаллические или мелкозернистые выделения, причем не только на межзерновых, но и на внутрикристаллических границах. Таким образом, если допустить, что существуют условия образования ЛСМ, не связанные с действием восстановительных трансмагматических флюидов, то надо учитывать, что в процессах их образования определенную роль могут играть структурные несовершенства минералов, возникающие при пластической деформации пород или в результате иных достаточно интенсивных физических воздействий. Что касается тонкодисперсных пленок Fe и Al на силикатных частицах лунного грунта, то их появление трактуется (Иванов и др., 1979; Ашихмина и др., 1979) как следствие радиационного повреждения кристаллических решеток минералов под действием протонов "солнечного ветра" и других частиц космического излучения, удаления кислорода путем диссипации H_2O и последующей сегрегации и обособления восстановленных атомов в виде металлических частиц (под влиянием импактных процессов?). В земных условиях подобные последствия

может иметь мощное радиационное воздействие на минералы вследствие радиоактивного распада некоторых элементов. Такого рода явления рассматривались нами в главе 1 (разд. 1.3) и могут быть связаны с образованием и агрегацией вакансий и последующей конденсацией атомов "катионного остова" при термическом воздействии на кристаллы, подвергшиеся воздействию сильного восстановителя или ионизирующего излучения (см. разд. 1.3). Поскольку дислокации играют в этом процессе активную роль, выделения свободных металлов должны быть приурочены к протяженным дефектам кристаллического строения минералов, различным поверхностям раздела, что нередко и наблюдается (табл. 9.4). Свидетельством роли ядерных излучений в образовании самородных металлов может служить зарождение частиц Au в точках поверхности циркона, подвергшихся радиационному повреждению (Амосов и др., 1991). Очень высокие плотности дислокаций и вакансий могут возникать и при достаточно интенсивных динамических воздействиях на минералы (см. разд. 1.5), но важно отметить еще и то обстоятельство, что если микрочастица ЛСМ действительно формируется в порах или других дефектных участках кристалла ограниченного объема, то есть в условиях закрытой системы, то покрывающая ее защитная пленка (которая неминуемо образуется из-за неравновесности свободного металла и силикатной или оксидной матрицы) имеет небольшие возможности для роста, ограниченные стенками пор. Поэтому в условиях закрытой системы рост пленки будет сопровождаться деформацией пластичного ядра частицы и в итоге может достигаться стационарное состояние или (в случае когерентной пленки) - состояние вынужденного равновесия. Есть некоторые косвенные свидетельства того, что образование ЛСМ действительно происходило в условиях закрытой системы. Во-первых, это толщины оболочек. Как показывает проводимый ниже термодинамический анализ, очень тонкие оксидные пленки на поверхности металлических частиц образуются, в основном, в условиях закрытой системы. В случае открытой системы ожидается обратная зависимость между толщиной оболочки и радиусом ядра частицы, так как рост оболочки за счет материала ядра и компонентов внешней среды ничем не ограничен. В реальных условиях такая корреляция, по-видимому, не наблюдается, что может свидетельствовать об установлении вынужденного равновесия между ядром и оболочкой. Более того, ситуация часто бывает обратной, и это необъяснимо в рамках представлений о чисто кинетической природе консервирующего действия пленок. Именно наиболее крупные (>500 мкм) магнитные сферулы в глубоководных

океанских осадках оказываются полностью окисленными до гематита или магнетита, тогда как частицы меньшего размера (< 50 мкм) часто разделены на металлическое ядро и магнетитовую оболочку (Yamakoshi, 1985). Самородные металлы и интерметаллиды локализируются, в основном, в мелкой фракции металлоносных осадков (Давыдов, 1991).

Во-вторых, морфология, размер выделений и детали рельефа поверхности ЛСМ нередко определяются характером субстрата (Лобанов, 1988; Главатских, 1990). Частицы ЛСМ иногда обнаруживают микрослоистое внутреннее строение, микротрещеноватость и другие структурные признаки, указывающие на деформацию ядра. Такие особенности характеризуют, например, Al из пелагических осадков и трактуются как свидетельства метаколлоидной природы вещества либо кристаллизации с уменьшением объема (Арсмаков и др., 1988). Скорее всего, частица испытала деформацию типа сжатия и сдвига, находясь в матрице породы, где она формировалась. Деформация такого вида может приводить к слоисто-мозаичной структуре и образованию микротрещин (Попов и др., 1989). Заметим, что особенности микроструктуры, характерные для пластически деформированных фаз, обнаруживаются не только в случае ЛСМ, но и, например, для металлов платиновой группы из альпийских ультрамафитов (Жерновский, Мочалов, 1991). Как отмечают эти авторы, "... из всей многочисленной изученной выборки минералов гексагональных твердых растворов осмия, рутения и иридия недеформированных кристаллических индивидов не встречено".

Завершая рассмотрение табл. 9.4 и многочисленных литературных данных по ЛСМ, обратим внимание на такие важные обстоятельства как присутствие в частицах изоморфных примесных элементов, широкое развитие интерметаллических соединений, наличие многослойных поверхностных покрытий и пленок, резко отличающихся от ядра по своему химическому составу. Эти факты могли бы сыграть важную роль в термодинамическом описании псевдоморфных металлических систем, но практическое отсутствие данных о тонких особенностях структуры и состава пленок и областей сопряжения ядро-оболочка не позволяет в настоящее время анализировать устойчивость реальных объектов, хотя и не исключает возможности рассмотрения модельных вариантов. Представленная информация, как мы полагаем, может помочь в решении вопроса о природе устойчивости частиц ЛСМ среднего и большого размера, так как в этих случаях трудно ожидать реализации состояния стабильного ВР в результате появления на поверхности

сплошных когерентных пленок. Однако, возможен и другой механизм образования пленок, основанный на том, что определенные примесные элементы концентрируются на поверхности частиц по причинам, упоминавшимся ранее (разд. 1.5). Движущие силы, как и механизм поверхностной сегрегации могут быть различными, но то, что подобное явление наблюдается в минеральных системах, не вызывает сомнения (Nefedov et al., 1981; 1982). Качественно понятно, что пленка из изоморфного данному металлу компонента или идентичного по структуре интерметаллида обладает, как правило, относительно небольшой (по сравнению с оксидной пленкой) величиной размерного несоответствия с ядром частицы и межфазная граница может сохранять когерентность в гораздо более широких пределах вариации параметров. Таким образом, может образоваться поверхностный сегрегированный слой, находящийся в состоянии вынужденного равновесия с ядром частицы, а уже на нем - сформироваться оксидная или какая-либо иная защитная пленка. Если последняя не когерентна, и отсутствует полное химическое равновесие (то есть химическое равновесие между всеми фазами данной системы), то речь должна идти о метастабильном ВР. Система устойчива к малым флуктуациям состава сегрегированной фазы, при которых ее когерентность с ядром не нарушается.

Завершив качественное рассмотрение вопроса о причинах появления и сохранения ЛСМ в природных образованиях, перейдем к термодинамическому анализу условий устойчивости псевдоморфных металлических систем, находящихся в состоянии стабильного и метастабильного вынужденного равновесия.

Рассмотрим случай стабильного вынужденного равновесия. Будем считать, что псевдоморфная система состоит из металлического ядра (Fe, Al, Cr, Ti, Mg, Zn) и соответствующей оксидной оболочки Fe_3O_4 , $\alpha-Al_2O_3$, Cr_2O_3 , TiO_2 (рутил), MgO и ZnO . Контактующие фазы представлены чистыми веществами. Тогда состояние стабильного ВР описывается уравнением (9-77) для "свободной" псевдоморфной частицы и уравнением (9-78) для "зажатой" в матрице минерала или породы (превращение идет с сохранением объема частицы). Необходимые данные по свободным энергиям превращения металлов в оксиды взяты из справочника Г.Б.Наумова и др.(1971), а по упругим константам веществ - из работы И.Н.Францевича и др.(1982). Линейная дилатация когерентной межфазовой границы рассчитывалась по формуле (9-27) и составила 0,456 (Cr-Cr₂O₃), 0,555 (Fe-Fe₃O₄), 0,313 (Al-Al₂O₃), 0,178 (Ti-TiO₂), 0,151 (Zn-ZnO), 0,07 (Mg-MgO).

Результаты численного расчета для случая "зажатой" псевдоморфной частицы, когда состояние стабильного ВР характеризуется минимумом энергии Гельмгольца, представлены на рис. 9.11, где показана зависимость равновесной степени превращения металл-оксид ($\xi=1-\alpha$) от степени когерентности межфазовой границы, характеризующейся линейной дилатацией β . Для железа и хрома состояние ВР с оксидными оболочками возможно в области частично когерентных границ с параметром дилатации $0,2 < \beta < 0,28$ и $0,19 < \beta < 0,38$ соответственно; при этом степень превращения изменяется от нуля до единицы. За пределами данных интервалов изменения параметра β псевдоморфная система неустойчива. При меньших значениях β движущая сила химической реакции остается нескомпенсированной, а при больших величинах β энергетически не выгодно образование сильно напряженных оболочек. Для Al область изменения параметра β , где возможно состояние стабильного ВР, заключена в пределах от 0,235 до 0,313 (когерентная граница). Для остальных металлов (Ti, Zn, Mg) при любой возможной когерентности межфазовой границы система нестабильна и химическая реакция должна идти до конца. Поэтому на рис. 9.11 соответствующие точки имеют ординату, равную единице (полное превращение). Пунктирные вертикальные линии на рис. 9.11 ограни-

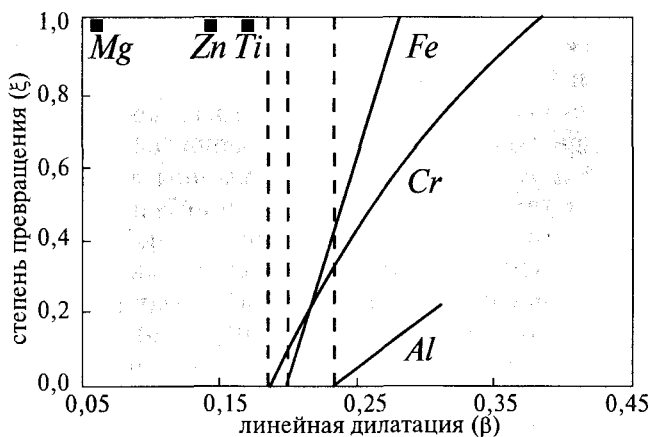


Рис. 9.11. Зависимость равновесной степени превращения металл-оксид от степени когерентности межфазовой границы в условиях, когда состояние стабильного ВР характеризуется минимумом потенциала Гельмгольца. Точки для Mg, Zn и Ti указывают на полное превращение и невозможность стабилизации соответствующей псевдоморфной системы. Пунктирные линии ограничивают область малых значений линейной дилатации, где стабильное ВР недостижимо для данной системы

чивают для каждой из систем ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$) области со значениями параметра β , в которых деформация контактирующих фаз недостаточна для установления стабильного ВР. Из рассмотрения рисунка следует, что в закрытой (зажатой) псевдоморфной системе возможна стабилизация самородных металлов Al, Fe и Cr за счет образования когерентной или частично когерентной оксидной оболочки, хотя и в довольно узкой области изменения линейной дилатации; при этом в состоянии стабильного ВР с металлическим ядром могут находиться как тонкие, так и толстые оксидные пленки.

Для случая "свободной" псевдоморфной частицы, когда состояние ВР характеризуется минимумом энергии Гиббса, было установлено, что образование когерентных или полукogerентных оксидных оболочек не может привести к стабилизации ни в одной из рассмотренных выше систем и, следовательно, во всех случаях превращения должно идти до конца ($\xi=1$).

Проанализируем теперь условия осуществления метастабильного ВР II типа, когда устойчивость псевдоморфной системы вызвана балансом деформационной и поверхностной энергии когерентных фаз. В этом случае должно выполняться условие (9-76). В качестве примера рассмотрим конкретную систему: $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$.

Поверхностные свободные энергии алюминия и корунда рассчитывали путем экстраполяции экспериментальных данных (Overbury et al., 1975) к комнатной температуре; они составили 0,922 и 1,10 Дж·м⁻² для Al и Al_2O_3 соответственно. Результаты численных расчетов представлены на рис.9.12 и 9.13 в виде зависимости степени протекания реакции окисления Al при реализации состояния ВР II типа от линейной дилатации межфазовой границы для частиц различного размера. Пунктирная линия на рис.9.13 соответствует стабильному ВР в системе. Из рассмотрения этих рисунков следует, что в метастабильном состоянии могут находиться довольно тонкие пленки, толщиной менее 0,05 мкм, при линейной дилатации, превышающей 0,01. При более низких значениях параметра β степень превращения возрастает, что связано с уменьшением энергии деформации и невозможностью компенсации при этом увеличения свободной энергии межфазовой границы.

Рисунок 9.13 демонстрирует интересную возможность для псевдоморфной системы попасть в состояние стабильного ВР через ряд промежуточных метастабильных состояний ВР II типа при срыве когерентности межфазовой границы и при постоянном значении ξ . Такие переходы соответствуют точкам пересечения линий метаста-

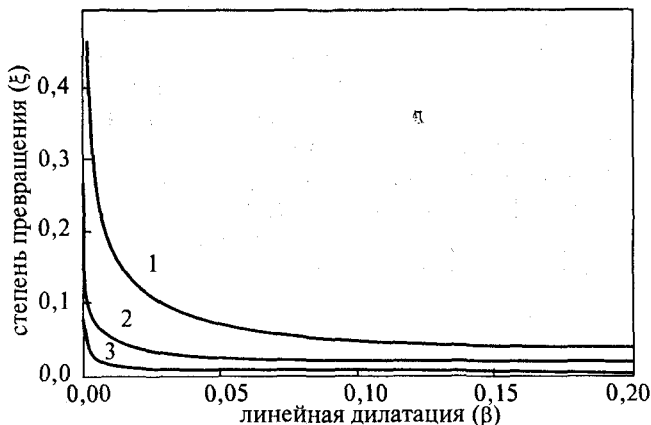


Рис. 9.12. Зависимость степени превращения алюминия в корунд при реализации метастабильного состояния ВР II типа от линейной дилатации межфазовой границы для частиц размером 0,1 (кривая 1), 1 (кривая 2) и 10 мкм (кривая 3)

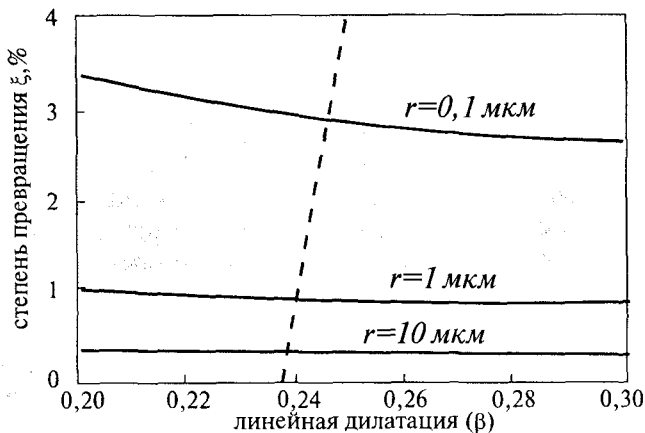


Рис. 9.13. Степень превращения $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ при высоких дилатациях для частиц радиуса r . Пунктирная линия соответствует стабильному ВР в этой системе

бильного и стабильного состояний ВР и означают, что при определенных значениях степени превращения металла в оксид и линейной дилатации в системе одновременно выполняются условия стабильного и метастабильного ВР.

Основываясь на представленных выше данных численных расчетов, можно предложить следующий механизм стабилизации легкоокисляемых металлов. После образования тонкой оксидной пленки на поверхности металлической частицы эта пленка будет

увеличивать свою толщину за счет материала частицы, пока не будет удовлетворено условие (9-76), дальнейший ее рост будет контролироваться динамикой изменения линейной дилатации на межфазовой границе и балансом энергии деформации когерентных фаз и поверхностной межфазовой энергией до тех пор, пока система не попадет в состояние стабильного ВР, при котором увеличение толщины псевдоморфной оксидной оболочки энергетически не выгодно. Если внешние условия существования такой частицы препятствуют дальнейшему срыву когерентности границы, то она может находиться в этом состоянии как угодно долго. По-видимому, именно с такого рода особенностями псевдоморфных систем связаны факты обнаружения дисперсных легкоокисляемых металлов в различных природных обстановках. Следует также отметить, что результаты численного моделирования указывают на образование легкоокисляемых дисперсных металлов в условиях закрытой системы. Ни один из рассмотренных самородных металлов не может сохраниться в условиях свободного роста оксидной пленки (хотя теоретически не исключены относительно устойчивые промежуточные состояния метастабильных ВР II типа), тогда как для "зажатых" частиц возможность установления стабильного ВР полностью исключена разве что для одного только магния (учитывая точность использованных в расчетах данных и возможные вариации химического состава в пленках). Из этого, впрочем, не следует, что дисперсный магний не может сохраниться под пленкой качественно иного состава (скажем, силикатной) или под многослойным покрытием. В принципе, все эти возможности нетрудно промоделировать в рамках формализма, представленного в предыдущем разделе.

9.2.4. Значение псевдоморфизма для геохимии

В разделе 9.2.1 показано, что отдельные проявления псевдоморфизма в минеральных системах могут квалифицироваться как состояния вынужденного равновесия. Это определяет не только подход к термодинамическому анализу подобных систем, но и возможность получения информации геохимического или генетического плана по данным изучения псевдоморфоз. Образованием псевдоморфных фаз, как уже указывалось, можно объяснить аномальную химическую устойчивость минералов (в особенности микроминералов) в условиях, как будто не способствующих их сохранению, а также особенности растворимости некоторых минеральных веществ. Последнее особенно важно для экспериментальной

геохимии, поскольку данные по растворимости используются в расчетах термодинамических констант минералов и комплексов в водных растворах. Понятно, что корректность таких расчетов определяется тем, в каком термодинамическом состоянии находится система минеральная частица - раствор. Если это состояние ВР системы ядро-оболочка-раствор, устанавливающееся в отношении внешней химической реакции (растворения), то измеренная концентрация насыщения будет зависеть не только от P , T -условий и термодинамических свойств чистого минерала и образуемых его элементами комплексов в водном растворе, но и от состояния поверхностного слоя и его взаимоотношений с ядром частицы. Это говорит о необходимости учета псевдоморфизма при проведении опытов по изучению кинетики растворения и определению растворимости минералов. К сожалению, данной проблеме экспериментаторы уделяют явно недостаточное внимание, что объясняется, главным образом, слабым использованием ими современных методов изучения поверхности фаз, хотя справедливости ради надо заметить, что эти методы только начинают внедряться в практику минералого-геохимических исследований. Можно, однако, привести отдельные экспериментальные факты, представляющие интерес в затронутом нами аспекте проблемы растворимости минералов. Резкое увеличение растворимости кварца в окислительных условиях в присутствии ионов железа связывают с образованием и разрушением псевдоморфной фазы, представленной тонким слоем гидросиликата двухвалентного железа на поверхности частиц кварца (Morris, Fletcher, 1987). Когда рН среды падает ниже точки нулевого заряда кварца, в результате реакции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ поверхностный слой преобразуется в растворимый комплекс $FeH_3SiO_4^{2+}$, который распадается с образованием гетита и аморфного кремнезема, переходящего в раствор. Предполагается, что данный механизм обеспечивает эффективное псевдоморфное замещение кварца оксидами железа при супергенном обогащении железных руд и в других процессах, связанных с химическим выветриванием кварцосодержащих пород (Morris, Fletcher, 1987). При изучении растворимости киновари в сероводородных растворах на кинетической кривой растворения установлены две "площадки", соответствующие постоянным концентрациям Hg в растворе в интервалах времени 2-9 сут и 16-30 сут (Шикина и др., 1979). Авторы данной работы полагают, что вторая площадка отвечает состоянию равновесия. Однако нет никакой гарантии того, что в интервале 9-16 сут не образуется поверхностная псевдоморфная фаза или не происходит смены таких фаз, то есть перехода к новому вынужденному равновесию. Каждый по-

добный случай требует тщательного изучения, но оно, к сожалению, почти никогда не проводится.

Ниже мы более подробно остановимся лишь на одном из возможных примеров, демонстрирующих роль псевдоморфных ВР. Этот пример касается уже обсуждавшихся нами причин устойчивости самородных элементов. Существование в различных геологических объектах ЛСМ имеет отношение к нескольким геохимическим проблемам, из которых наиболее важными представляются установление состава глубинных геосфер, определение условий генерации магм, выявление механизма транспорта петрогенных и рудных элементов. Существование ЛСМ резко ограничивает возможные варианты решения каждой из этих проблем. Например, на основании наблюдений ЛСМ делают заключения о транспорте металлов в форме элементоорганических соединений и комплексов (Рябчиков, Новгородова, 1981; Слободской, 1981), о развитии процессов магмообразования в результате плавления пород, вызванного окислением глубинных флюидов (Слободской, 1981), о существовании интрателлурических потоков водорода (Курдюков, Зотов, 1984), рассматриваемых как подтверждение гидридного состава земного ядра (Штеренберг, Васильева, 1979 и др.). В этой связи легко понять, насколько важен правильный ответ на вопрос о причинах и условиях образования ЛСМ. Ниже рассматривается гипотеза, основанная на результатах анализа условий ВР и природных наблюдениях, детально описанных в предыдущем разделе.

При рассмотрении природы устойчивости ЛСМ исследователи, по-видимому, допускали методологическую ошибку, разделяя вопросы об условиях их образования и причинах сохранения (Зотов и др., 1980). Если такой подход еще можно как-то оправдать в случае достаточно крупных образований ЛСМ, то для дисперсных частиц он совершенно неплотворен. Для них задача как раз и состоит в том, чтобы выявить те особенности в условиях образования ЛСМ, которые впоследствии обеспечили их сохранность. Крупные зерна ЛСМ, как полагают, способны сохраняться под достаточно толстыми защитными пленками (Зотов, Курдюков, 1981; Курдюков, Зотов, 1984), но проблемы устойчивости дисперсных частиц это не решает. К тому же здесь возникает другое противоречие, состоящее в том, что первичный флюид должен был быть высококонцентрированным в отношении металлов, тогда как принято считать, что рудообразующие флюиды представляют собой разбавленные растворы (Зотов, Курдюков, 1981). Обоснованное в предыдущем разделе заключение об образовании частиц ЛСМ в условиях замкнутой системы в порах минералов не исключает активной роли в этом

процессе восстановительных флюидов, но связь эта не является столь однозначной, как обычно считают. Кроме упоминавшихся выше случаев, когда образование ЛСМ явно не было вызвано действием подобных флюидов, обратим внимание на результаты анализа газового состава включений в самородном алюминии, обнаруженном в гидротермальных рудах (Рябчиков, Новгородова, 1981). Они свидетельствуют о преобладании окисленных компонентов над восстановленными; ввиду легкой окисляемости Al маловероятно предположение о том, что частицы могли фиксировать только "отработанную" часть газов (Рябчиков, Новгородова, 1981). Из всего сказанного можно заключить, что восстановительный флюид должен рассматриваться среди прочих факторов, таких как мощные тектонические или радиационные воздействия, вызывающих образование в минералах определенных типов дефектов, эволюция которых при благоприятных условиях приводит к микровключениям ЛСМ в матрицах пород. Восстановительный флюид, состоящий, как полагают, в основном из водорода (Курдюков, Зотов, 1984), совершенно не обязательно является продуктом дегазации мантии. В настоящее время известны механизмы генерации водорода и в коровых условиях за счет определенных минеральных реакций (Летников и др., 1985) или в результате дробления пород в полях механических напряжений при подвижках по разломам, взрывных и других высокоскоростных процессах. Водород может образовываться при взаимодействии воды с высоко реакционноспособными радикалами, появляющимися на свежей поверхности механоактивированных минералов (Kita et al., 1982). Интересно, что водород интенсивно генерируется при относительно невысоких температурах: максимальное количество H_2 , образовавшееся при измельчении гранита, приходится на 200-220°C, что связывают с термической нестабильностью поверхностных радикалов (Si^\cdot , $Si-O^\cdot$) и изменением механизма реакции их взаимодействия с водой. Как мы полагаем, роль водородсодержащих флюидов состоит не в прямом восстановлении ЛСМ из пород и тем более не в выносе ими металлов из мантии в виде элементоорганических соединений, а в том, что восстановительная атмосфера, наряду с другими упоминавшимися факторами, делает возможным сравнительно низкотемпературный процесс образования вакансионных пор, электронных точечных дефектов, квазиметаллических кластерных образований (наподобие X-центров в щелочногалоидных кристаллах) и, наконец, металлических частиц коллоидного размера, то есть всех тех несовершенств, которые участвуют в формировании гетерогенных систем из минеральных матриц и дисперсных ЛСМ. Такая

предыстория металлических частиц хорошо увязывается с причиной их сохранения под очень тонкими пленками: во-первых, они не были в контакте с окисленными породами при высоких температурах, во-вторых - находились в состоянии вынужденного равновесия в условиях постоянного объема. Таким образом, дисперсные ЛСМ представляют собой псевдоморфозы, образовавшиеся в условиях ограниченного объема при относительно невысоких температурах в твердом состоянии. Наибольшей устойчивостью обладают частицы, находящиеся в состоянии стабильного ВР. Даже при попадании в окислительную обстановку в результате дезинтеграции пород они, по-видимому, способны сохраняться в течение длительного времени, о чем свидетельствуют находки дисперсных частиц самородного Al в центральных зонах железомарганцевых конкреций (табл. 9.4), растущих, как известно, крайне медленно, и представленных минералами с окисленными формами марганца и железа. Понятно, что устойчивость таких частиц предполагает наличие когерентных или частично когерентных оболочек. В случае более крупных образований ЛСМ, когда появление сплошных когерентных пленок представляется маловероятным, возможно состояние метастабильного ВР, устанавливающееся в результате поверхностной сегрегации примесных элементов, о чем более подробно говорилось в предыдущем разделе. В любом случае, рассмотрение устойчивости дисперсных частиц легкоокисляемых самородных металлов в рамках концепции вынужденных равновесий приводит к довольно-таки нетривиальной модели их образования, которая, кстати говоря, имеет мало общего со сложившимися представлениями в этой области. В генетическом плане самое главное отличие заключается в том, что по нашим представлениям образование ЛСМ может не требовать высоковосстановительных условий. Следовательно, присутствие ЛСМ не должно считаться однозначным свидетельством участия в процессах образования пород и руд восстановительных флюидов. Тем более не следует придавать наблюдениям ЛСМ излишне глобального значения, якобы подтверждающего гидридную модель Земли и роль интрателлурических газовых потоков в магмообразовании. Заметим, что существуют и другие модели, не требующие очень низких летучестей кислорода для образования ЛСМ. Одна из них, разработанная применительно к самородному алюминию, предполагает диспропорционирование $AlCl$ в среде сухих газов при достаточно высокой температуре (Osadchii et al., 1986). К сожалению, эта привлекательная гипотеза не решает проблемы сохранности Al и поэтому должна быть допол-

нена изложенными выше представлениями о псевдоморфных системах и вынужденных равновесиях.

В заключение обсуждения проблемы геохимического значения псевдоморфных металлических систем остановимся на небольшом, но важном в методологическом отношении вопросе о возможном техногенном происхождении частиц ЛСМ (Соболев, 1979). В большинстве привлеченных для составления табл.9.4 работ обоснованию естественного генезиса самородных металлов уделялось достаточно серьезное внимание. Но важно и то обстоятельство, что признание техногенного происхождения, например, алюминия в глубоководных осадках, конкрециях и других подобных образованиях не только не решает, но скорее даже усугубляет проблему его устойчивости. Дисперсные псевдоморфные частицы с ядрами из Al вряд ли способны сколько-нибудь длительное время сохраняться в окислительных средах в открытой системе, если они не имеют когерентных оболочек, возникающих, скорее всего, в замкнутых микропространствах в породах и минералах. Таким образом, с точки зрения концепции ВР сохранение дисперсных ЛСМ в окислительных средах может быть дополнительным свидетельством их естественного происхождения.

Заключение

Известно, что в первой четверти нашего века, сразу после революции в физике, возник целый ряд наук, занимающих промежуточное положение между большими областями классического естествознания. Среди них была и геохимия - наука, промежуточная между геологией и химией. Однако довольно скоро и сама геохимия сделалась настолько обширной ветвью знания, что внутри нее стали обособляться отдельные, более или менее самостоятельные, направления, такие как биогеохимия, геохимия изотопов и др. Позже других стало возможным выделение в качестве самостоятельного раздела геохимии твердого тела. Это объясняется тем, что на ранних этапах геохимия успешно обходилась тем фундаментом знаний о строении кристаллического вещества Земли, который обеспечивала ее ровесница и спутница - кристаллохимия (и созданная ей структурная минералогия). Этот базис остается и до сих пор важной составной частью теоретического аппарата геохимии, хотя сейчас уже ясно, что он не вполне достаточен, ибо имеет дело с идеализированными моделями строения кристалла. Возникла острая необходимость в переходе к более адекватному описанию реальных кристаллов минерального вещества Земли.

Такой подход к строению и поведению кристаллического вещества обеспечивает геохимия твердого тела. Помимо ставшего уже традиционным набора кристаллохимических понятий и категорий, она оперирует более сложным аппаратом химии твердого тела и химии и физики несовершенных кристаллов. Это позволяет ей, опираясь также на термодинамические законы, более глубоко проникать в тонкие детали поведения сложных по составу и неоднородных по строению кристаллов, которые представляют собой индивидуумы природных минеральных ассоциаций, а, следовательно, более подробно и точно анализировать равновесные и неравно-

весные соотношения в минеральных парагенезисах (горных породах и рудах).

Конечно, пути достижения равновесия также должны интересовать геохимию твердого тела. В этой связи она привлекает на помощь в решении своих задач законы кинетики и неравновесной термодинамики. Эта область еще относительно мало разработана, что нашло отражение и в содержании данной книги, точнее, в отсутствии соответствующих глав. Со временем этот пробел должен быть устранен, чтобы отдельные стороны геохимии твердого тела стали развиваться в гармоническом единстве друг с другом.

Эта книга опубликована благодаря финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований, грант №95-05-30543. Авторы выражают свою благодарность проф. А.А.Ярошевскому и особенно А.Ю.Бычкову, чья помощь в подготовке рукописи к печати сыграла решающую роль.

Литература

- Абрамович М.Г., Таусон В.Л., Акимов В.В.* // Докл. АН СССР.-1989а.-Т. 309, N2.-С. 438-442.
- Абрамович М.Г., Таусон В.Л., Щербаков В.А.* // Докл. АН СССР.-1989б.-Т.307, N1.-С. 202- 206.
- Адамсон А.* Физическая химия поверхностей.-М.:Мир,1979.-568 с.
- Александров И.В.* // Геохимия.-1977.-N12.
- Александров И.В.* // Геохимия.-1978.-N1.
- Алешин В.Г., Бозатиков О.А., Кононова В.А. и др.* // Докл. АН СССР.-1986.-Т.291 N4.-С.957-960.
- Амосов Р.А., Лобанов А.С., Чувикина Н.Г.* // Докл. АН СССР.-1991.-Т.320, N2.-С. 425- 427.
- Андреев Г.А.* // Кристаллогр.-1967.-Т. 12.-Вып. 1.
- Андреев Г.А.* // Физ. тв. тела.-1965.-Т.7,-С. 1653-1656.
- Андреев В.П., Петрова Т.Л.* // Сов. геол.-1990.-N5.-С. 90-97.
- Андреева А.В., Фирсова А.А.* // Поверхность. Физика. Химия. Механика.-1987.-N6.-С. 149-151.
- Андрющенко И.А., Ватолин Н.А., Воронова Л.И. и др.* // Благородные металлы. Справочник.-М.:Металлургия, 1984.- 592 с.
- Анисимова Г.С., Жданова Ю.Я., Амузинский В.А. и др.* // Докл. АН СССР.-1983.-Т. 272, N3.-С. 657-660.
- Антипин В.С., Коваленко В.И., Рябчиков И.Д.* // Коэффициенты распределения редких элементов в магматических породах.-- М.: Наука, 1984.- 254 с.
- Антипин В.С., Коваленко В.И.* // ДАН СССР.-1985.-Т. 281.-С. 926-929.
- Анфилов В.Н., Чернышев Л.В. и др.* // Геохимия.-1968.-N8.
- Арсамаков Х.И., Кругляков В.В., Марушкин А.И.* // Литол. и полез. ископ.-1988.-N4.-С. 122-126.
- Архаров В.И.* // Труды Института физики металлов.-Свердловск:Изд. Ур ФАН СССР, 1958.-Вып. 20.-С. 201-228.
- Асадов М.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1985. -Т. 21, N2. -С. 324-326.
- Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др.* // Докл. АН СССР.-1979.-Т. 246 N4. -С. 958-961.
- Бадалов С.Т.* // Узб. геол. журн.-1989.- N5.-С. 68-71.
- Балабин А.И., Урусов В.С., Сенин В.Г., Осадчий Е.Г.* // Геохимия.-1987.-N4.-С. 586-590.
- Балабин А.И., Урусов В.С.* // Геохимия.-1994.-N4.-С. 580-596.
- Барский Л.А.* // Основы минералургии. Теория и технология разделения минералов.- М.: Наука, 1984.-270 с.
- Барышников Э.К., Мерлич Б.В., Славская А.И.* // Минерал. сб. Львовского геол. о-ва. 1957.-N11.-С. 342-346.
- Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т., Шевченко А.Я.* // Океанология.-1984.-Т. 24, N5.- С. 777-781.

- Бацанов С.С. // Журн. структ. химии.-1971- Т. 12, N5. - С. 883-888.
- Безмен Н.И., Некрасов И.Я., Сипавина Л.В. //Геол. рудн. м-ний.-1973.-N1.
- Безмен Н.И., Тихомирова В.И., Косогова В.П. //Геохимия.-1975.-N5.
- Безмен Н.И., Еремин Н.И., Наразаули И.Г. и др. //Геохимия.-1978.-N3.-С. 384-389.
- Безмен Н.И., Лютос В.С., Осадчий Е.Г. //Геохимия.-1978.-N10.
- Белванцев В.Н., Пещевский Б.И. //Исследования сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука.-1978.
- Бенгус В.З., Лаврентьев Ф.Ф., Сойфер Л.М. и др. // Кристаллография.-1960.-Т. 5, N3.- С. 441-445.
- Белоусов В.В. //Основы геотектоники.- М.: Недра, 1989.-382 с.
- Берч Ф. // Справочник физических констант горных пород. М.: Мир, 1969. С. 99-164.
- Бердников Н.В. // Термобарогеохимия докембрийских метаморфических комплексов Дальнего Востока.-М.: Наука.-1987.
- Бердников Н.В., Томилин А.А., Геря Т.В. и др. // Вестн. МГУ. Сер. геол.-1990.-N4.-С. 27-40.
- Бердоносова Д.Г., Мелихов И.В. // Вестн. МГУ. Сер. хим.-1073.-Т. 14.-N1.
- Благодарева Н.С. // Геохимия вулcano-плутонических ассоциаций и эндогенные месторождения Дальнего Востока.-Владивосток: Изд. ДВГИ ДВНЦ АН СССР, 1977.-С. 69-72.
- Большов Л.А., Вещунов М. С. // Журн. exper. и теор. физики.-1986.-Т.90, N2.-С. 569-580.
- Бонев И. // Geol. Balcanica.-1980.- v. 10, N1.- P.33-56.
- Бородин С.А. // Геохимическое и минералогическое значение дислокаций на примере пирита // Автореф. дис...канд. геол.-мин. наук.-М.: МГУ, 1963. 18 с.
- Боруцкий Б.Е. // Типоморфизм минералов и минеральных ассоциаций.-М.: Наука, 1986. -С. 116-124.
- Бритун В.Ф., Пиляквич А.Н. // Минерал. журн.-1982.-Т. 4, N5.-С. 65-69.
- Брэгг У., Кларингбулл Г. // Кристаллическая структура минералов.-М.:Мир, 1967.- 391 с.
- Бублик А.И., Пинес Б.Я. //Докл. АН СССР.- 1952.-Т. 87, N2.-С. 215-218.
- Букуров Г.С., Глазкова Т.И. // Второе Всес. совещ. "Физико-химическое моделирование в геохимии и петрологии на ЭВМ". Тез. докл.-Иркутск: ИГХ СО АН СССР, 1988. Ч. 1.-С. 61-62.
- Бундель А.А., Вишняков А.В.,Зубковская В.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.-1970.-Т. 6, N7.-С. 1248-1251.
- Бурханов А.В.,Ермолаев А.Г., Лаповок В.Н. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика.-1989.-N7.-С.51-58.
- Вайнштейн Э.Е., Павленко А.С., Туранская Н.В. // Геохимия.-1961.-N12
- Вайтолин А.А. // Физ. тв. тела.-1990.-Т. 32, N12.-С. 3637-3641.
- Валяшко М.Г. // Геохимия.-1956.-N6.
- Валяшко М.Г. // Бром в соляных месторождениях.-М.:Изд. МГУ.-1976.
- Ван Бюрен Х.Г. // Дефекты в кристаллах.- М.: Иностран. лит., 1962.-584 с.
- Васильев В.И.,Рождественский В.С., Речкин А.Н. // Геол. руд. месторождений.-1969.-Т. 11.N2.-С. 88-94.
- Верма А., Кришна П. // Полиморфизм и политипизм в кристаллах.-М.:Мир, 1969.-274 с.
- Вернадский В.И. // Избранные сочинения.-М.: Изд-во АН СССР, 1954.-Т. I.-696 с.
- Вернадский В.И. // Кристаллография. Избранные труды.-М.: Наука,1988.-344 с.
- Виноградов А.П., Нефедов В.И., Урусов В.С., Жаборонков Н.М. // ДАН СССР.-1971.-Т. 201,N4.

- Виноградов А.П., Нефедов В.И., Урусов В.С. и др.* // Лунный грунт из Моря Изобилия.-М.: Наука, 1974.-С. 319-322.
- Вишняков Я.Д.* // Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов.-М.: Металлургия, 1975.- 480с.
- Воган Д., Крейг Дж.* // Химия сульфидных минералов.-М.: Мир.-1982.-575 с.
- Волков В.Н., Иванов В.П.* // XI Всес.совещ. по рентгенографии минер. сырья. Тез. докл.-Свердловск: УрО АН СССР, 1989.-Т. I.-С. 81.
- Вопросы физической химии растворов электролитов. Сб.статей под ред. Г.И.Микулина.-Л.: Химия.-1968.
- Вуд В., Фрейзер Д.* // Основы термодинамики для геологов.-М.: Мир.-1981.
- Гайдуков Г.Н., Любов Б.Я.* // Физ. тв. тела.-1979.-Т. 21, N6.-С. 1701-1709.
- Гамарник М.Я., Желибо Е.П.* // VI Всес. симпозиум по изоморфизму. Тез. докл.-М.: Изд-во ГЕОХИ АН СССР, 1988.-С. 46.
- Гараева А. А., Шерстобитова Л.А.* // Ежегодник-1987 Ин-та геологии и геохимии им. А.Н.Заварицкого.-Свердловск: УрО АН СССР. 1988.-С. 95-96
- Гегузин Я.Е.* // Диффузионная зона.- М.: Наука, 1979.-344 с.
- Гегузин Я.Е.* // Физика спекания.-М.: Наука (глав. ред. физ.-мат. лит.), 1984.- 312 с.
- Гелетий В.Ф., Чернышев Л.В., Пастушкова Т.М.* // Геол. рудн. месторождений.- 1979.-Т. 21, N6.-С. 66-75.
- Гелетий В.Ф.* //Коэффициенты активности CdS и MnS в сульфидах свинца и цинка.-Иркутск:ИГХ СО АН СССР,1980.-18 с.- Деп. в ВИНТИ 26.03.81, N1722-81.
- Генкин А.Д., Басалаева И.В., Добровольская М.Г. и др.* // Методы исследования рудообразующих сульфидов и их парагенезисов.-М.: Наука, 1980.-С. 5-40.
- Герасимов В.Ю.* // Диффузионная зональность в гранате как индикатор скорости температурной эволюции метаморфизма. Диссерт.-МГУ.-1988.
- Герасимовский В.И., Поляков А.И.* // Геохимия и петрология магматических пород Исландии.-М.: Наука.-1978.
- Геря Т.В., Перчук Л.Л.* // Вестн. МГУ.,Сер. геол.-1990.-N6.-С. 35-49.
- Геря Т.В., Перчук Л.Л.* // Геохимия.-1991.-N3.-С. 370-379.
- Гиббс Дж.В.* // Термодинамические работы.- М.-Л.: Гостехиздат, 1950.-492 с.
- Главатских С.Ф.* //Докл. АН СССР.-1990.- Т. 313, N2.-С. 433-437.
- Гликин А.Э., Синай М.Ю.* //Зап. Всесоюз. минер. о-ва.-1983.-Ч. 112, N6.-С. 742-748.
- Гликин А.Э., Синай М.Ю.* // Зап. Всесоюз. минер. о-ва.-1991.-Ч. 120, N1.-С. 3-17.
- Годовиков А.А.* // Висмутовые сульфосоли.-М.: Недра.-1972.
- Годовиков А.А.* // Кристаллохимия простых веществ.-Новосибирск: Наука, 1979.- 181 с.
- Горбунов Б.З.* // Поверхность. Физика, химия, механика.-1989.-N2.-С. 25-31.
- Горштейн Г.И., Силантьева Н.И.* // Ж. неорг. хим.-1953.-Т. 23.-С. 1290-1295.
- Горштейн Г.И.* // Ж. неорг. хим.-1958.-Т. 3.-С. 52-60.
- Горштейн Г.И.* // Радиохимия.-1974.-Т. 16, N4.
- Григораш Ю.П., Карелин В.В., Урусов В.С.* // ДАН СССР.-1981.-Т. 258.-С. 652-655.
- Григорьев Д.П.* // Онтогенез минералов.- Львов: Изд-во Львовского ун-та,1961.- 284 с.
- Григорьев Д.П.* // Онтогенез минералов и технологическая минералогия.-Киев: Наук. Думка, 1988.-С. 11-15.
- Грудинин В.С., Разуменко М.В., Патрина И.Б. и др.* // Докл. АН СССР.-1983.-Т. 268, N3.-С. 686-688.
- Гусаров В.В., Суворов С.А.* // Ж. прикл. хим.-1990.-Т. 63.-С. 1689-1694.
- Давыдов М.П.* // Докл. АН СССР.-1991.- Т. 318, N5.-С. 1211-1215.

- Даньков И.А., Кобяков И.Б., Давыдов С.Ю. // Физ. тв. тела.-1982.-Т. 24, N12, С. 3613-3620.
- Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г. // Кристаллогр.-1978.-Т. 23. С. 94-100.
- Дерягин Б.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим.-1982.-N8.-С. 1721-1725.
- Дудникова В.Б., Кучаенко О.М., Лебедева В.Н. // Изв. АН СССР. Неорг. матер.-1978.-Т. 14.-С. 1070-1075.
- Дудникова В.Б., Урусов В.С., Быков А.Б., Колесов Г.М. // Геохимия. - 1989. -N6. - С. 887-892.
- Дудникова В.Б., Урусов В.С. // Геохимия.-1992.-N4.-С. 483-495.
- Дудникова В.Б., Урусов В.С. // Вестн. Моск. Унив. Сер. геол.-1993.-N5.-С. 89-96.
- Еремеев Н.В., Кононова В.А., Махоткина И.Л. и др. // Докл. АН СССР.-1988.- Т. 303, N6.-С. 1464-1467.
- Ермолов П.В. // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Тез. докл. -Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1981.-С. 72-74.
- Ерошенко В.А., Шарков Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. геол.-1989.- 9.-С. 3-21.
- Жабин А.Г., Русинов В.Л. // Зап. Всесоюз. минер. о-ва.-1973.-Ч. 102, N3.-С. 241-253
- Жариков В.А. // Основы физико-химической петрологии.-М.: МГУ.-1976.
- Жданов Г.С., Хунджуа А.Г. // Лекции по физике твердого тела: принципы строения, реальная структура, фазовые превращения.-М.: Изд-во МГУ,-1988. -231 с.
- Жерновский И.В., Мочалов А.Г. // Докл. АН СССР.-1991.-Т. 319, N6.-С. 1424-1427.
- Жнурова З.И., Хашинов-Мальков В.Я. // Кристаллогр.-1970.-Т. 15.-Вып. 1.
- Журков И.С., Оскотский В.С. // ЖЭТФ.-1962.-Т. 43.-С. 2261-2262.
- Завьялов С.А., Мясников И.А. // Журн. физ. химии.-1988.-Т. 62, N10.-С. 2786-2802.
- Засимчук И.К. // Рост кристаллов.-М.: Наука, 1988.-Т. 17.-С. 254-266.
- Зотов И.А., Олейников Б.В., Округин А.В. и др. // Докл. АН СССР.-1980.-Т. 255, N5.- С. 1260-1264.
- Зотов И.А., Курдюков Е.Б. // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Тез. докл. - Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1981.-С. 198-200.
- Иваненко З.И., Малкин Б.З. // ФТТ.-1969.-Т. 11.-С. 1859-1866.
- Иванов А.В., Жуков В.В., Маров И.П. и др. // Грунт из материкового района Луны.- М.: Наука, 1979.-С. 678-685.
- Иванов А.С., Ганелин В.Я., Шульга Ю.М. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. -1982.-N8.-С. 144-148.
- Иверонова В.И. // Тр. Ин-та кристаллографии.-1954.-Т. 10.-С. 339-350.
- Инденбом В.Л. // Физический энциклопедический словарь. - Т. I. М.: Сов. энциклопедия, 1960. - С. 583.
- Каменцев И.Е., Салтыковский А.Я., Каминский Ф.В., Сандомирский С.М. // В сб.: Физико-химические исследования продуктов глубинного магматизма.-М.: Наука.-1992.-С. 117-142.
- Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Косяков В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим.-1971.-N2.
- Киргинцев А.Н. // Очерки термодинамики водно-солевых систем.-Новосибирск: Наука. - 1976.
- Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. // Распределение примесей в процессах направленной кристаллизации.-Новосибирск: Наука.-1977.
- Кириллова Е.А., Колонин Г.Р., Юсупов Т.С. // Геол. и геофиз.-1983. N3.-С. 75-82.
- Киркинский В.А. // Геология и геофизика.-1965.-N3.-С. 39-50.
- Киркинский В.А. // Проблемы петрологии и генетической минералогии.-М.: Наука, 1970.-Т. 2.-С. 141-151.
- Киркинский В.А., Фурсенко Б.А. // Геохимия.- 1984.-N2.-С. 235-242.
- Киркинский В.А., Ярошевский А.А. // Зап. Всес. Мин. об-ва. -1967.-Ч. 96.-вып. 5.

- Коваленко В.А. // Петрология и геохимия редкометалльных гранитоидов.-Новосибирск: Наука.-1977.
- Коваленко В.И., Рябчиков И.Д., Антипин В.С. // Геохимия.-1987. N6.-С. 755-765.
- Ковальский В.В., Олейников О.Б. // Докл. АН СССР.-1985.-Т. 285, N1.-С. 203-208.
- Козарко Л.Н. // Проблемы генезиса агпайтовых магм.-М.: Наука.-1977.
- Козеренко С.В. //Геохимия гидротермального рудообразования.-М.:Наука,1971.-С. 135-146.
- Комник Ю.Ф. // Физ. тв. тела.-1968.-Т. 10, N1.-С. 312-214.
- Комник Ю.Ф. // Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты.-М.: Атомиздат, 1979.-264 с.
- Кондауров И.Г., Гелетий В.Ф., Парадина Л.Ф. // Докл. АН СССР.-1985.-Т. 280, N2.-С. 491-494.
- Конев Р.И., Туресебеков А.Х., Игнатиков Е.Н. // Узб. геол. журн.-1988; N4.-С. 21-27.
- Конусов В.Ф. // Журн. физ. химии.-1957.- Т. 31, N11.-С. 2469-2476,
- Коржинский Д. С. // Теоретические основы анализа парагенезисов минералов.-М.: Наука, 1973.-288 с.
- Кориковский С.П., Дупей Й., Зиновьева Н.Г. // Geol.Zb.-1989.-V.40, N6.-С.697- 714.
- Корнфельд М.И., Леманов В.В. // ЖЭТФ.-1962.-Т. 43.-С. 2021-2023.
- Косевич А.М. // Основы механики кристаллической решетки.-М.: Наука,1972.
- Коттрел А. // Теория дислокаций.-М.: Мир, 1969.-96 с.
- Кравчук И.Ф., Чернышева И.В., Урусов В.С. // Геохимия.-1980.-N7.-С. 966-974.
- Кравчук И.Ф. // Геохимия.-1981.-N1.-С. 121-130.
- Краткий справочник по геохимии.-М.:Недра.-1971.
- Кривовичев В.Г. // Минералого-геохимические особенности Белореченского месторождения барита.-Дисс.-Л.: ЛГУ.-1973.-235с.
- Кривоглаз М.А. //Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами.-М.: Наука, 1967.-336с.
- Кристофель Н.Н. // Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах.-М.: Наука.-1974.
- Кронен Д. // Подводные минеральные месторождения.-М.: Мир, 1982.-391 с.
- Кропоткин П.Н., Ефремов В.Н., Макеев В.М. // Геотектоника.-1987. N1.-С. 3-22.
- Кудрявцева Г.П. // Ферромагнетизм природных оксидов.-М.: Недра.-1988.
- Кудрявцева Г.П. // Магнитные свойства минералов.-М.: МГУ.-1990.
- Кузьмина М.А., Пунин Ю.О., Каменцев И.Е. // Зап.Всесоюз.минер.о-ва.-1987.-Ч. 116, N4.-С. 445-453.
- Кукал З. / Скорость геологических процессов.-М.: Мир, 1987.-246 с.
- Кулаков М.П., Соколовская Ж.Д. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.-1985. Т. 21, N4.-С. 551-555.
- Курдюков Е.Б., Зотов И.А. // Докл. АН СССР.-1984.-Т. 278, N2.-С. 425-430.
- Курепин В.А. // Термодинамика минералов переменного состава и геологическая термобарометрия. - Киев: Наукова Думка.-1981.
- Ланда Л.М. // Докл. АН СССР.-1988.- Т. 303, N1.-С. 136-139.
- Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. // Теоретическая физика. Теория упругости.-М.: Наука, 1987.-Т. 7.- 246 с.
- Лебедев В.И. // Основы энергетического анализа геохимических процессов.-Л.: Изд. ЛГУ.-1957.
- Лебедев Л.М., Богданов Ю.А., Цепин А.И. // Современные гидротермы и минералообразование.-М.: Наука, 1988.-С. 123-132.
- Лезезин Г.Г., Ревердатто В.В., Хлестов В.В. // Геол. и геофиз.-1986.-N7. С. 59-65.

- Летников Ф.А., Жатчугев Н.С., Лашкевич В.В.* // Флюидный режим термоградиентных систем.-Новосибирск: Наука, 1985. -134 с
- Лидьярд А.* // Ионная проводимость кристаллов.-М.: Изд. иностр. лит.-1962.
- Лобанов А.С.* // Докл. АН СССР.-1988.-Т. 303, N4.-С. 940-943.
- Лоусон У.Д., Нильсон С.* // Процессы роста и выращивания монокристаллов.-М.: Иностран. лит., 1963.-С. 13-293.
- Любалин М.Д., Третьяков В.Н., Кузнецов В.А., Смирнов Ю.М.* // Неорг. матер.-1976.-Т. 12.-С. 1155-1159.
- Любов Б.Я.* // Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах.-М.: Наука, 1981.- 295 с.
- Мазуров М.П., Григорьева Т.Н., Васильева А.И.* // Геол. и геофиз.-1983. N9.-С. 116-120.
- Макаров Л.Л.* // Ж. физ. хим.-1966.-Т. 40.-N5.
- Макеев А.Б., Таусон В.Л.* // Кристаллохимия и структурная минералогия.-Л.: Наука, 1979. -С. 10-25.
- Макеев А.Б.* // Изоморфизм марганца и кадмия в сфалерите.-Л.: Наука, 1985. -127 с.
- Максимов Б.А., Мурадян Л.А., Симонов В.И.* // В сб.: Кристаллография и кристаллохимия.-М.: Наука.-1986.-С. 215-224.
- Максимюк И.Е., Урусов В.С., Хисина Н.Р. и др.* // Геохимия.-1972. - N5.-С.623-628.
- Малинин С.Д., Урусов В.С.* // Геохимия.-1983.-N9.-С. 1324-1334.
- Маракушев А.А.* // Термодинамика метаморфической гидратации минералов.-М.: Наука.-1968.
- Марфуни А.С.* // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1988.-N11.-С. 65-74.
- Махмудов А.И.* // Минералогия кобальтовых руд.-М.: Недра, 1982. -234 с.
- Мейер К.* // Физико-химическая кристаллография.-М.: Металлургия, 1972.-480 с.
- Мелихов И.В.* // Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов.-М.; Л.: Наука, 1965. -С. 5-26.
- Мелихов И.В., Меркулова М.С.* // Сокристаллизация.-М.: Химия.-1975.
- Мельчакова Л.В., Киселева И.А.* // Геохимия.-1989.-N11.-С. 1663-1668.
- Минералы. Справочник // Под ред. Ф.В.Чухрова.-М.: Наука, 1974.-Вып. I.-514 с.
- Миронов В.Е.* // Радиохимия.-1962.-Т. 4.-Вып. 5.
- Миусков В.Ф., Цинобер Л.И., Гордиенко Л.А.* // Кристаллография.-1973.-Т. 18, N2.-С. 339-343.
- Михайленко В.Н., Дементьев Б.П., Котляревский М.Б. и др.* // Изв. вузов. Физика.-1978.-N8.-С. 150-152.
- Мозаровский В.В., Алидов Б.А., Блохина Н.А. и др.* // Минералогия, геохимия и генезис некоторых эндогенных месторождений Таджикистана.-Душанбе: Доши, 1983. - 247 с.
- Мозаровский В.В., Гостюхина Э.З., Кабанова Л.К.* //Докл. АН СССР.-1989. Т. 304, N1.-С. 187-190.
- Моисеенко В.Г., Сафронов П.П.* // Неоднородность минералов и рост кристаллов. Материалы II-го Съезда ММА, Новосибирск 1978.-М.: Наука, 1980.-С. 86-94.
- Морохов И.Д., Чижик С.П., Гладких Н.Т. и др.* // Докл. АН СССР.-1978.-Т. 243, N4.,С. 917-920.
- Морохов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И. и др.* // Успехи физ. наук.-1981.-Т. 133, вып. 4.-С. 653-692.
- Морохов И.Д., Трусов Л.И., Кац Е.И. и др.* // Докл. АН СССР.-1981.-Т. 261, N4.-С. 850-853.
- Мюллер Р., Саксена С.* // Химическая петрология.-М.: Мир.-1980.

- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* // Справочник термодинамических величин.-М.: Атомиздат, 1971.-240с.
- Наумов В.Б., Наумов Г.Б.* // Геохимия.-1980.-N10.-С. 1450-1460.
- Некрасов И.Я.* // Фазовые соотношения в оловосодержащих системах.-М.: Наука.-1976.
- Ненашева С.Н.* // Системы PbS-AgBiS₂, PbS-AgSbS₂ и некоторые вопросы нахождения примеси Ag, Sb и Bi в галените.-Новосиб.: Наука.-1975.
- Несмеянов Ан.Н., Смахтин Л.А., Лебедев В.И.* // Журн. физ. химии.-1959.-Т. 33, N3. С. 599-606.
- Нефедов В.И., Урусов В.С., Кахана М.М.* // Геохимия,-1972.-N1.-С. 11-19.
- Нечаев С.В., Козак С.А., Бондаренко С.Н.* //Минерал. журн.-1987.-Т. 9, N1.-С.74-78.
- Нечаев В.Н., Рошупкин А.М.* // Физ. тв. тела.-1988.-Т. 30, N9.-С. 2576-2584.
- Никольский Б.П., Шульц М.М., Добротин Р.Б.* // Журн. физ. химии.-1976.-Т. 50, N12. С. 3019-3030.
- Новгородова М.И.* // Докл. АН СССР.-1979.-Т. 248, N4.-С. 965-968.
- Новгородова М.И.* // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Тез. докл. - Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1981.-С. 12-15.
- Новгородова М.И., Галускин Е.В., Боярская Р.В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987.-N4.-С. 15-27.
- Новгородова М.И., Боронихин В.А., Генералов М.Е. и др.* // Докл. АН СССР.-1989. Т. 309, N5.-С. 1182-1185.
- Новгородова М.И.* // Геохимия. - 1996. - N1. - С. 41-50.
- Новиков Г.В., Егоров В.К., Соколов Ю.А.* // Пирротины. Кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения.-М.: Наука, 1988. - 184 с.
- Озерова Н.А.* // Ртуть и эндогенное рудообразование.-М.: Наука, 1986. - 232с.
- Ойкова Т., Баларев Хр., Макаров Л.Л.* // Журн. неорг. хим.-1976.-Т. 50, N2.
- Округин А.В.* // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Тез. докл.-Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1981.-С. 75-78.
- Олейников Б.В.* // Самородное минералообразование в магматическом процессе. Тез. докл.-Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1981.-С. 53-57.
- Орлов Л.Г.* // Физ. тв. тела.-1972.-Т. 14, N12.-С. 3691-3693.
- Ормонт Б.Ф.* // Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников.-М.: Высш. школа, 1973.-655 с.
- Осипов К.А.* // Аморфные и ультрадисперсные кристаллические материалы.-М.: Наука, 1972.-76 с.
- Остапенко Г.Т.* Термодинамика негидростатических систем и ее применение в теории метаморфизма.-Киев:Наук.думка,1977. - 239 с.
- Остапенко Г.Т., Горогоцкая Л.И., Тимошкова Л.П. и др.* // Докл. АН СССР.-1990, Т. 314, N4.-С. 944-947.
- Павлишин В.И.* Типоморфизм кварца, слюды и полевых шпатов в эндогенных образованиях. - Киев: Наук. думка, 1983.-232 с.
- Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В.* Структурные уровни деформации твердых тел.- Новосибирск:Наука,1985. - 230 с.
- Панов Е.Н., Хохлов В.В., Латикайнен В.И.* // Геохимия.-1983.-N11.-С. 1640-1646.
- Патнис А., Мак-Коннелл Дж.* //Основные черты поведения минералов.-М.: Мир.-1983.
- Перчук Л.Л.* // Равновесия породообразующих минералов.-М.: Наука.-1970.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* // Фазовое соответствие в минеральных системах.-М.: Недра.-1976.
- Перчук Л.Л., Геря Т.В.* // Вест. Моск. ун-та.-Сер. 4.-1989.-N5.-С. 3-12.

- Петров Н., Бранков Й.* // Современные проблемы термодинамики.-М.: Мир, 1986.- 285с.
- Петров Ю.И.* // Кластеры и малые частицы.- М.: Наука, 1986.-368с.
- Петров Ю.И.* // Поверхность. Физика, химия механика.-1982 -N7.-С. 1-12.
- Петровская Н.В.* // Самородное золото.- М.: Наука, 1973.-347 с.
- Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. геол.-1976.-N3.-С. 67-73.
- Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. геол.- 1978.-N4.-С. 87-95.
- Петровская Н.В., Новгородова М.И.* // Неоднородность минералов и рост кристаллов/Материалы II-го Съезда ММА, Новосибирск, 1978.-М.: Наука, 1980.- С. 77-86.
- Петровская Н.В.* // Кристаллохимия минералов / Материалы 13 Конгресса ММА. София: Изд-во Болг. АН, 1986.-С. 57-62.
- Петровская Н.В., Мозгова Н.Н., Бородаев Ю.С. и др.* // Минералогические индикаторы генезиса эндогенных руд.-М.: Наука, 1987 -232 с.
- Петрунин В.Ф., Зеленик Ф.М., Андреев Ю.Г. и др.* // Физикохимия ультрадисперсных систем.-М.: Наука, 1987.-С. 60-67.
- Пиковский Е.Ш.* // Минералогия и петрология рудных районов Украинского щита.- Киев: Наук. думка, 1981.-С. 20-25.
- Пирсон У.* // Кристаллохимия и физика металлов и сплавов.-М.: Мир, 1977.
- Плюснина И.И.* // Вопросы геохимии и типоморфизма минералов. - Вып. 4: Закономерности поведения редких элементов в породах и минералах.-Л.: Изд. ЛГУ, 1989.- С. 101-114.
- Плясова Л.М.* // VI Всес. симпозиум по изоморфизму.Тез. докл.-М.: Изд-во ГЕОХИ АН СССР, 1988.-С. 162.
- Покровская И.В., Муратов Э.М., Ляпичев И.Г.* // Изв. АН Каз. ССР. Сер. геол.-1980.- N2.-С. 38-41.
- Попов Ю.А., Колотыркин Я.М., Алексеев Ю.В.* // Докл. АН СССР.-1989.-Т. 305, N6.- С. 1411-1414.
- Пополитов Э.И., Коваленко В.И.* // Геохимия.-1973.-N3.
- Поспелов Г.Л.* // Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород.- М.: Изд. АН СССР, 1963.-С. 260-271.
- Предводителев А.А.* // Проблемы современной кристаллографии.-М.: Наука, 1975.- С. 262-275.
- Предводителев А.А., Тяпунина Н.А., Зиненкова Г.М. и др.* // Физика кристаллов с дефектами.-М.: Изд-во МГУ, 1986.-240 с.
- Пуарье Ж.-П.* // Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах.-М.: Мир, 1988.-287с.
- Пунин Ю.О.* // Минералогическая кристаллография и ее применение в практике геолого-разведочных работ.-Киев, 1986.-С. 106-114.
- Пустоветов А.А., Митина Е.А., Уханов А.В. и др.* // Геохимия, 1992.-N10.
- Ракчеев А.Д.* // Новые физико-химические методы изучения минералов, горных пород и руд.-М.: Недра, 1989.
- Ратнер А.П.* // Тр. Радиевого ин-та. 1933.-Т. 2.-С. 67-80.
- Ратнер А.П., Макаров Л.Л.* // Ж. физ. хим.-1958.-Т. 32.-N8.
- Ратнер А.П., Макаров Л.Л.* // Ж. физ. хим.-1960.-Т. 34.-N11.
- Ревнивец В.И.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.-1982.-Ч. 111, N4.-С. 443-449.
- Реми Г.* // Курс неорганической химии. Т. 2.-М.: Мир, 1966.-836 с.
- Родионов Д.А.* //Функции распределения содержаний элементов и минералов в изверженных горных породах.-М.: Наука, 1964.-103 с.

- Ройтбурд А.Л.* // Физ. тв. тела.-1968.- Т. 10, N12.-С. 3619-3627.
- Ройтбурд А.Л.* // Физ. тв. тела.-1984.- Т. 26, N7.-С. 2025-2032.
- Рощина Л.И., Мелик-Гайказян И.Д.* // ФТТ.-1962.-Т. 4.-С. 2261-2265.
- Рудашевский Н.С., Дмитренко Г.Г., Мочалов А.Г. и др.* // Минер. журн. 1987.-Т. 9, N4.-С. 71-82.
- Руденко С.А., Эшкин В.Ю.* // Проблемы и методы геолого-геофизических исследований в связи с детальной геологической съемкой / Зап. ЛГИ.-Л.: ЛГИ, 1989.-Т. 119.-С. 89-95.
- Русанов А.И.* // Фазовые равновесия и поверхностные явления.-Л.: Химия, 1967.
- Рыжова Т.В., Александров К.С.* // Изв. АН СССР. Физ. Земли.-1965. N1.-С. 98-102.
- Рябчиков И.Д.* // Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов.-М.: Наука.-1965.
- Рябчиков И.Д., Щербина В.В.* // Геохимия.-1965.-N10.
- Рябчиков И.Д.* // Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм.-М.: Наука, 1975.
- Рябчиков И.Д., Новгородова М.И.* // Докл. АН СССР.-1981.-Т. 258, N6. С. 1453-1456.
- Саксена С.* // Термодинамика породообразующих минералов.-М.: Мир.-1975.
- Сандомирский П.А., Сигаловская Ю.И., Урусов В.С.* // Минер. журн.-1985.-Т. 7, N3.-С. 8-22.
- Сауков А.А., Айдиньян Н.Х., Озерова Н.А.* // Очерки геохимии ртути.-М.: Наука, 1972.-336 с.
- Сахарова М.С., Горшков А.И., Трубкин Н.В. и др.* // Докл. АН СССР.-1982. - Т. 264, N2.-С. 457-460.
- Свелин Р.А.* // Термодинамика твердого состояния.-М.: Металлургия, 1968.
- Сендеров Э.Э., Яськин Г.М.* // Геохимия. - 1976.-N7.-С. 1038-1054.
- Сендеров Э.Э.* // Эксперимент в минералогии.-М.: Наука, 1988.-С. 21-35.
- Сендеров Э.Э.* // Процессы упорядочения каркасных алюмосиликатов.-М.: Наука, 1990.-208 с.
- Сендеров Э.Э., Трускиновский Л.М., Митина Е.А.* // Геохимия. 1991.-N2.-С. 296-302.
- Скрипченко Н.С.* // Гидротермально-осадочные полиметаллические руды известково-сланцевых формаций. - М.: Недра, 1980. -215 с.
- Слободской Р.М.* // Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. - Новосибирск: Наука, 1981. -135 с.
- Слюсарев А.П., Пронин А.П., Сералин Р.С. и др.* // Использование минералогических методов исследований при прогнозе, поисках и оценке месторождений полезных ископаемых. - Алма-Ата, 1981. - Т. 2.-С. 116-117.
- Смирнова Н.Л., Белов Н.В.* // Геохимия. - 1969. - N11.-С. 1291-1301.
- Смит Ф.Г.* // Физическая геохимия. - М.: Недра.-1968.
- Соболев Н.В.* // Докл. АН СССР. - 1965.-Т. 160.-N2.
- Соболев В.С.* // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.- 1979.-Ч. 108, N6.-С. 691-695.
- Соболев Н.В., Шацкий В.С., Вавилов М.А., Горяйнов С.В.* // ДАН СССР. 1991.-Т. 321, N1.-С. 184-188.
- Соболев Н.В., Шацкий В.С., Вавилов М.А., Горяйнов С.В.* // ДАН СССР. - 1994. - Т. 334, N4.-С. 488-492.
- Соловов А.П.* // Разведка и охрана недр. - 1988. - N3.-С. 7-8.
- Соловьева Е.В., Карякина Т.А.* // Минер. журн.-1988.-Т. 10, N4.-С. 42-48.
- Соловьева Л.В., Владимиров Б.М., Киселев А.И. и др.* // Метасоматиты докембрия и их рудоносность. - М.: Наука, 1989.-С. 28-45.
- Срывагин И.Т., Есин О.А., Корпачев В.Г.* // Успехи химии.-1966.-Т. 35, Вып. 1.
- Юшко-Захарова О.Е., Захаров В.Е., Головина М.С. и др.* // Докл. АН СССР. 1984.-Т. 275, N2.-С. 465-467.

- Сторонкин А.В. // Термодинамика гетерогенных систем. - Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. - Ч. 1, 2.-447 с.
- Стыркас А.Д. // Высокочистые вещества. 1989. - N2. - С. 159-163.
- Таланов В.М. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. - 1980. - Т. 16. - С. 8-15.
- Таланов В.М. // Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. - Ростов. 1986.
- Таланцев А.С. // Геотермобарометрия по доломит-кальцитовым парагенезисам.-М.: Наука.-1981.
- Тамман Г. // Металловедение. Химия и физика металлов и их сплавов.-М., Л.: ОНТИ. - 1935.
- Талинов Ш.Т., Хадеев В.А. // Ж. общ. хим.-1950.-Т. 22. - Вып. 5.
- Тароев В.К., Таусон В.Л., Пискунова Л.Ф. и др. // Геол. и геофиз.-1990. N2. С. 66-75.
- Тароев В.К., Таусон В.Л. // Геол. и геофиз. - 1991. - N6. - С. 68-75.
- Тароев В.К., Таусон В.Л., Абрамович М.Г. // Геохимия. - 1991. - N3. - С. 434-437.
- Таусон Л.В. // Геохимия редких элементов в гранитоидах.-М.: Изд. АН СССР.-1961.
- Таусон В.Л. // Геохимия. - 1976. - N7. - С. 1055-1062.
- Таусон В.Л., Чернышев Л.В. // Геохимия. - 1977. - N9. - С. 1299-1311.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г. // Геохимия. - 1980. - N6. - С. 808-820.
- Таусон В.Л., Чернышев Л.В. // Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфидов цинка. - Новосибирск: Наука, 1981.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г., Лобза Г.В. // Геохимия. - 1981. N11.-С. 1694-1704.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г. // Минер. журн.-1982. - Т. 4, N3. - С. 35-43.
- Таусон В.Л. // Минерал. журн. - 1983. - Т. 5, N6. - С. 23-28.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г., Парадина Л.Ф. // Геохимия. -1983. -N12. С. 1706-1719.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г. // Геохимия. - 1985. - N11. - С. 1602-1613.
- Таусон В.Л. // Минер. журн. - 1985. - Т. 7, N3. - С. 65-73.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г. // Докл. АН СССР. - 1986. - Т. 287, N1 - С. 201-205.
- Таусон В.Л., Парадина Л.Ф., Андрулайтис Л.Д. // Геохимия. - 1986. - N1. С. 63-69.
- Таусон В.Л., Андрулайтис Л.Д. // Докл. АН СССР. - 1987. - Т. 294, N4. - С. 955-958.
- Таусон Л.В., Гундобин Г.М., Зорина Л.Д. // Геохимические поля рудно-магматических систем.-Новосибирск: Наука, 1987.-202 с.
- Таусон В.Л., Макеев А.Б., Акимов В.В. и др. // Геохимия. - 1988. - N4. - С. 492- 505.
- Таусон В.Л.//Геохимия.-1988.-N12.-С.1683-1697.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г. // Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. - Новосибирск: Наука, 1988. -272 с.
- Таусон В.Л. // Геол. и геофиз. - 1989а. - N7. - С.69-77.
- Таусон В.Л., Меньшиков В.И., Андрулайтис Л.Д. //Геохимия. -1989а. -N7-С. 936-949.
- Таусон В.Л. // Минералогия: Докл. сов. геологов на XXVIII сес. Междунар. геол. конгр. / Вашингтон, июль, 1989/. - М.: Наука, 1989б. - С. 77-84.
- Таусон В.Л., Меньшиков В.И., Кондауров И.Г. и др. // Геохимия. - 1989б. N12.-С. 1788-1793.
- Таусон В.Л., Парадина Л.Ф., Акимов В.В. // Геохимия. - 1989в. - N11. С. 1659-1663.
- Таусон В.Л. // Физическая геохимия минеральных систем со структурнонесовершенными кристаллами фаз (на примере сульфидных систем) / Автореф. дис. докт. хим. наук.-М.: ГЕОХИ АН СССР, 1990. - 51 с.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г., Акимов В.В. // Геохимия. - 1990. -N11, -С. 1637-1646.
- Таусон В.Л., Акимов В.В. // Геол. и геофиз. - 1991. -N11. -С. 3-13.
- Таусон В.Л., Акимов В.В. // Геол. и геофиз.-1992а. - N1. - С. 50-57.
- Таусон В.Л., Акимов В.В. // Атомная энергия.-1992б. - Т. 72, N3. - С. 251-255.
- Тонков Е.Ю., Сорокин В.И. // Зап. Всесоюз. минер. о-ва.-1975. -Ч.104, N5.-С. 236- 237.

- Трейбус Е.Б., Петров Т.Г., Каменцев И.Е.* // Кристаллография. - 1966. - Т. 10, N3. - С. 380-383.
- Трусов Л.И., Новиков В.И., Филоненко В.П. и др.* // Физ. тв. тела. - 1990. - Т. 32, N5. - С. 1532-1534.
- Урусов В.С.* // Геохимия. - 1968. - N9. - С. 1033-1043.
- Урусов В.С.* // Ж. физ. хим. - 1969. - Т. 43. - С. 3030-3033.
- Урусов В.С.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. - 1970. - Т. 6. - С. 1209-1214.
- Урусов В.С.* // В сб. "Проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах"-М.: Наука. - 1971. - С. 62-164.
- Урусов В.С.* // Очерки современной геохимии и аналитической химии. - М.: Наука, 1972. - С. 611-618.
- Урусов В.С.* // Энергетическая кристаллохимия.-М.: Наука, 1975. - 335 с.
- Урусов В.С., Кравчук И.Ф.* // Геохимия. - 1976. - N8. - С. 1204-1223.
- Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. - М.: Наука. - 1977.
- Урусов В.С., Кравчук И.Ф.* // Геохимия. - 1978. - N8. - С. 1204-1215.
- Урусов В.С.* // Геохимия. - 1979. - N11. - С. 1616-1629.
- Урусов В.С.* // Минер. журн. - 1980. - Т. 2, N4. - С. 3-11.
- Урусов В.С.* // Геохимия. - 1980. - N5. - С. 627-644.
- Урусов В.С., Кравчук И.Ф.* // Геохимия. 1978. - N7. - С. 963-978.
- Урусов В.С., Григораш Ю.П., Казакевич М.З., Карелин В.В.* // Геохимия. - 1980. - N11. - С. 1700-1709.
- Урусов В.С., Кузнецов Л.М., Бенделиани Н.А., Атабаева Е.Я.* // ДАН СССР. - 1985. - Т. 286. - С. 182-186.
- Урусов В.С., Кузнецов Л.М., Бенделиани Н.А. и др.* // Докл. АН СССР. - 1986. Т. 286, N1. - С. 182-185.
- Урусов В.С.* // Теоретическая кристаллохимия. - М.: Изд. МГУ. - 1987.
- Урусов В.С., Дудникова В.Б.* // Геохимия. - 1987. - N9. - С. 1219-1230.
- Урусов В.С.* // Геохимия. - 1988. - N2. - С. 212-222.
- Урусов В.С., Дудникова В.Б., Смирнова Е.П. и др.* // Геохимия. - 1989. - N8 - С. 1192-1199.
- Урусов В.С.* // В сб. "Структурная кристаллография". - М.: Наука. - 1992. - С. 59-80.
- Урусов В.С.* // Ж. структ. хим. - 1992 - Т. 33. - С. 80-92.
- Урусов В.С., Кузнецов Л.М., Хисина Н.Р.* // Докл. РАН. - 1993. - Т. 329. - С. 216-220.
- Урусов В.С., Дудникова В.Б.* // Геохимия. - 1993. - N4. - С. 499-514.
- Файф У.* // Введение в геохимию твердого тела. - М.: Изд. Мир. - 1967.
- Федоров В.Б., Гурский М.А., Калашников Е.Г. и др.* // Порошковая металлургия. - 1981. - N2. - С. 56-59.
- Ферман А.Е.* // Геохимия - Т. 3. - ОНТИ, М.-Л., - 1937.
- Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В.Новоселовой и др. - М.: Наука, 1978. - 340 с.
- Форланд Т.* // В кн.: Строение расплавленных солей. - М.: Мир. - 1966.
- Франк З., Зейферт В., Штиллер Х.* // Свойства и состояния минерального вещества в недрах Земли. - М.: Наука, 1989 С. 5-8.
- Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. - Киев: Наук. думка, 1982. - 286 с.
- Фридель Ж.* // Дислокации. - М.: Мир, 1967. - 644 с.
- Хаин В.Е., Михайлов А.Е.* // Общая геотектоника. - М.: Недра, 1985. - 326 с.
- Хайретдинов И.А.* // Основы электрогеохимии магматических и метаморфических процессов. - М.: Наука. - 1990.
- Хамрабаева Л.И., Тимофеева Т.С., Юсупов Р.Г.* // Докл. АН УзССР. - 1990. N3. - С. 47-49.

- Хенней Н. // Химия твердого тела. - М.: Мир, - 1971.
- Хирт Дж., Лоте И. // Теория дислокаций. - М.: Атомиздат, 1972. - 600 с.
- Хириш П.Б. // Успехи физики металлов. - М.: Metallurgizdat, 1960. - Т. 3. - С. 283-416.
- Хисина Н.Р., Урусов В.С. // Минер. журн. - 1986. - Т. 8, N1. - С. 18-23.
- Хисина Н.Р. // Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. - М.: Наука, - 1987.
- Хисина Н.Р., Колосов М.В., Кузнецов Л.М. // Минер. журн. - 1991. - Т. 13. - С. 46-60.
- Цивинский С.В. // Физика металлов и металловедение. - 1968. - Т. 25, N6. - С. 1013-1015.
- Цирельсон В.Г., Антипин М.Е., Герр Р.Г. и др. // Докл. АН СССР. - 1983. - Т. 281. - С. 1178-1181.
- Цыценко А.К. // Кристаллохимия редкоземельных флюоритов и гагаринита по прецизионным рентгенодифракционным данным. - Дис. к. г.-м. н., Л.: ЛГУ, - 1987.
- Чантурия В.А., Виндергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. - М.: Наука. - 1993.
- Чеботин В.Н. // Физическая химия твердого тела. - М.: Изд. Химия. - 1982.
- Челищев Н.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1977. - N11. - С. 86-94.
- Чередниченко А.И. // Тектоно-физические условия минеральных преобразований в твердых горных породах. - Киев: Наук. думка, 1964. - 184 с.
- Черницын В.Б., Сорокин В.И., Кирикилица С.И. и др. // Генетические модели эндогенных рудных формаций. - Новосибирск: Наука, 1983. - Т. 1. - С. 161-165.
- Чернов А.А., Дукова Е.Д. // Кристаллография. - 1960. - Т. 5, N4. - С. 655-661.
- Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. // Современная кристаллография М.: Наука. - Т. 3, 1980. - 407 с.
- Чернышев Л.В., Бельх Л.А., Пастушкова Т.М. // Геохимия. - 1976. - N5. - С. 716-727.
- Чернышев Л.В., Пастушкова Т.М. // Геохимия. - 1977. - N5. - С. 669-678.
- Чернышев Л.В. // Геохимия. - 1980. - N6. - С. 787-797.
- Чичагов А.В., Сипавина Л.В. // Параметры ячеек твердых растворов. - М.: Наука. - 1982.
- Шалимова К.В., Андрушко А.Ф. и др. // Кристаллография. - 1964. - Т. 9. - N3.
- Шведенков Г.Ю., Зубков М.Ю., Шведенкова С.В. и др. // Исследования по экспериментальной минералогии. - Новосибирск: ИГ и Г СО АН СССР, 1978. - С. 100-106.
- Шефталъ Н.Н. // Рост кристаллов. - М.: Наука, 1974. - Т. 10. - С. 195-220.
- Шкина Н.Д., Зотов А.В., Ходаковский И.Л. // Геохимия. - 1979. - N2. - С. 302-305
- Широбокова Т.И., Шерстобитова Л.А. // Геохимия и минералогия первичных и вторичных ореолов. - Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1986. - С. 114-122.
- Шлезингер Н.А., Зоркин Ф.П. // Ж. физ. хим. - 1939. - Т. 13, N10.
- Шнюков Е.Ф., Кутный В.А., Соболевский Ю.В. и др. // Минерал. журн. - 1987. Т. 9, N6. - С. 48-56.
- Шоу Д.М. // Геохимия микроэлементов кристаллохимических пород. - Л.: Недра. - 1969.
- Штеренберг Л.Е., Васильева Г.Л. // Литол. и полезн. ископ. - 1979. - N2. - С. 133-139.
- Штеренберг Л.Е. // Самородное минералообразование в магматическом процессе. - Якутск: ЯФ СО АН СССР, 1981. - С. 58-61
- Щербаков Л.М. // Ученые зап. Кишиневского гос. ун-та. Вып. физ.-мат. - Кишинев: Гос. изд-во Молдавии, 1952. - Т. 5. - С. 117-129.
- Щербаков Л.М., Рязанцев П.П., Филиппова Ч.П. // Коллоид. журн. - 1961. Т. 23, N3. - С. 338-344.
- Щербаков Л.М. // Поверхностные явления в металлургических процессах. - М.: Metallurgizdat, 1963. - С. 59-69.

- Шербаков Л.М.* // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. - Кишинев: Штиинца, 1974. - С. 190-261.
- Шербина В.В.* В кн.: Проблемы изоморфных замещений атомов. - М.: Наука. - 1971. - С. 165-169.
- Эльбаум К.* // Усп. физ. наук. - 1963. - Т. 79, N3. - С. 545-584.
- Эшелби Дж.* Континуальная теория дислокаций. - М.: ИЛ. - 1963.
- Юшкин Н.П.* // Механические свойства минералов. - Л.: Наука, 1971а. - 283 с.
- Юшкин Н.П.* // Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. - Сыктывкар: Изд-во Коми ФАН СССР, 1971б. - 52 с.
- Юшко-Захарова О.Е., Иванов В.В., Соболева Л.Н.* Минералы благородных металлов. Справочник. - М.: Недра, 1986. - 272 с.
- Яловец Т.Н., Бородин В.А.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1988. - Т. 24, N6. - С. 946-949.
- Ярош П.Я.* // Диагенез и метаморфизм колчеданных руд на Урале. - М.: Наука, 1973. - 239 с.
- Ярошевский А.А.* // В кн. "Изоморфные замещения атомов в кристаллах" - М.: Наука. - 1971. - С. 48-61.
- Яськин Г.М., Сендеров Э.Э.* // Минералогические исследования на Дальнем Востоке. - Владивосток: Изд. ДВНЦ АН СССР, 1977. - С. 106-119.
- Ahrens L.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1954. - V.5, P. 41- 73. - V.6, P. 121-131.
- Ahrens L.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1957. - V.11. - P. 205-212.
- Ahrens L.H.* // Phys. Chem. Earth. - 1964. - V.5. - P. 17-31.
- Ahrens H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1965. - V.29. - P. 711-720.
- Ahrens L.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1952. - V.2, N3; - 1953. - V.3, N1.
- Ahrens L.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1954. - V.5, N2. - P. 49-73.
- Ahrens H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1966. - V.30. - P. 105-110.
- Ahtee M.* // Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1969. - Ser. A VI, - N312.
- Ahtee M.* // Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1969. - Ser. A VI, - N313.
- Ahtee M., Inkinen O.* // Ann. Acad. Sci. Fenn. - 1970. - A VI, - N355.
- Akaogi M., Ross N.L., McMillan P., Navrotsky A.* // Amer. Mineral. - 1984. - V.69. - P. 499-512.
- Akizuki M.* // Amer. Mineral. - 1981. - V.66, N9-10. - P. 1006-1012.
- Alexander R., Kalman Z.H.* // Phil. Mag. - 1970. - V.21, N174. - P. 1237-1246.
- Allen F.M., Smith B.K., Buseck P.R.* // Science. - 1987. - V.238, N4834. - P. 1695-1697.
- Andersen D.L., Andersen O.L.* // J. Geophys. Res. - 1970. - V.75. - P. 3494-3500.
- Andersen D.L., Lindsley D.H.* // Proc. Lunar Sci. Conf. - 1979. - V.10. - P. 493-507.
- Anderson O.L., Nafe J.E.* // J. Geophys. Res. - 1965. - V.70. - P. 3951-3953.
- Annels A.E., Simmonds J.R.* // Precambrian Res. - 1984. - V.25. - P. 75-98.
- Arita Y., Wada H.* // Geochem. J. - 1990. - V.24, N3. - P. 173-186.
- Arhold R.C.* // Econ. Geol. - 1962. - V.57. - P. 72-90.
- Ashworth J.R., Birdi J.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1990. - V.54, N9. - P.2389-2401.
- Aubrey K.V.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1956. - V.9, N1-2. - P.83-89.
- Augustithis S.S., Vgenopoulos A.* // Ore Genesis. The State of the Art. - Berlin e.a.: Springer-Verlag, - 1982. - P. 413-417.
- Azoulay J., Stern E.A., Shaltiel D., Grayevski A.* // Phys. Rev. - 1982. - V.B25. - P.5627-5630.
- Badejoko T.A.* // Lithos. - 1984. - V.17, N3. - P. 259-271.
- Badejoko T.A.* // Chem. Geol. - 1986. - V.54, N1/2. - P. 43-51.
- Balabin A.I., Urusov V.S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1995. - V.59. - P. 1401-1410.
- Balhaus C., Berry R.F., Green D.H.* // Nature. - 1990. - N348. - P. 437-440.
- Balzarotti A., Czyzyk M., Kiesel A.* // Phys. Rev. - 1984. - V.B30. - P. 2295-2298.

- Bambauer H.U., Koll H., Nager H.R., Pentinghaus H.* // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. - 1974. - V.97, N2-5.
- Bambauer H.U.* // Neues Jahrbuch Miner. Abh. - 1988. - Bd.158, N2. - S.117-138.
- Barrett W.T., Wallace W.E.* // J. Amer. Chem. Soc. - 1954. - V.76. - P.366-370.
- Barron B.J.* // Contrib. Mineral. Petrol. - 1974. - V.47.-N1.
- Barton P.B., Jr., Toulmin P., III* // Econ. Geol. - 1966. - V.61, N5. - P.815-849.
- Basta E.Z.* // Neues Jahrbuch Miner. Abh. - 1960. - Bd.94. - S1017-1020.
- Batachape S.B., Goswami A.* // J. Phys. Soc. Japan. - 1962. - V.17. - P.251-260.
- Bell I.A., Wilson C.J.L.* // Yectonophysics. - 1981. - V.78, N1-4. - P.201-208.
- Bennema P., Gilmer G.H.* // Crystal Growth: An Introduction.-Amsterdam e.a.: North-Holland Publ. Co. - 1973. - P.263-327.
- Bernotat-Wulf H., Bertelmann D., Wondratschek H.* // Neues Jahrbuch Miner. Mh. - 1988. - N11. - P.503-515.
- Bethke P.M., Barton P.B., Jr.* // Econ. Geol. - 1971. - V.66, N1. - P.140-163.
- Bianco A.S., Taylor L.A.* // Proc. 8 Lunar Sci. Conf. - 1977. - P.1593-1610.
- Blanchin M.G., Bursill L.A.* // Phys. Stat. Solidi(a). - 1984. - V.86, N2. - P.491-498.
- Blankenburg H.-J., Berger R.H.* // Chem. Erge. - 1981. - V.40, N2. - P.139-145.
- Boctor N.Z., McCallister R.H.* // Carnegie Institution Year Book. 78-79. Washington, D.C.-1979. - P.582-585.
- Boctor N.Z., Shieh Y.N., Kullerud G.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1987. - V.51, N6. - P.1705-1715.
- Bohlen S.R., Valley J.W., Essene E.J.* // J. Petrol. - 1985. - V.26, N4. - P.971-992.
- Bohlen S.R., Dollase W.A., Wall V.J.* // J. Petrol. - 1986. - V.27, N5. - P.301-310.
- Bons A.-J., Schryvers D.* // Amer. Miner. - 1989. - V.74, N9-10. - P.1113-1123.
- Borel J.-P., Chatelian A.* // Surface Sci. - 1985. - V.156. - P.572-579.
- Bouchard R.J.* // Mat. Res. Bull. -1968. - V.3, N7. - P.563-570.
- Boyce J.B., Baberschke K.* // Solid State Commun. - 1981. - V.39. - P.781-787.
- Boyce J.B., Mikkelsen J.C.* // Phys. Rev. - 1985. - V.B31. - P.6903-6905.
- Brailion P., Mugnier J., Serughetti J.* // Crystal Lattice Defects. -1974.-V.5, N1. - P.73-78.
- Branley S.L., Crane S.R., Crerar D.A. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1986. - V.50, N10. - P. 2349-2361.
- Brase W.F., Walsh J.B.* // Amer. Miner. - 1962. - V.47, N9/10. - P. 1111-1122.
- Brown W.L., Parsons I.* // Contrib. Mineral. Petrol. - 1984. - V.86, N4. - P. 335-341.
- Brown W.L., Parsons I.* // Contrib. Mineral. Petrol. - 1988. - V.98, N4. - P. 444-454.
- Brown W.L., Parsons I.* // Miner. Mag. - 1989. - V.53, N369, pt.1. - P. 25-42.
- Brynzia T.L., Scott S.D., Spry P.G.* // Econ. geol. - 1988 - V.83. - P. 1193-1204.
- Buckley A.N., Walker G.W.* //Appl. Surface Sci. - 1988. - V.35, N2. - P. 227-240.
- Buddington A.F., Lidsley D.H.* // J. Petrology. - 1964. - V.5. - P. 310-357.
- Buenger M.J.* // Amer. Miner. - 1932. - V.17, N5. - P. 177-191.
- Buff F.P.* // J. Chem. Phys. - 1951. - V.19, N12. - P. 1591-1594.
- Buhl J.-Ch., Willgallis A.* // Chem. Geol. - 1986. - V.56, N3/4. - P. 271-279.
- Burnley P.C., Green H.W.(II)* // Nature. - 1989. - V.338, N6218. - P. 753-756.
- Buseck P.R., Iijima S.* // Amer. Miner. - 1975. - V.60, N9-10. - P. 771-784.
- Buseck P.R., Veblen D.R.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1978.-V.42, N6A.-P. 669-678.
- Buseck P.R., Veblen D.R.* // Bull. Miner. - 1981. - V.104, N2/3. - P. 249-260.
- Callahan S., Smiith N.O.* // Adv. X-ray Anal. - 1966. - V.9. - P. 156-169.
- Campbell A., Petersen U.* // Miner. Deposita. - 1988. - V.23, N2. - P. 132-137.
- Capitani Ch., Peters Tj.* // Contrib. Mineral. Petrol. - 1981. - V.76. - P. 394-400.
- Capitani C., Peters Tj.* // Contrib. Mineral. Petrol. - 1982. - V.81. - P. 48-58.
- Carel C., Gavarrri J.-R.* // J. Phys. Chem. Solids. - 1990. - V.51, N9. - P. 1131-1136.
- Carmichael I.S.* // Contrib. Mineral. Petrology. - 1967. - V.14. - P. 36-64.

- Carmichael C.M.* // Proc. Roy. Soc. - 1961. - V.A263. - P. 508-515.
- Casey W.H., Carr M.J., Graham R.A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1988. - V.52, N6. - P.1545-1556.
- Christoffersen R., Schedel A.* // Amer. Miner. - 1980. - V.65, N5/6. - P.444-449.
- Christy A.G., Putnis A.* // Phys. Chem. Miner. - 1988. - V.15, N6. - P.548-558.
- Clark L.A., Kullerud G.* // Carnegie Institution Year Book. 58-59. Washington, D.C. - 1959. - P.142-145.
- Clark A.H., Sillitoe R.H.* // Amer. Miner. - 1970. - V.55, N5-6. - P.1021-1025.
- Clemens J.D., Circone S., Navrotsky A. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1987. - V.51, N9. - P. 2569-2578.
- Colson R.O., McKay G.A., Taylor L.A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1989. - V.53, N3. - P.643-648.
- Copreaux J., Gandais M., Dujon S.-C.* // Phys. Chem. Miner. - 1989. - V.16, N6. - P.545-550.
- Coudere J.J., Bras J., Fagot M. et al.* // Bull. Miner. - 1980. - T.103, N5. - P.547-557.
- Coudere J.J., Dudouit I., Bras J. et al.* // Bull. Miner. - 1983. - T.106, N4. - P.369-381.
- Couder J.-J., Hennig-Michaeli Ch.* // Phil. Mag. A. - 1988. - V.57, N2. - P.301-325.
- Craig J.R., Kullerud G.* // Amer. Miner. - 1968. - V.53, N1-2. - P.145-161.
- Craig J.R., Kullerud G.* // Miner. Deposita. - 1973. - V.8, N1. - P.81-91.
- Craig J.R., Vaughan D.J.* // Amer. Miner. - 1979. - V.64, N1-2. - P.136-139.
- Crosby P.* // Amer. Miner. - 1971. - V.56, N9-10. - P.1788-1811.
- Cruceanu E., Nistor N.* // J. Cryst. Growth. - 1969. - V.5, N3. - P.206.
- Curtis C.D.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1963. - V.28. - P. 389-403.
- Damon P.E.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1968. - V.32. - P. 564-567.
- Das B.N., Weinstein M., Menna A.A.* // Mat. Res. Bull. - 1970. - V.5, N10. - P.751-758.
- Davies P.K., Navrotsky A.* // J. Solid State Chem. - 1983. - V.46. - P.1-22.
- Defay R., Prigogine I.* Tension superficielle et adsorption. Liege: Ed. Desoer. - 1951.
- De Vore G.W.* // J. Geol. - 1955. - V.63, N2. - P.159-190.
- Dick B.G.* // Phys. Rev. - 1966. - V.145. - P. 609-615.
- Dick B.G., Das T.P.* // Phys. Rev. - 1962. - V.127. - P. 1053-1060.
- Dickson F.W., Tunell G.* // Amer. Miner. - 1959. - V.44, N5-6. - P. 471-487.
- Dickson J.W., Radtke A.S., Weisberg B.G., Heropoulos C.* // Econ. Geol. - 1975. - V.70. - N3.
- Dietvorst E.J.L.* // Contrib. Miner. Petrol. - 1982. - V.79, N1. - P. 37-45.
- Dobbs E.R.* // Amer. J. Phys. - 1960. - V28, N3. - P. 243-249.
- Dorner H., Hoskins W.M.* // J. Amer. Chem. Soc. - 1925. - V.47. - P. 6622-6630.
- Dollase W.A.* // Phys. Chem. Miner. - 1980. - V.6. - P. 295-304.
- Dollase W.A.* // Z. Kristallogr. - 1987. - V.179. - P. 215-231.
- Douglas T.B.* // J. Chem. Phys. - 1966. - V.45, N12. - P. 4571-7575.
- Drake M.J., Weill D.F.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1975. - V.39. - P. 689-712.
- Drake H.J., Holloway J.R.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1978. - V.42. - P. 679-683.
- Dunning J.* // Surface Mobilities Solid Mater.: Fundam. Concepts and appl. Proc. NATO Adv. Study Inst. - N.-Y. - London. - 1983. - P. 541-553.
- Durham G.S., Hawkins J.A.* // J. Chem. Phys. - 1951. - V.19. - P.149-156.
- Dymond J., Roth S.* // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1988. - V.52, N10. - P. 2525-2536.
- Eggleton R.A., Buseck P.R.* // Contrib. Miner. Petrol. - 1980. - V.74, N2. - P. 123-133.
- Einaudi M.T.* // Amer. Miner. - 1970. - V.55, N5-6. - P. 1048-1051.
- Eshelby J.D.* // Phil. Trans. Roy. Soc. - 1951. - V.A244. - P.87-95.
- Eshelby J.D.* // J. Appl. Phys. - 1954. - V.25. - P.255-260.
- Eshelby J.D.* // Solid State Phys. - 1956. - V.3. - P.79-114.
- Fedders P.A., Muller M.V.* // J. Phys. Chem. Solids. - 1984. - V.45. - P.685-688.
- Feely R.A., Lewinson M., Massoth G.J. et al.* // J. Geophys. Res. - 1987. - V.92, NB11. - P.11347-11363.

- Fineman M.A., Wallace W.E.* // J. Amer. Chem. Soc. 1948. V.70, N12.
- Fleet M.E.* // J. Appl. Crystallogr. 1976. V.9, N3. P.190-192.
- Fleet M.E.* // Amer. Miner. 1977a. V.62, N5-6. P. 540-546.
- Fleet M.E.* // Can. Miner. 1977b. V15, N3. P. 303-308.
- Fleisher M.* // Miner. Rec. 1970. V.1, N3.
- Fontaine A., Lagarde P., Raoux D.* // Phys. Rev. Lett. 1978. V.41. P. 504-507.
- Forlander T.* // Disc. Farad. Soc. 1961. N32. P.122-130.
- Forster D.A., Harrison T.M., Copeland P. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1990. V.54, N6. P. 1699-1708.
- Fournet P.G.* // J. Phys. rad. 1953. V.14. P. 374-380.
- Fraser D.G., Watt E., Grime G.W. et al.* // Nature. 1984. V.312, N5992. P. 352-354.
- Frenzel G., Ottemann J.* // Miner. Deposita. 1967. V.1, N4. P. 307-316.
- Frenzel G., Ottemann J., Kurtze W.* // Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt. 1973. Bd.53, N2. S.217-229.
- Freund F., Kathrein H., Wengeler H. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V.44, N9. P.1319-1333.
- Friedel J.* // Les Dislocations. Paris. 1956.
- Frost B.R., Fyfe W.S., Tazaki K. et al.* // Nature. 1989. V.340, N6229. P.134-136.
- Frost B.R.* // Rev. in Mineralogy. 1991. V.25. P. 489-509.
- Fujii T., Yoshida A., Tanaka K. et al.* // Miner. J. 1986. V.13, N4. P. 202-211.
- Fyfe W.S.* // Geochemistry of Solids: An introduction. - McGraw-Hill Book Co., London, 1964.
- Gangloff P.* // Mikrokosmos. 1988. Bd.77, N7. S. 200-206.
- Gao Y., Lee P., Coppens P. et al.* // Science. 1988. V.241, N4868. P. 954-956.
- Ghosh-Dastidar P., Pajari G.E., Jr., Trembath L.T.* // Econ. Geol. 1970. V.65, N7. P. 815-837.
- Gillet P., Gerard Y., Willaime Ch.* // Bull. Miner. 1987. T.110, N5. P. 481-496.
- Gilman J.J.* // J. Appl. Phys. 1960. V.31, N12. P. 2208-2218.
- Gilman J.J.* // The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors. - N.Y.; London: John Wiley & Sons, Inc., 1960. P. 136-150.
- Glasner A.* // Mater. Res. Bull. 1973. V.8, N4. P. 413-422.
- Gleiter H., Klein H.P.* // Phil. Mag. 1973. V.27, N5. P. 1009-1026.
- Goldschmidt V.M.* // J. Chem. Soc. 1937. P. 655-672.
- Goldschmidt V.M.* // Geochemistry. Oxford Univ. Press. 1958.
- Goldsmith J.R.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1967. V.31, N6. P. 913-919.
- Goldsmith J.R.* // Earth Planet. Sci. Lett. 1986. V.80, N1,2. P. 135-138.
- Goldsmith J.R.* // J. Geol. 1988. V.96, N2. P. 109-124.
- Goldstein J.I., Ogilvie R.E.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1965. V.29. P. 893-920.
- Goldstein J.I., Short J.M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1967. V.31. P. 1733-1777.
- Gordon R.S., Kingery W.D.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. V.49, N12. P. 654-660.
- Gruetsch H., Florke O.W., Miehe G.* // Acta Crystallogr. 1987. V.A43, Suppl. P.156.
- Graf D.L., Goldsmith J.R.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1955. V.7. P. 109-115.
- Green H.W.* // Geophys. Res. Lett. 1984. V.1. P. 817-820.
- Grenvold F., Westrum E.F., Jr.* // J. Chem. Thermodynamics. 1976. V.8. P. 1039-1048.
- Grimm H.G., Herzfeld K.F.* // Z. Phys. 1923. Bd16. P. 77-85.
- Groomes D.O., Wynblatt P.* // Surface Sci. 1985. V.160. P. 475-491.
- Gross U.* // Zonenschmelzen von Alkalihalogeniden. Diss. Stuttgart Univ. 1970.
- Grun R.* // Nature. 1989. V.338, N6216. P. 543-544.
- Gschneider K.A., Vinegard G.H.* // J. Appl. Phys. 1962. V.33. P. 3444-3450.
- Gusarov V.V.* // Thermochemica Acta. 1995. V.256. P. 467-472.
- Hardy J.R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1960. V.15. P. 39-49.

- Hardy J.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1962. V.23. P. 116-123.
- Harker R.I., Tuttle O.F. // Amer. J. Sci. 1955. V.253. P. 209-235.
- Harris L.B., Scheledeger J.L. // Acta Metallurg. 1971. V.19, N7. P. 577-588.
- Harrison W.J. // Carnegie Just. Wash. Yearb. 1978. V.77. P. 682-689.
- Harrison W.J., Wood B.J. // Contrib. Miner. Petrol. 1980. V.72, N2. P. 145-155.
- Hassan I., Buseck P.R. // Can. Miner. 1989. V.27, N2. P. 173-180.
- Hayes T.M., Allen J.W., Boyce J.B., Hause J.J. // Phys. Rev. 1980. V.B22. P. 4503-4510.
- Heggie M.I., Zheng Y. // Phill. Mag. A. 1987. V.56, N5. P. 681-688.
- Henderson L.M., Kracek F.C. // J. Amer. Chem. Soc. 1927. V.49. P. 739-749.
- Hietala J. // Ann. Acad. Sci. Fenn. A VI. 1963a. N121.
- Hietala J. // Ann. Acad. Sci. Fenn. A VI. 1963b. N122.
- Hietala J. // Ann. Acad. Sci. Fenn. A VI. 1963c. N123.
- Higuchi H., Nagasawa H. // Earth and Planet Sci. Lett. 1969. V.7. P. 281-287.
- Hill T.L. // Thermodynamics of Small Systems. - N.Y.; Amsterdam: Benjamin, Inc. -1963. Pt.1.-171p.
- Hills D.V., Haggerty S.E. // Contrib. Miner. Petrol. 1989. V.103, N4. P. 397-422.
- Hirth J.P. // Metallurg. Trans. 1970. V.1, N9. P. 2367-2374.
- Hobbs L.W., Hughes A.E. // Nature. 1974. V.252, N5482. P. 383-385.
- Holland H.D. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. V.27. P. 957-965.
- Homstra J. // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V.5, N1/2. P. 129-141.
- Hovi V. // Suomen Kemistri. 1950. B23, N11/12. P. 80-85.
- Hovi V. // Acta Metallurg. 1957. V.2, N3.
- Hubin R. // Miner. et Fossiles 1989. V.15, N162. C.13-18.
- Hutchison M.N., Scott S.D. // Econ. Geol. 1981. V.76, N.1. P. 143-153.
- Hwang S.-L., Shen P., Chu H.-T. et al. // Bull. Miner. 1988 T.111. P. 458-469.
- Iijima S., Buseck P.R. // Amer. Miner. 1975. V.60, N9-10. P. 758-770.
- Iiyama J.T. // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 1974. V.97. P. 143-151.
- Iiyama J.T., Volfinger M. // Miner. Mag. 1976. V.40. P. 555-564.
- Ikeya M., Yto N., Suita T. // Jap. J. Appl. Phys. 1968. V.7. P. 837-845.
- Ingerson E. // Econ. Geol. 1955. V.15/1. P. 341-360.
- Jackson D.P. // Canad. J. Phys. 1971. V.49, N16. P. 2093-2097.
- Jarkovsky J. // Geol. Carpathica. 1980. V.31, N1-2. P. 49-63.
- Jedwab J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. V.43, N1. P. 101-110.
- Jensen B.B. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V.37. P. 2227-2242.
- Johnson C.D., Carlson W.D. // J. Metamorph. Geol. 1990. V.8, N6. P. 697-717.
- Jolliff B.L., Papike J.J., Shearer C.K. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V.53, N2. P. 429-441.
- Kaufman L., Bernstein H. // Computer Calculation of Phase Diagrams. -N.-Y.-London, Acad. Press. 1970.
- Kelting H., Witt H. // Z. Physik. 1949. Bd.126, H6. P. 697-710.
- Kerrick D.M., Speer J.A. // Amer. J. Sci. 1988. V.288, N2. P. 152-192.
- Kirkinsky V.A., Fursenko B.A. // Phys. Earth Planet. Inter. 1980. V.22. P. 262-266.
- Kita I., Matsuo S., Wakita H. // J. Geophys. Res. 1982. V.87, NB13. P. 10789-10795.
- Kitamura M., Kondoh S., Morimoto N. et al. // Nature. 1987. V.328, N6126. P. 143-145.
- Kitamura M., Matsuda H., Morimoto N. // Proc. Japan Acad. 1987. V.62, ser.B, N5. P. 149-152.
- Kitano Y., Okumura M., Idogaki M. // Geochem. J. 1980. V.14, N4. P. 167-175.
- Klapper H. // Characterization of Crystal Growth Defects by X-ray Methods. -Plenum Press: N.Y., London. 1980. P. 133-160.
- Klemm D.D. // Neues Jahrbuch Miner. Mh. 1962. H.3-4. S76-91.

- Klemm D.D.* // Neues Jahrbuch Miner. Abh. 1965. Bd.103, N3. S205-255.
- Kleppa O.I., Hersh L.S.* // J. Chem. Phys. 1961. V34, N2.
- Kleppa O.I., Meschel S.V.* // J. Phys. Chem. 1965. V.69, N10.
- Knippenberg W.F.* // Philips Research Rep. 1963. V.18, N3. P. 161-274.
- Kobayashi T., Takei H.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. V.36. P. 321-240.
- Kohlsiedt D.L., Weathers M.S.* // J. Geophys. Res. 1980. V.85. P. 6269-6285.
- Kohn S.C., Henderson C.M.B., Mason R.A.* // Contrib. Miner. Petrol. 1989. V.103, N2. P. 242-252.
- Kojitani H., Akaogi M.* // Phys. Chem. Minerals. 1994. V.20. P. 536-540.
- Komem Y.* // Scripta Met. 1972. V.6, N10. P. 941-942.
- Krauskopf K.B.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1956. V.9, N1/2. P. 1-32.
- Kravchuk I.F., Urusov V.S.* // Cryst. Res. Technol. 1978. V.13, N10.
- Kremheller A., Levine A.K., Gashurov G.J.* // J. Electrochem. Soc. 1960. V.107, N1.
- Kullerud G.* // Norsk geol.tidskr. -1953.-V.32.-P.61-147.
- Kullerud G.* // Carnegie Institution Year Book 64.-Washington, D.C., 1965. P. 193-195.
- Lagache M., Sabatie G.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1973. V.37. P. 2617-2625.
- Lang A.R.* // Crystal Growth: An introduction. - Amsterdam e.a.: North-Holland Publ. Co., 1973. P.444-512.
- Lasaga A.C.* // Kinetics of Geochemical Processes/Rev. in Mineralogy. Chelsea: Book Crafters, Inc., 1981. V.8. P. 261-319.
- Lasaga A.C., Blum A.E.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V.50, N10. P.2363-2379.
- Leeman W.P.* // EOS. 1973. V.54. P. 1222-1230.
- Leeman W.P., Lindstrom D.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V.42. P. 801-816.
- Lindsley D.H.* // In: Oxide minerals. Miner. Soc. Amer. 1976. P. 144-148.
- Lindh A.* // Lithos. 1972. V.5, N4.
- Lindstrom D.J.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. V.47. F. 617-622.
- Linford R.G.* // Chem. Rev. 1978. V.78, N2. P. 81-95.
- Link H.L., Wood L.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1940. V.62. P. 766-770.
- Livi K.J.T.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1987. V.96, N3. P. 371-380.
- Livi K.J.T., Veblen D.R.* // Amer. Miner. 1989. V.74, N9-10. P. 1070-1083.
- Lumsden J.* // Thermodynamics of molten salt mixtures. -NY. 1966. N4.
- Lundqvist D.* // Arkiv. Kemi. Miner., Geol. 1947. V24A, N22. P.1-12.
- Lusk J., Campbell F.A., Krouse H.R.* // Econ. Geol. 1975. V.70. P. 1070-1083.
- Mackrodt W.C.* // Solid State Ionics. 1984. V.12. P. 175-188.
- Mackrodt W.C., Davey R.J., Black S.N. et al.* // J. Cryst. Growth. 1987. V.80, N2. P.441-446.
- McIntire W.L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. V.27. P. 1209-1264.
- Meier W.M., Villiger H.* // Z. Kristallogr. 1969. Bd.129. P. 411-423.
- Mardix S., Kalman Z.H., Steinberger I.T.* // Acta Crystallogr. 1968. V.A24, N4. P.464-469.
- Margules M.* // Sitzungsber. Acad. Wiss. Wien. 1895. Bd.104. S.1243-1278.
- Martin R.F.* // Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol. 1988. V.43, N2. P. 343-354.
- Martins J.L., Zunger A.* // Phys. Rev. 1984. V.30. P. 6217-6220.
- Masumura R.A., Glicksman M.E., Vold C.L.* // Scripta Met, 1972. V.6, N10. P. 943-946.
- McConnell J.D.C.* // Miner. Mag. 1971. V.38, N293. P. 1-20.
- McConnell J.D.C.* // Terra Cognita. 1987. V.7, N2-3. P. 263.
- McIntire W.L.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1963. V.27, N12. P. 1209-1264.
- McLaren A.C., Fitz Gerald J.D.* // Phys. Chem. Miner. 1987. V.14, N3. P. 281-292.
- McLaren A.C., Fitz Gerald J.D., Gerretsen J.* // Phys. Chem. Miner. 1989. V.16, N5. P.465-482.

- Meike A., Wenk H.R., O'Keefe M.A. et al.* // Phys. Chem. Miner. 1988. V.15, N5. P.427-437.
- Mikheev N.B., Spyt'syn V.I., Kamenskaya A.N. et al.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. V.45. P. 85-90.
- Mikheev N.B., Spyt'syn V.I., Kamenskaya A.N. et al.* // Radiochem. Radioanal. Lett. 1982. V.51. P. 257-264.
- Mellini M., Coundari A.* // Miner. Mag. 1989. V.53, N3. P. 311-314.
- Mikkelsen J.C., Boyce J.B.* // Phys. Rev. 1983. V.B28. P. 7130-7149.
- Miller R.L., Goldberg E.D.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1955. V.8, N1-2. P. 53-62.
- Mills K.S.* // Thermodynamic Data for Inorganic Sulfides, Selenides, and Tellurides.- London: Butterworths a. Co., Ltd. 1974. 854p.
- Miyahara S., Teranishi T.* // J. Appl. Phys. 1968. V.39, N2. P. 896-897.
- Moh G.H.* // Carnegie Inst. Year Book. 1963. N62. P. 197-200.
- Moh G.H.* // Chem. Erde. 1975. Bd.34, N1. P. 1-61.
- Morlotti R., Ottonello G.* // Phys. Chem. Miner. 1982. V.8, N2. P. 87-97.
- Morris R.C., Fletcher A.B.* // Nature. 1987. V.330, N6148. P. 558-561.
- Motta M., Balzazotti A., Letardi P.* // Solid State Commun. 1985. V.53. P. 509-512.
- Muan A., Somiya Sh.* // Amer. J. Sci. 1962. V.260. P. 233-240.
- Muller H.* // Meues Jahrbuch Miner. Abh. 1952. Bd.84, N1. S.43-76.
- Muller W.F.* // Neues Jahrbuch Miner. Abh. 1988. Bd.158, N2. P. 139-157.
- Muller G.* // Nature. 1988. V.332, N6163. P. 435-436.
- Munoz R.* // Phil. Mag. 1966. V.14. P. 1105-1113.
- Murphy W.M.* // Eur. J. Miner. 1989. V.1, N3. P. 315-326.
- Murr L.E., Hiskey J.B.* // Metall. Trans. 1981. V.12B. P. 255-267.
- Mysen B.O.* // Carnegie Jast. Wash. Yearb. 1976/77. V.75. P. 652-659. V.76. P. 588-594.
- Mysen B.O.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V.42. P. 871-885; 1253-1263.
- Nagasawa H.* // Science. 1966. V.152. P. 767-769.
- Nara S.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V.149, N2. P. 555-564.
- Nasdala L.* // Fundgrube. 1989. Bd.25, N2. P. 54-59.
- Nash J.T.* // US Geol. Surv. Bull. 1989. N1882. P. 1-33.
- Nassau K.* // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V.24. P. 1511-1517.
- Navrotsky A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V.42. P. 887-902.
- Nefedov V.I., Salyn Ya.V., Makeev V.A. et al.* // J. Elect. Spectr. Rel. Phenom. 1981. V.24. P. 11-17.
- Nefedov V.I., Zhavoronkov N.M., Machavariani G.V. et al.* // Phys. Chem. Miner. 1982. V.8. P. 193-196.
- Neuvonen K.J.* // Bull. Geol. Comm. Finl. 1952. V.26. P. 5-55.
- Newberry R.J.J.* // Amer. Miner. 1979. V.64, N7-8. P. 758-767.
- Newton R.C., Wood B.J.* // Amer. Miner. 1980. V.65. P. 733-745.
- Nickels I.E., Fineman M.A., Wallace W.E.* // J. Phys. Colloid. Chem. 1949. V53. P.625-630.
- Nockolds S.R.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1965. V.30. P. 389-403.
- Nord G.L., Jr.* // Phys. Chem. Miner. 1980. V.6, N2. P. 109-128.
- Ogawa S., Teranishi T.* // Phys. Letters. 1972. V.42A, N2. P. 147-148.
- Ogawa S., Waki S., Teranishi T.* // Int. J. Magnetism. 1974. V.5. P. 349-360.
- Oldburg H., Caines R.J.* // J. Phys. Chem. 1962. V.66, N1
- Ollis D.F.* // J. Catalysis. 1971. V.23, N1. P. 131-140.
- O'Neill H.O., Wall W.J.* // J. Petrol. 1987. V.28. P. 1169-1192.
- Onuma N., Higuchi H., Wakita H., Nagasawa H.* // Earth and Planet. Sci. Lett. 1968. V.5. P. 47-50.
- Osadchii E.G., Alekhin Y.V., Kupenko V.I.* // Chem. Erde. 1986. V.45, N4. P. 331-337.
- Oshcherin B.N.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1976. V.34, N2. P. K181-K186.

- Otten M.T., Buseck P.R. // *Contrib. Miner. Petrol.* 1987. V.96, N4. P. 529-538.
- Overbury S.H., Bertrand P.A., Somorjai G.A. // *Chem. Rev.* 1975. V.75, N5. P. 547-560.
- Papendick M., Eberhard E., Rüscher C. // *Z. Kristallogr.* 1988. V.182, N1-4. P. 203-204.
- Park M., Mitchel T.E., Heuer A.H. // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1975. V.58. P. 43-50.
- Parsons I., Rex D.C., Guise P. et al. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V.52, N5. P.1097-1110.
- Pauling L. // *The Nature of the Chemical Bond.* 3rd ed. N.Y. 1960.
- Perchuk L.L. // In: *Progress in Metamorphic and Magmatic Petrology* (ed. L.L.Perchuk). Cambridge Univ. Press. 1991. P. 3-17.
- Perchuk L.L., Podlesskii K.K., Aranovich L.A. // In: *Progress in Metamorphic and Magmatic Petrology.* Cambridge Univ. Press. 1991. P. 131-164.
- Petit J.-C., Dran J.-C., Paccagnella A. et al. // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1989. V.93, N2.- P.292-298.
- Phillips J.C. // *Bonds and Bands in Sediconductors.* Acad. Press. N.Y. 1973.
- Phillips J.C. // *Treatise on Solid State Chemistry.* V.1. 1973
- Philpotts J.A., Schnetzler C.C. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1970. V.34, N3. P. 307-322.
- Pierce L., Buseck P.R. // *Amer. Miner.* 1978. V.63, N1-2. P. 1-16.
- Plessis J. du, Wyk G.N. van // *J. Phys. Chem. Solids.* 1988. V.49, N12. P. 1441-1450.
- Plummer L.N., Busenberg E. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1982. V.46, N6. P.1011-1040.
- Podgorny M., Czyzyk M.T., Balzarotti A. // *Solid State Commun.* 1985. V.55. P. 413-417.
- Potter R.W., Barnes H.L. // *Amer. Miner.* 1978. V.63, N11-12. P. 1143-1152.
- Powell R., Powell M. // *Miner. Mag.* 1977. V.41. P. 257-263.
- Prussin S. // *J. Appl. Phys.* 1961. V.32, N10. P. 1876-1881.
- Pytkowicz R.M. // *Earth-Sci. Rev.* 1975. V.11, M1. P. 1-46.
- Radler M.J., Cohen J.B., Faber J., Jr. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1990. V.51, N3. P.217-228.
- Radtke A.S., Brown G.E. // *Amer. Miner.* 1974. V.59. P. 885-890.
- Ramdorh P. *The ore minerals and their intergrowths.* 2nd edition. Pergamon Press.Oxford.- 1980.
- Rau H. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1974. V.35, N10. P. 1415-1424.
- Reeder R.J. // *Chem, Geol.* 1990. V.84, N1-4. P. 305.
- Reiss H., Shugard M. // *J. Chem. Phys.* 1976. V.65, N12. P. 5280-5293.
- Remsberg A.R., Boland J.N., Gasparik T. et al. // *Phys. Chem. Miner.* 1988. V.15, N5. P.498-506.
- Ribbe P.H. // *Feldspar Mineralogy.*-Blacksburg: Southern Printing Company. 1975. V.2. P.R1-R52.
- Ribbe P.H. // *Feldspar Mineralogy.* - Chelsea: Bookcrafters. 1983. V.2. P. 57-99.
- Ricoult D.L., Kohlstedt D.L. // *Phys. Chem. Miner.* 1983. V.9, N3/4. P. 133-138.
- Riley J.F. // *Amer. Miner.* 1968. V.53, N1-2. P. 293-295.
- Rinaldi R., Passaglia E. // *Eur. J. Miner.* 1989. V.1, N5. P. 639-644.
- Rinaudo C., Franchini-Angela M., Boistelle R. // *Miner. Mag.* 1989. V.53, N4. P. 479-482.
- Ringwood A.S. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1955. V.7. P. 189-202.
- Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. // *Science.* 1971. V.172. P. 567-570.
- Robinson P., Ross M., Ross G.L., Jr., et al. // *Amer. Miner.* 1977. V.62, N9-10. P.857-873.
- Roermund H.L.M. van, Konert R.J. // *Phys. Chem. Miner.* 1990. V.17, N1. P. 52-61.
- Roux J., Volfinger M., Lagache M., Iiyama J.T., Sabatier G., Wyart J. // *Miner. Soc. Jap. Spec. Pap.* 1971. V.1. P. 214-221.
- Roux J. // *C. R. Acad. Sci. Ser. D.* 1974. V.272. P. 1469-1572.
- Rumler D. // *Carnegie Inst.Year Book,* Wash. 1971. V.70. P. 157-160.
- Rutter E.H., Brodie K.H. // *J. Geophys. Res.* 1988. V.93, N B5. P. 4907-4932.
- Saikumar V., Goldstein J.I. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V.52. P. 715-726.
- Sakhnenko V.P., Fesenko E.G., Dergunova N.V. // *Z. Kristallogr.*-1988.-Bd.185.-P.530-535.

- Sammitz C.G.* // Nature. 1989. V.338, N6211. P. 114-115.
- Scheel H.J.* // Z. Kristallogr. 1971. Bd.133. S264-272.
- Schnetzler C.C., Philpotts J.A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1970. V.34. P. 331-340.
- Schops D., Herzog P.M.* // J. Geophys. Res. 1990. V.95, N B6. P. 8405-8418.
- Shroll E.* // Phys. Chem. Earth. 1979. N11. P. 213-216.
- Schultz-Guttler R.* // Contrib. Miner. Petrol. 1986. V.93. P. 395-399.
- Schultz-Guttler R.* // Chem. Erde. 1993. V.53. P. 217-305.
- Schurmann E., Nedelcovic L.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1970. V.74, N5.
- Scott S.D.* // Econ. Geol. 1973. V.68. P. 466-474.
- Sebastian M.T., Pandey D., Krishna P.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1982. V.71, N2. P. 633-640.
- Selverstone J., Chamberlain C.P.* // Geology. 1990. V.18, N4. P. 307-310.
- Shachar G., Mardix S., Steiberger I.T.* // J. Appl. Phys. 1968. V.39, N5. P. 2485-2486.
- Shannon R.D., Prewitt C.T.* // Acta Crystallogr. 1969. B25, N5. P. 925-940.
- Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. 1976. V.A32. P. 751-760.
- Shaw D.M.* // J. Geol. 1953. V.61. P. 142-151.
- Shaw D.M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1961. V.23, N1/2. P.116-134.
- Shih C.K., Spicer W.A., Harrison W.A., Sher A.* // Phys. Rev. 1985. V.B31. P.1139-1140.
- Shimizu N., Kushiro I.* // Geophys. Res. Lett. 1975. V.2. P.413-416.
- Shimizu N.* // Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol. 1988. V.43, N6. P.33-35.
- Short M.A., Steward E.G.* // Amer. Miner. 1959. V.44, N1/2. P.189-193.
- Shuttleworth R.* // Proc. Phys. Soc. A. 1950. V.63, N5. P.444-457.
- Sirota N.N., Sapelkina V.P.* // Krist. und Techn. 1971. Bd.6, N3. S.381-386.
- Slagle O.D., McKinstry H.A.* // Acta Cryst. 1966. V.21. P.1013-1015.
- Smith F.G.* // Amer. Miner. 1955. V.40, N7/8. P.658-675.
- Smith J.V.* // Feldspar Minerals. I. Crystal structure and physical properties. - Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag. 1974. 627 p.
- Sobolev N.V.* Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. - Amer. Geophys. Union. Wash., D.C. 1977.
- Sood A.K., Wu K., Zemel J.N.* // Thin Solid Films. 1978. V.48. P.73-86.
- Spitzer D.P.* // J. Phys. Chem. 1962. V.66, N1. P.31-38.
- Springer G., Schachner-Korn D., Long J.V.P.* // Econ. Geol. 1964. V.59, N3. P.475-491.
- Steinberger I.T.* // Crystal Growth and Characterization of Polytype Structures. - Oxford e.a.: Pergamon Press. 1983. V.7. P.7-53.
- Steinwehr H.E.* // Z. Kristallogr. 1967. Bd.125. P.360-370.
- Steurer W., Jagodzinski H.* // Z. Kristallogr. 1987. V.178, N1-4. S.2-7.
- Steuten J.M., Van Roermund H.L.M.* // Tectonophysics. 1989. V.157, N4. P.331-338.
- Stokhert B.* // Contrib. Miner. Petrol. 1985. V.89, N1. P.52-58.
- Stoyanova R., Angelov S., Bozhilov K.* // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V.51, N10. P.1163-1169.
- Stringfellow G.B.* // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V.34. P.1749-1751.
- Strock L.W., Brophy V.A.* // Amer. Miner. 1955. V.40, N1-2. P.94-106.
- Suve J.M.* // Bur. Mines Rep. Invest. 1974. N940.
- Suh K.S., Talwar D.N.* // Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat. 1989. V.18. P.503-509.
- Su S.-C., Ribbe P.H., Bloss F.D.* // Amer. Miner. 1986. V.71, N11-12. P.1285-1296.
- Sunagawa I.* // J. Crystal Growth. 1977. V.42. P.214-223.
- Suzuki K.* // Chem. Geol. 1987. V.63, N3/4. P.319-334.
- Suzuki K., Adachi M., Yamamoto K.* // Geochem. J. 1990. V.24, N2. P.57-74.
- Synecek V., Simerska M., Chessin H.* // Scripta Met. 1969. V.3, N10. P.687-692.
- Taft J., Buseck P.R.* // Amer. Miner. 1983. V.68, N9-10. P.944-950.
- Tairov Y.M., Tsvetkov V.F.* // Crystal Growth and Characterization of Polytype Structures. - Oxford e.a.: Pergamon Press. 1983. V.7. P.111-161.

- Talanov V.M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1981. V.106. P.99-114.
- Talanov V.M. // J. Solid State Chem. 1983. V.48. P.86-90.
- Tarkian M., Breskovska V. // Miner. and Petrol. 1989. V.40, N2. P.137-144.
- Tauson V.L., Akimov V.V. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V.55, N10. P.2851-2859.
- Taylor L.A., McCallister R.H., Sardi O. // Proc. 4 Lunar Sci. Conf. 1973. P.819-828.
- Taylor L.A. et al. // Proc. 8 Lunar Sci. Conf. 1977. P.1581-1590.
- Teatum T., Smith N.O. // J. Phys. Chem. 1957. V.61. P.697-700.
- Terree P., Monier J.-C. // C. R. Acad. Sci. Paris. 1964. T.259, Groupe 6. P.3990-3992.
- Thompson J.B. // In: Researches in Geochemistry. 1967. V.2. P.340-361.
- Thurmond C.D., Struthers J.D. // J. Phys. Chem. 1953. V.57, N8.
- Toriumi M. // J. Metamorf. Geol. 1990. V.8, N4. P.457-466.
- Tossell J.A., Vaughan D.J. // Can. Miner. 1987. V.25, N3. P.381-392.
- Toulmin P., Barton P.B., Jr. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V.28, N5. P.641-671.
- Toulmin P., Barton P.B., Wiggins L.B. // Amer. Mineral. 1991. P.1038-1051.
- Tracy R.J., Robinson P. // Am. J. Sci. 1988. V.288A. P.45-74.
- Tsal N.A., Didyk R.I. // Phys. Stat. Solidi(b). 1972. V.51. P.891-899.
- Tsirelson V.G., Antipin M.Yu., Gerr R.G. // Phys. Stat. Sol. 1985. V.87. P.425-433.
- Twiss R.J. // Pure Appl. Geophys. 1977. V.115. P.227-244.
- Urusov V.S. // Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr. 1974. V.97. P.217-222.
- Urusov V.S. // Fortschr. Mineral. 1975. Bd.52. P.141-150.
- Urusov V.S. // J. Solid State Chem. 1993. V.98. P.223-236.
- Urusov V.S. // In: Adv. in Phys. Geochem. 1992. V.10, ch.6. P.162-193.
- Urusov V.S., Dudnikova V.B., Garanin A.V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1980. V.102. P.695-703.
- Urusov V.S., Grigorash Yu.P., Karelin V.V., Sobolev B.P. // Cryst. Res. Technol. 1982. V.17. P.1365-1377.
- Urusov V.S., Kravchuk I.F. // Cryst. Res. Technol. 1983. V.18. P.629-636.
- Varschavsky A. // Scripta Met. 1975. V.9. P.391-398.
- Vaughan D.J. // Amer. Miner. 1969. V.54, N7-8. P.1075-1083.
- Vaughan D.J., Tossell J.A., Stanley Ch.J. // Miner. Mag. 1987. V.51, N2. P.285-293.
- Vegard L. // Z. Phys. -1921.-Bd.5.-P.17-25.
- Vermaak J.S., Kuhlmann-Wilsdorf D. // J. Phys. Chem. 1968. V.72, N12. P.4150-4154.
- Vermaak J.S., Mays C.W., Kuhlmann-Wilsdorf D. // Surface Sci. 1968. V.12. P.128-133.
- Vernon S.P., Stearns M.B. // Phys. Rev. 1984. B29. P.6968-6971.
- Vladimirov V.I., Kuz'mina I.P., Loshmanov A.A. et al. // Cryst. Res. Technol. 1986. V.21, N8. P.1055-1064.
- Von Barga N., Waff H.S. // J. Geophys. Res. 1988. V.93, N B2. P.1153-1158.
- Waldbaum D.R. // Contrib. Mineral. Petrol. 1968. V.17. P.71-77.
- Wang Y., Liebermann R.C., Boland J.N. // Phys. Chem. Miner. 1988. V.15, N5. P.493-497.
- Wasastjerna J.A. // Phys. Rev. 1939. V.55. P.986-990.
- Wasastjerna J.A. // Acta Soc. Sci. Fenn. N.S. 1944. N8. P.1-8.
- Wasastjerna J.A. // Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math. 1946. V.13. P.1-14.
- Wasastjerna J.A. // Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math. 1949. V.15. P.1-13.
- Wasserman H.J., Vermaak J.S. // Surface Sci. 1970. V.22. P.164-172.
- Wasserman H.J., Vermaak J.S. // Surface Sci. 1972. V.32. P.168-173.
- Weber B.C., Berger E.T., Mercier J.-C.C. // C. R. Acad. Sci. Ser. 2. 1989. T.309, N2. P.297-302.
- White J.L., Orr R.L., Hultgren R. // Acta Met. 1957. V.5. P.747-760.
- Wierengen J.S. van // Physica. 1953. V.D19, N5. P.397-400.
- Williams F., Nason D. // Surface Sci. 1974. V.45. P.377-408.
- Wood B.J. // Contrib. Miner. Petrology. 1974. V.46. P.1-15.
- Wood B.J. // Carnegie Inst. Wash. Yearb. 1976. V.75. P.659-662.

- Wood B., Kleppa O.I. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1981. V.45. P.529-534.
- Wood B.J. // *Rev. in Mineral.* 1991. V.25. P.417-431.
- Wood J.A. // In: *Asteroids* (ed. T.Gehrels). Univ. Arisona Press. 1979. P.849-891.
- Wyszomirski P. // *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* 1980. Bd.139, N2. S.132-134.
- Yamakoshi K. // *J. Geomag. Geoelectr.* 1985. V.37, N2. P.205-213.
- Yund R.A., Chapple V.M. // *Amer. Miner.* 1980. V.65. P.438-445.
- Yund R.A., Hall H.T. // *J. Petrol.* 1970. V.11. P.381-390.
- Yund R.A., Smith B.M., Tullis J. // *Phys. Chem. Miner.-1981.-V. 7, N2.-P. 185-189.*
- Yurimoto H., Nagasawa H. // *Miner. J.-1989.-V. 14, N5.-P. 171-178.*
- Yu S.-C., Spain I.L., Skelton E.F. // *Proc. Geol. Soc. China.-1981.-N24.-P. 21-27.*
- Zeibig G., Muller P. // *Ber. Dtsch. Miner. Ges.-1989.-N1.-P. 208.*
- Zeitler P.K., Fitz Gerald J.D. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1986. V.50, N6. P.1185-1199.
- Zheng Y., Gandais M. // *Terra Cognita.-1987.-V. 7, N2-3.-P. 260.*

Оглавление

Предисловие	3
Глава I	
Реальная структура и поведение несовершенных кристаллов в геохимических процессах	6
1.1. Идеальный и реальный кристаллы как важнейшие понятия геохимии твердого тела	6
1.2. Структурные несовершенства природных кристаллов и их характеристики	9
1.3. Формирование реальной структуры кристаллов в природных процессах	29
1.4. Термодинамические состояния реальных минеральных систем и общие проблемы их исследования	40
1.5. Свойства структурно-несовершенных кристаллов, особенности фазовых отношений в содержащих их минеральных системах и ожидаемые явления, важные для геохимии твердого тела	46
Глава II	
Кристалл с изоморфными примесями	70
2.1. Правило Вегарда и релаксация структуры твердого раствора	71
2.2. Средняя структура твердого раствора замещения	73
2.3. Локальные смещения атомов в структуре твердого раствора (экспериментальные данные)	75
2.4. Локальная структура твердых растворов замещения (теория)	80
2.5. Атомные смещения первого порядка в простых структурах	92
2.6. Отклонение от правила Вегарда (данные опыта)	95
2.7. Вторичные атомные смещения и отклонения длин связи от аддитивности (простая геометрическая модель)	97
2.8. Сравнение геометрической модели отклонений от правила Вегарда с опытом	102
2.9. Энергетические эффекты образования твердых растворов замещения	104
2.10. Энергетическая специфика гетеровалентных изоморфных замещений	114
2.11. Конфигурационная энтропия смещения. Критические условия распада изоморфной смеси	117
2.12. Колебательная энтропия. Компенсационный эффект	121
2.13. Критические условия смешивости. Определение границ взаимной растворимости компонентов	125
Глава III	
Равновесное распределение элементов в процессах кристаллизации	129
3.1. Основы термодинамической теории коэффициентов распределения	131
3.2. Корреляция между параметрами смещения в твердых растворах и расплавах	133
3.3. Парциальные молярные величины, коэффициенты активности компонентов	137
3.4. Коэффициенты распределения примесей при кристаллизации расплавов	138
3.4.1. <i>Приближение бесконечного разбавления</i>	138
3.4.2. <i>Зависимость коэффициента распределения от содержания примеси</i>	150

3.4.3. Влияние состава расплава и температуры кристаллизации на коэффициент распределения	151
3.4.4. Поведение элементов-примесей с высокой степенью ковалентности химической связи	155
3.4.5. Характерные особенности коэффициентов распределения гетеровалентных примесей	158
3.4.6. Структурный контроль распределения. Дисперсия распределения	160
3.5. Сокристаллизация из водного раствора	162
3.5.1. Термодинамика сокристаллизации	162
3.5.2. Модели твердых растворов замещения и анализ процессов сокристаллизации	164
3.5.3. Основы количественной трактовки процессов сокристаллизации	166
3.5.4. Кристаллизация почти идеальных твердых растворов из почти идеальных водных растворов	168
3.5.5. Растворы со слабым проявлением взаимодействия	170
3.5.6. Растворы с сильным проявлением взаимодействия. Комплексообразование. Модель сложного растворителя	178
3.5.7. Зависимость коэффициента сокристаллизации от состава твердой фазы	184
3.5.8. Зависимость коэффициента сокристаллизации от температуры	187
3.5.9. Некоторые применения коэффициентов сокристаллизации из водного раствора	189
3.6. Распределение примесных компонентов между сосуществующими кристаллическими фазами (фазовое соответствие)	190
3.6.1. Классификация диаграмм фазовых соответствий и коэффициенты распределения	191
3.6.2. Распад твердого раствора благодаря полиморфному превращению	192
3.6.3. Равновесие фаз с различными координационными числами	195
3.6.4. Распределение изоморфных компонентов между продуктами обменной реакции	199

Глава IV

Эффект улавливания микропримеси точечными дефектами кристалла и его геохимическое значение	206
4.1. Изоморфная примесь в реальном кристалле	206
4.2. Скачок коэффициента распределения в области микроконцентраций примеси	209
4.3. Концентрационная зависимость коэффициента распределения и отклонения от равновесия	211
4.4. Модель взаимодействия примеси с линейными и плоскими метастабильными дефектами	214
4.5. Взаимодействие примеси с точечными дефектами кристалла-хозяина	215
4.6. Влияние сопряженных изоморфных замещений (компенсаторов валентности)	218
4.7. Образование примесно-вакансионных ассоциатов	219
4.8. Оценка характеристик собственных дефектов кристалла	220
4.9. Взаимное влияние микропримесей на величину эффекта улавливания	223
4.10. Механизм увеличения коэффициента распределения изовалентных микропримесей в процессах кристаллизации	226
4.11. Геохимическое значение эффекта улавливания	236

Глава V

Твердые растворы как геотермометры, барометры и спидометры	245
5.1. Пределы изоморфных замещений и термобарометрия	245
5.2. Сфалеритовый космо- и геобарометр	253
5.3. Термобарометрия равновесий породообразующих минералов	263
5.4. Геотермометры, основанные на распределении примесных компонентов	269

5.5. Минеральные парагенезисы-оксидометры	270
5.6. Минеральные реакции-гидрометры (индикаторы флюидного давления)	273
5.7. Геологическая спидометрия	277
5.8. Индикаторы электрохимического потенциала и их возможная роль в геохимии твердого тела	289

Глава VI

Концентрирование микроэлементов дислокационными несовершенствами минеральных кристаллов	292
6.1. Анализ взаимодействия атомов примеси с дислокациями (общий случай)	292
6.2. Взаимодействие атомов примеси с дислокациями, сосредоточенными в границах блоков несовершенного кристалла	295
6.3. Концентрирование микропримеси зонами диффузии макрокомпонентов	307
6.4. Особенности геотермометрии при использовании реальных кристаллов: ограничения, налагаемые взаимодействием дефектов (на примере сфалерит-галенитового геотермометра)	313
6.4.1. Распределение кадмия между сфалеритом и галенитом; низкотемпературная аномалия	314
6.4.2. Распределение ртути между сфалеритом и галенитом; кажущееся фазовое соответствие	318
6.4.3. Концентрирование микропримеси марганца природными кристаллами галенита и связь с геотермометрией	323

Глава VII

Термодинамические состояния реальных минеральных систем и особенности их описания	327
7.1. Введение	327
7.2. Вынужденные равновесия в минеральных системах	328
7.3. Особенности термодинамического анализа вынужденных равновесий	339

Глава VIII

Вынужденные равновесия при структурных превращениях и упорядочении в минералах	347
8.1. Полиморфные и политипные превращения	347
8.1.1. Причины устойчивости полиморфных модификаций вне областей стабильности чистых бездефектных фаз	347
8.1.2. Теория полиморфного перехода в твердых растворах с образованием когерентных фаз	366
8.1.3. Устойчивость политипов, микродвойниковых и доменных структур	373
8.1.4. Численное моделирование вынужденных равновесий в сульфидах цинка и ртути	380
8.2. Вынужденные равновесия при межпозиционном упорядочении в кристаллах в процессе их роста и при твердофазовых превращениях (на примере щелочного полевого шпата)	388
8.2.1. Структурное состояние калиевого полевого шпата, полученного в гидротермальных условиях	388
8.2.2. Возможность возникновения состояний ВР в процессе роста кристаллов КПШ	392
8.2.3. Структурные особенности природных кристаллов щелочных полевых шпатов с точки зрения реализации ВР при твердофазовых превращениях	393
8.2.4. Численное моделирование вынужденных равновесий в калиевом полево шпате	397

Глава IX

Вынужденные равновесия в дисперсных и псевдоморфных системах	402
9.1. Свободная поверхность в роли вынуждающего фактора: изоморфный размерный эффект	402
9.1.1. Вопросы термодинамики поверхностных явлений	402
9.1.2. Изоморфная смесимость в системах малых кристаллических	402

частиц в концепции вынужденных равновесий (теория изоморфного размерного эффекта)	408
9.1.3. Расчет диаграмм изоморфной смесимости в системах малых кристаллов	414
9.1.4. Экспериментальное изучение влияния размера кристаллитов на изоморфную смесимость в системе FeS_2-CoS_2	419
9.2. Вынужденные равновесия и псевдоморфизм	432
9.2.1. Проявления псевдоморфизма в минеральных системах	432
9.2.2. Теория псевдоморфных систем	436
9.2.3. Устойчивость дисперсных минеральных частиц, в том числе легкоокисляемых самородных металлов	452
9.2.4. Значение псевдоморфизма для геохимии	466
Заключение	472
Список литературы	474

Научное издание

В.С.Урусов

В.Л.Таусон

В.В.Акимов

ГЕОХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Художник О.В.Кураченко

Подписано к печати 02.06.97

Формат 60x90 1/16. Бумага офсетная № 1, 90 г/м²

Гарнитура Таймс. Печать офсетная

Усл. печ. л. 31,4. Уч.-изд. л. 33,2

Тираж 600 экз.

Тип. зак. №251С, Москва

Издательство ГЕОС

Изд. лицензия Л.Р. № 050112 от 09.03.95

125315, 1-й Амбулаторный пр., 7/3-114.

Тел.: (095) 230-80-92

Факс: (095) 231-04-43