

# Лекция 13

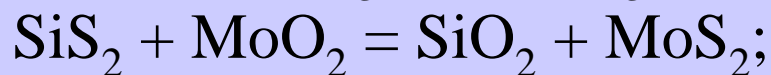
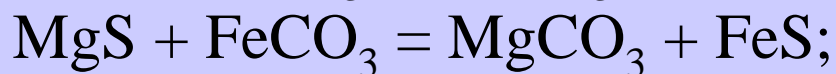
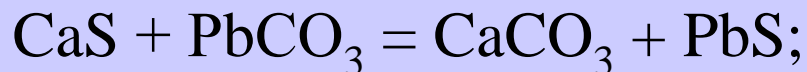
## Изоморфизм - 3

### Содержание:

- Индекс самородности
- Минералы – хроноксены
- Локальная структура твердых растворов замещения
- Кристаллохимия реальных кристаллов

## Индекс самородности

Наиболее характерным проявлением принципа ЖМКО в химии Земли является чрезвычайно определенное разделение элементов на две группы по отношению к кислороду, с одной стороны, и к сере, с другой стороны. Объяснение, данное многими исследователями этому процессу разделения элементов по кислородным и сульфидным соединениям заключается в существенном смещении равновесия обменных реакций типа:



$$\Delta H = -32 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H = -22 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H = -101 \text{ ккал/моль}.$$

## Индекс самородности

Эти реакции смещаются по правилу максимальной полярности, т.е. образуется

**наиболее ионное соединение - кислородное**

**соединение литофильного элемента и**

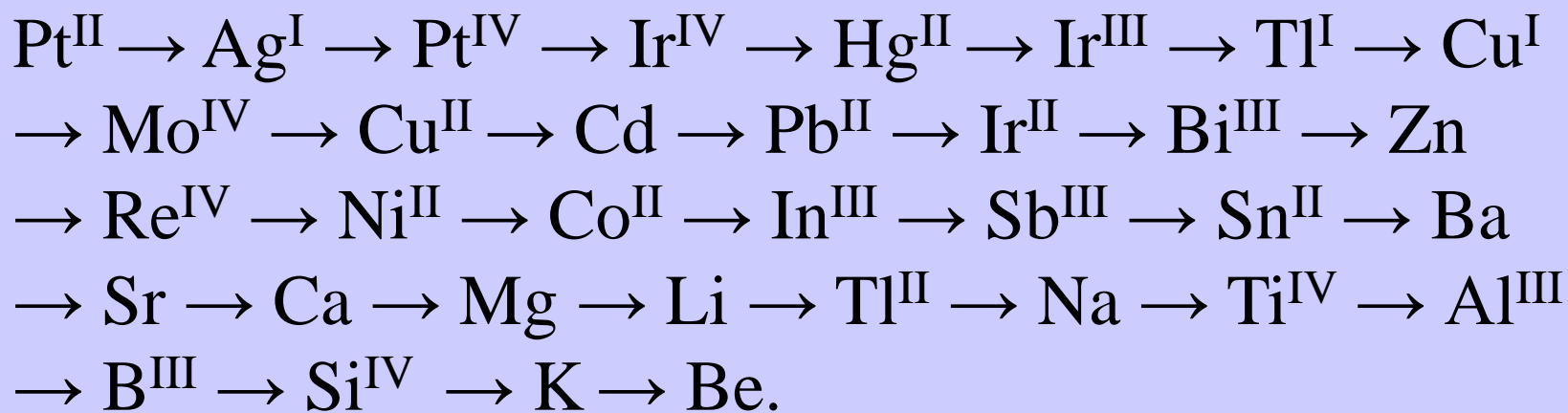
**наиболее ковалентное соединение - сульфид**

**халькофильного элемента.**

Как видно, исходные реагенты практически отсутствуют в учебниках по Земной минералогии, тогда как продукты обменных реакций — широко распространенные минералы.

## Индекс самородности

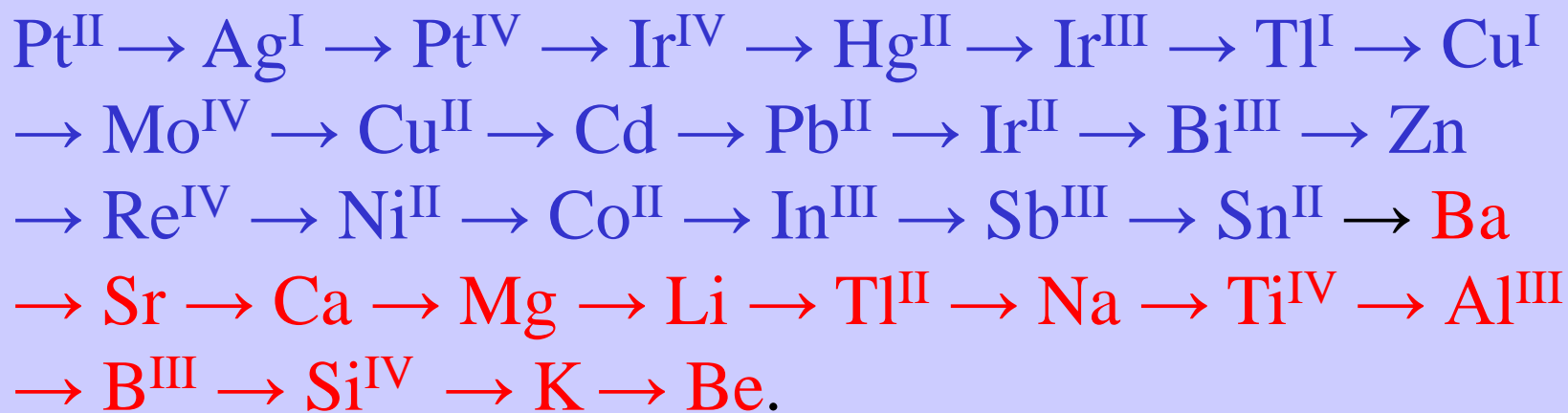
Работы Маракушева, Безмена, Щербины, Урусова позволили построить сводный ряд понижения сродства к сере и увеличению сродства к кислороду:



В этом ряду сульфид каждого металла устойчив в ассоциации с оксидами всех последующих металлов (например,  $\text{CuS} + \text{PbO}$ ,  $\text{SnS} + \text{MgO}$ ).

## Индекс самородности

Работы Маракушева, Безмена, Щербины, Урусова позволили построить сводный ряд понижения сродства к сере и увеличению сродства к кислороду:



Металлы начала ряда (до двухвалентного олова включительно) встречаются в природе обычно в виде халькогенидов, а **начиная с бария - исключительно в кислородных соединениях** (кажущееся исключение - ольдгамит  $\text{CaS}$  не встречается в земных условиях и найден только в метеоритах).

## Индекс самородности

Заметим, что чем больше поля термодинамической устойчивости сульфидов и оксидов металлов, тем, очевидно, труднее получить или встретить их в природе в самородном состоянии. Как показали Маракушев и Безмен в 1972 г., размеры полей устойчивости металлов находятся в обратной зависимости от величин произведений химических потенциалов серы и кислорода, отвечающих их равновесиям при данной температуре с оксидами и сульфидами, например, для платины, при 298° К  $(\mu_{\text{O}_2} \cdot \mu_{\text{S}_2})_{\text{Pt}} = 739$ . Эта величина для самородной платины принимается в качестве эталона за некоторую условную единицу «самородности».

## Индекс самородности

Тогда *показатель самородности*  $N$  некоторого металла  $M$  будет определяться следующим соотношением:

$$N_M = \frac{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_{Pt}}{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_M} = \frac{739}{(\mu_{O2} \cdot \mu_{S2})_M}$$

По данной формуле можно построить так называемые *ряды самородности*. Например, для четырехвалентных металлов он выглядит следующим образом: Pt (1,00) → Ir (0,47) → Os (0,35) → Ru (0,32) → Re (0,16) → Sn (0,10) → W (0,09) → Mo (0,06) → Si (0,05) → Ti (0,05).

## Индекс самородности

Тогда *показатель самородности*  $N$  некоторого металла  $M$  будет определяться следующим соотношением:

$$N_M = \frac{(\mu_{O_2} \cdot \mu_{S_2})_{Pt}}{(\mu_{O_2} \cdot \mu_{S_2})_M} = \frac{739}{(\mu_{O_2} \cdot \mu_{S_2})_M}$$

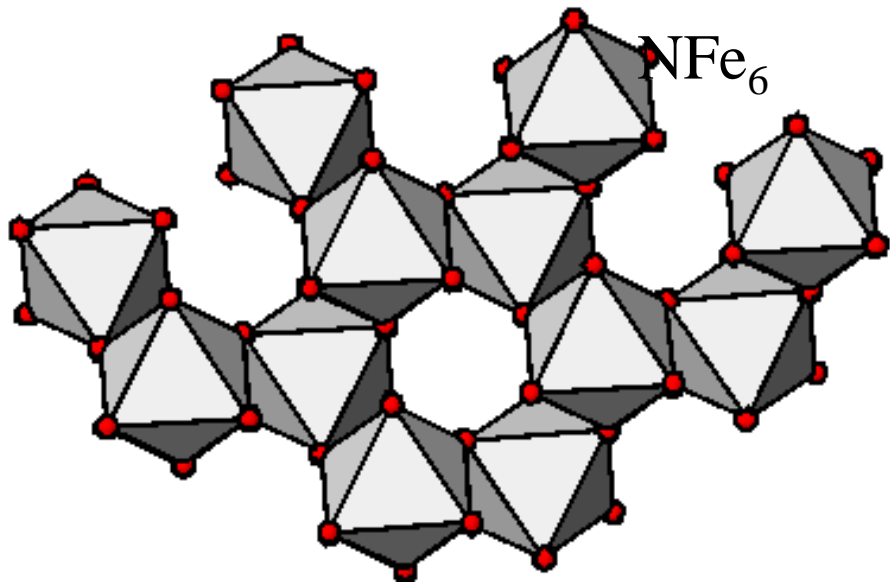
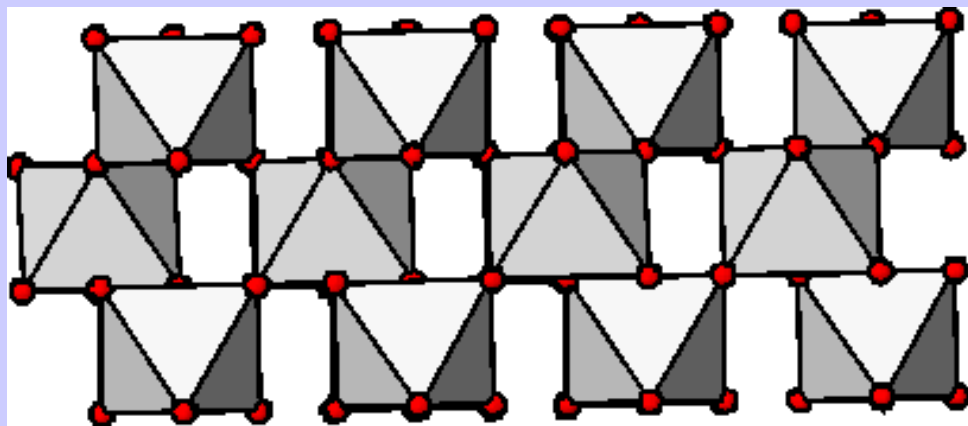
Давно подмечено, что для нахождения металлов в самородном состоянии их  $N$  должен быть не ниже, чем 0,1.

И действительно самородные  $Ag^I$  ( $N=3,79$ ),  $Pt^{IV}$  ( $N=1,00$ ),  $Hg^{II}$  ( $N=0,61$ ),  $Ir^{IV}$  ( $N=0,47$ ),  $Os^{IV}$  ( $N=0,35$ ),  $Cu^{II}$  ( $N=0,28$ ),  $Bi^{III}$  ( $N=0,23$ ) достаточно обычны, а  $W$ ,  $Mo$ ,  $Ti$  или  $Si$  ( $N < 0,1$ ) в самородном состоянии неизвестны



- В природных условиях отсутствуют многие полученные в лаборатории валентности элементов: например,  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{6+}$ ,  $Mn^{7+}$ ,  $Mo^{2+}$ ,  $Mo^{3+}$ ,  $Mo^{5+}$  и др.
- Иногда в ходе природных реакций подобные соединения все-таки могут образоваться.
- Тем не менее, в силу своей неустойчивости на Земной поверхности они будут недолговечны.
- Такие минералы Ферсман предложил назвать ***хроноксенами*** (враждебными времени). Современные хроноксены – это многие минералы, образующиеся при вулканических извержениях, например, **сидеразот**  $Fe_3N$ .

Современные хроноксены – это многие минералы, образующиеся при вулканических извержениях, например, **сидеразот**  $\text{Fe}_3\text{N}$ .



The iron - nitrogen system. The crystal structures of epsilon-phase iron nitrides

Jack K.H.

Acta Cryst. (1952), V.5, 404-411

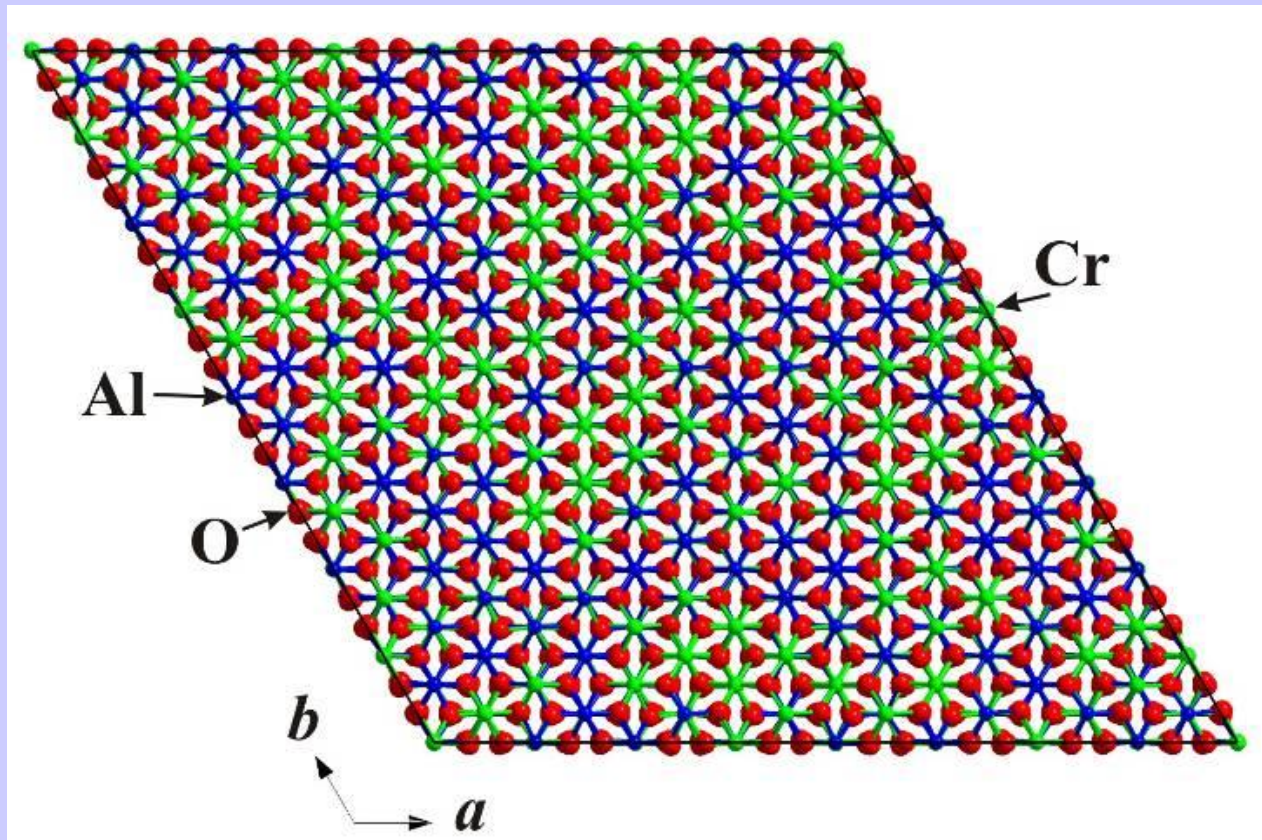
# Почему число известных минеральных видов столь невелико?



## ОТВЕТ:

- 1) Специфика термодинамической и химической обстановки на поверхности Земли;
- 2) групповое поведение ряда элементов - кристаллохимических соседей;
- 3) маскировка и изоморфное рассеяние редких элементов накладываются на общую распространенность атомов в Земной коре.
- 4) В сочетании с принципом ЖМКО это дает **ошеломляющий эффект** существенной ограниченности числа минеральных видов по сравнению с многообразием соединений технологической химии.

# Локальная структура твердых растворов замещения



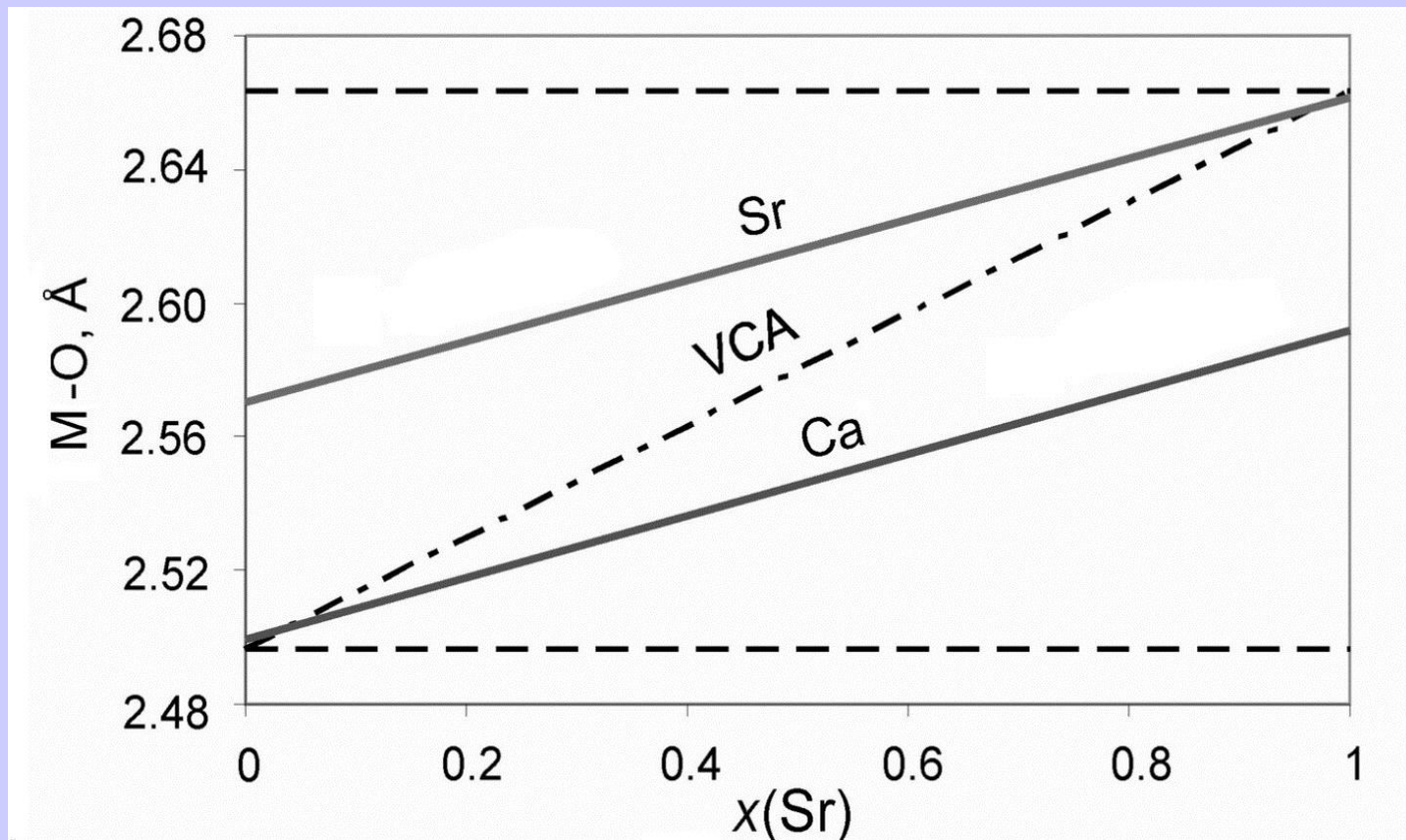
# Локальная структура твердых растворов

Ясно, что с помощью дифракционных методов исследователь получает экспериментальные данные о так называемой *средней* (или усредненной) структуре кристалла твердого раствора, в общих позициях которого размещаются атомы элементов разного размера, заряда, электронного строения и т.п. В средней структуре в роли результатов структурного анализа выступают усредненные позиции атомов, средние межатомные расстояния, средние периоды решетки и т.д.

# Локальная структура твердых растворов

Реальные расстояния, углы связей, объемы и др. находятся между двумя крайними идеализированными представлениями о структуре кристалла: так называемым *виртуальным кристаллом* (Virtual Crystal Approximation = VCA), в котором все структурные параметры усреднены в соответствии с составом, и так называемой моделью «**чередования связей**», в которой все атомы, находящиеся в общей позиции, сохраняют свои «стандартные» (неизменные) размеры, объемы и др.

# Локальная структура твердых растворов



Модель виртуального кристалла VCA (штрих-пунктир), модель чередования связей (горизонтальные пунктирные линии) и реальные зависимости длин Ca-O и Sr-O связей в одной смешанной по составу позиции (на примере изоморфного замещения в апатите).

# Локальная структура твердых растворов

Различие этих представлений, которые в «средней» (экспериментальной) структуре неотличимы друг от друга и с одинаковым успехом могут использоваться для описания эксперимента, отражается *степенью релаксации* реальной структуры  $\lambda$

$$\lambda^Q = 1 - \frac{\overline{Q_{mv.p-p}} - Q}{Q_{аддит} - Q}$$

где  $\lambda^Q$  – параметр релаксации некоторого структурного параметра  $Q$  (позиции атома, межатомного расстояния, атомного объема и др.) ...  $\lambda^Q = 0$  при отсутствии релаксации (модель виртуального кристалла),  $\lambda^Q = 1$  при полной релаксации (модель чередования связей),  $0 \leq \lambda^Q \leq 1.0$  для реального кристалла.



# Локальная структура твердых растворов

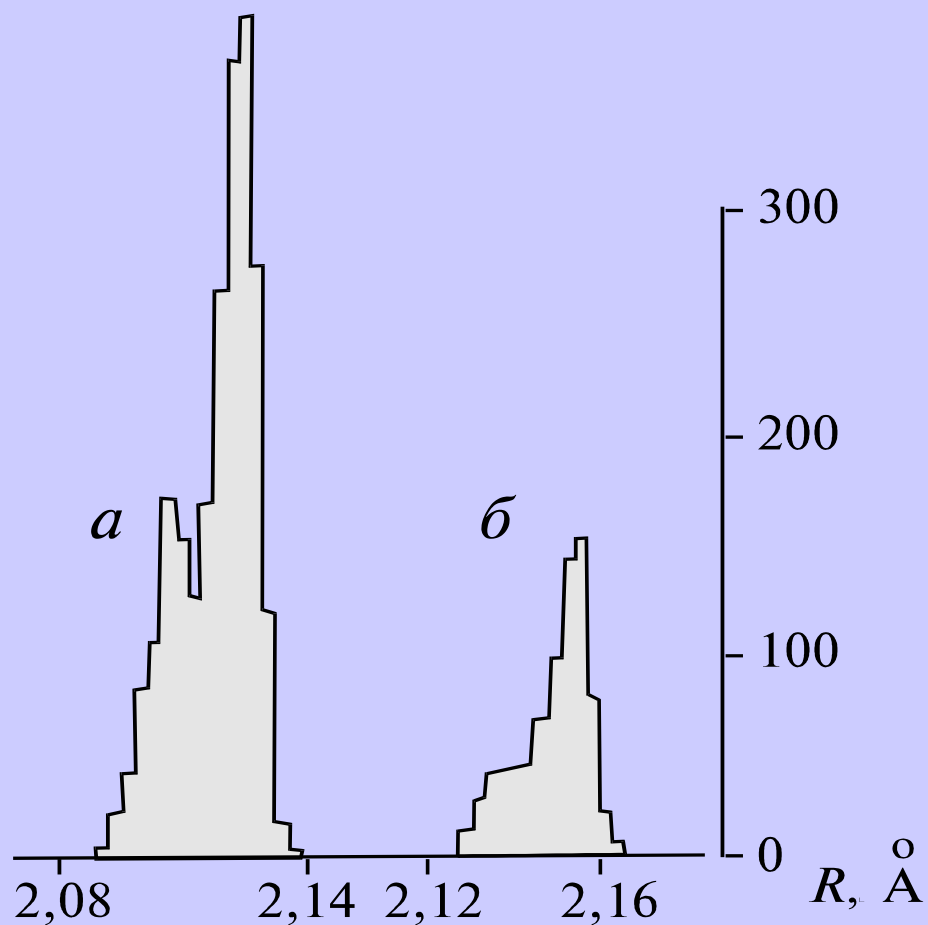
Экспериментальные сведения о реальной локальной структуре твердого раствора могут быть получены с помощью современных электронно-микроскопических и спектроскопических методов, например, с помощью оптической спектроскопии, эффекта Мессбауэра или методов EXAFS, XANES и др.

Между тем число экспериментальных работ по изучению локальной структуры твердых растворов минералов остается весьма ограниченным.

# Локальная структура твердых растворов

В связи с этим теоретический анализ локальной структуры твердых растворов минералов и неорганических материалов представляет несомненный интерес как сам по себе, так и как инструмент для построения реалистичных моделей и последующей расшифровки данных микроскопических и спектроскопических методов. Теоретические анализы локальной структуры твердых растворов могут основываться на феноменологических моделях, атомистических расчетах, либо расчетах *ab-initio*.

# Локальная структура твердых растворов



Результаты ДЛС - моделирования расстояний Mg-O (*a*) и Fe-O (*б*) в твердом растворе  $\text{Mg}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}$ .

# Локальная структура твердых растворов

Доллас (Dollase, 1980) ввел понятие «податливости» катионной 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.

# Локальная структура твердых растворов

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%.

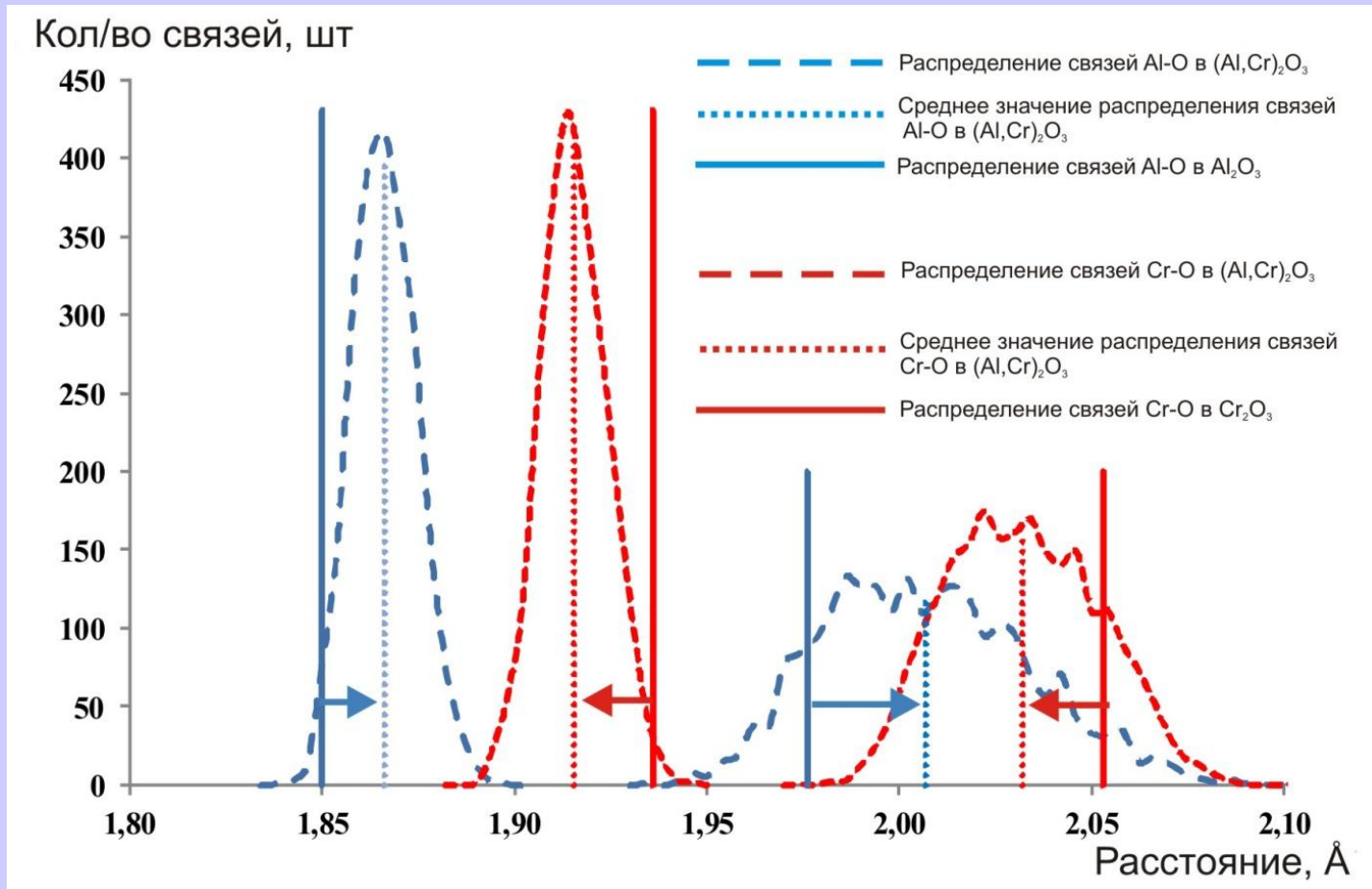
# Локальная структура твердых растворов

Нетрудно понять, сравнивая определение податливости позиции  $C_s$  с параметром релаксации  $\lambda$  что между ними существует простое соотношение

$$c_s = 1 - \lambda$$

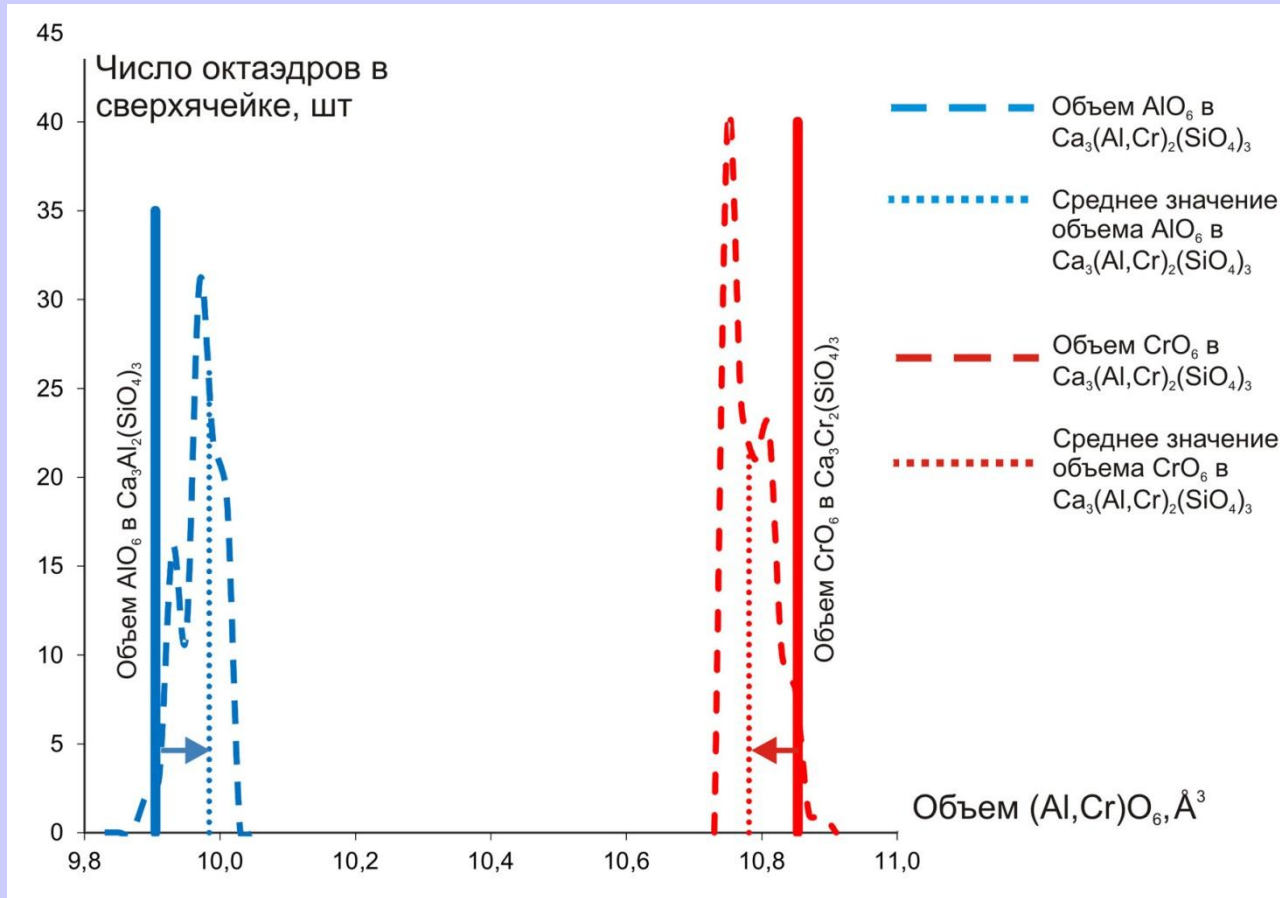
Другими словами, чем больше податливость позиции, тем меньше релаксация связей вокруг примесного атома, находящегося в ней, т. е. тем ближе они остаются по величине к своим расстояниям в чистом кристалле примесного компонента. Доллас сделал вывод, что параметр податливости позиции  $c_s$  находится в обратной зависимости от координационного числа ближайших к примеси соседей, поскольку именно они испытывают наибольшее смещение.

# Локальная структура твердых растворов



Частотное распределение связей типа M-O ( $M=Al,Cr$ ) в твердом растворе  $(Al_{1.0},Cr_{1.0})O_3$ . Средние положения пиков Al-O и Cr-O в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие расстояния в исходных оксидах — сплошными линиями.

# Локальная структура твердых растворов

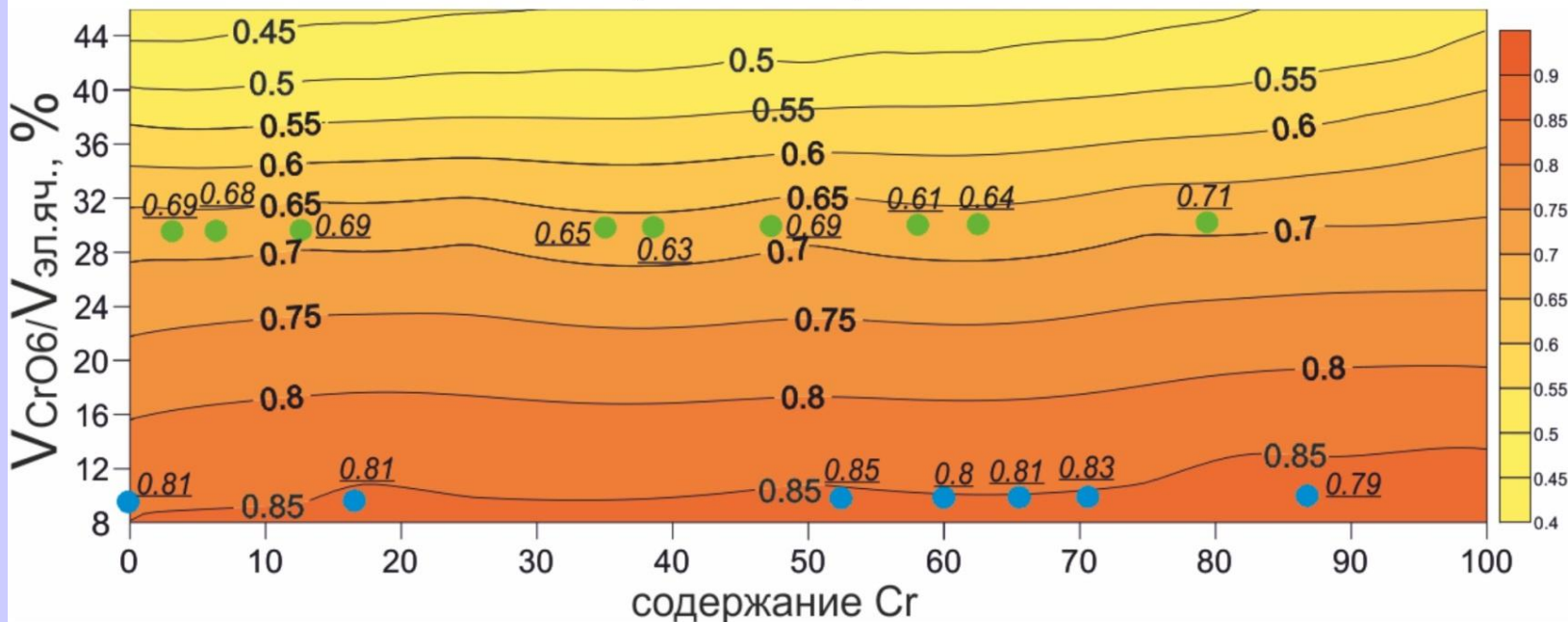


Частотное распределение объемов октаэдров  $\text{MO}_6$  ( $\text{M}=\text{Al,Cr}$ ) в твердом растворе гроссуляр-уваровит. Средние положения объемов  $\text{AlO}_6$  и  $\text{CrO}_6$  в твердом растворе показаны вертикальными пунктирными линиями, а соответствующие значения в беспримесных гранатах - сплошными линиями.



Анализ результатов расчетов, проведенных в работах Еремина, Урусова, Талиса, Громаловой и др. позволил выявить основные факторы, определяющие значение параметра релаксации (на примере значения  $\lambda^R$  октаэдра  $\text{CrO}_6$ ). Рассчитанные значения параметра релаксации  $\lambda$  в изученных системах твердых растворов приведены на рисунке.

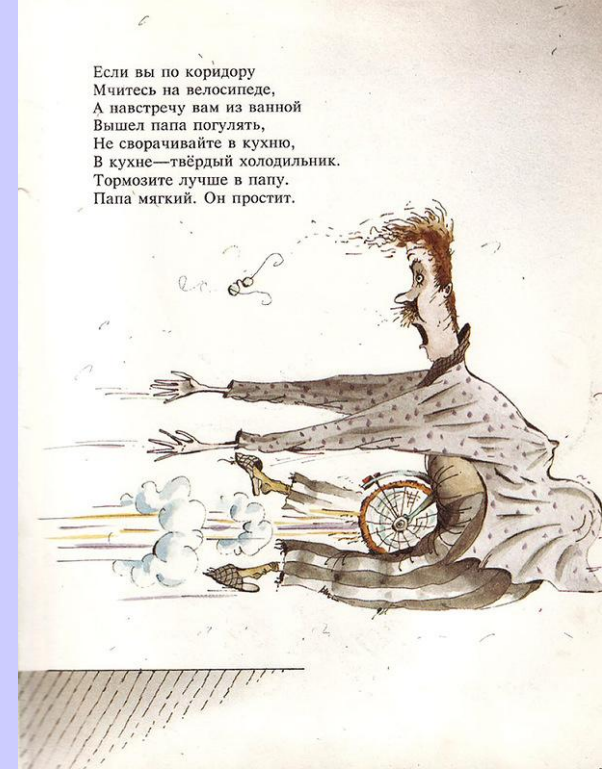
График зависимости параметра релаксации  $\lambda$  октаэдра  $\text{CrO}_6$  от содержания Cr в твердом растворе и от соотношения объема  $\text{CrO}_6$  – октаэдра к объему элементарной ячейки.



Рассчитанные из экспериментальных данных значения  $\lambda$  показаны на графике зелеными [Halenius U. et al. (2010)] и голубыми [Langer K. et al. (2004)] кружками.

Система	$\lambda^R$
$\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит [(атомистическое моделирование)]	0,86
$\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит (спектроскопические данные)	0,82
$\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ гроссуляр-уваровит (спектроскопические данные)	0,77
$\text{Mg}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ <b>пироп-кноррингит</b> (спектроскопические данные)	0,77
$\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ шпинель-магнезиохромит (атомистическое моделирование)	0,67
$\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ шпинель-магнезиохромит (спектроскопические данные)	0,69
$\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ <b>ганит-цинкохромит</b> (спектроскопические данные)	0,60
$\text{Be}(\text{Al}_{0.67}\text{Cr}_{0.33})^{\text{M1}}(\text{Al}_{0.33}\text{Cr}_{0.67})^{\text{M2}}\text{O}_4$ хризоберилл- <b>мариинскит</b> (атомистическое моделирование)	0,67
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (атомистическое моделирование)	0,45
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,46
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,60
$(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ корунд-эсколаит (спектроскопические данные)	0,47

Определяющим фактором для значения  $\lambda(\text{CrO}_6)$  является отношение *объема изоморфной позиции ко всей элементарной ячейке* — чем она меньше (больше неизменяемая **общая структурная единица**), тем больше параметр релаксации.



Между тем, содержание Cr в твердом растворе слабо влияет на параметр релаксации и в первом приближении можно считать, что расстояния Cr-O меняются линейно с составом. Отметим, что для  $\text{Ca}_3(\text{Al,Cr})_2[\text{SiO}_4]_3$ ,  $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$  и  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$  результаты определения  $\lambda$  различными методами превосходно согласуются между собой.

Оценка абсолютных смещений атомов из стартовых позиций, происходящих в процессе искажения кристаллической структуры твердого раствора, является достаточно сложной и неопределенной задачей. Это связано с тем, что при этом меняются не только атомные координаты, но и сами параметры элементарной сверхячейки, и формально выбранная точка начала координат не дает полной информации о величине смещений атомов из их начальных положений.

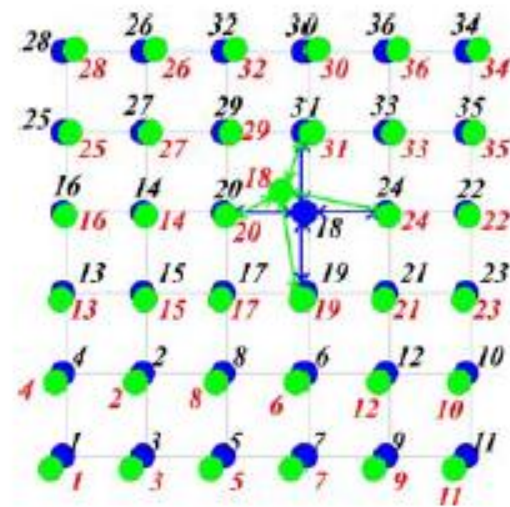
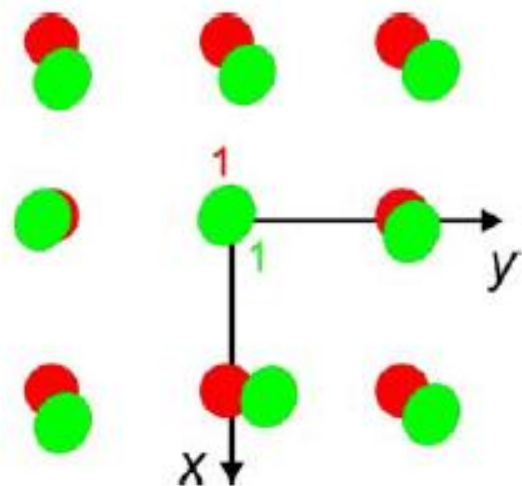


Рис 1 а) – выбор начала координат для каждого атома; б) нахождение наиболее подвижных атомов (зеленые атомы – конечная конфигурация).

Сдвигаемость  $i$ -атома  $\omega_i$  определяется как усредненная по всем парам  $i-j$  среднеквадратичная разность их начального и конечного расстояний:

$$\omega_i = \sum_{j=i+1,n} (R_{ij} - R'_{ij})^2 / n. \quad (2-7)$$

Здесь  $n$  – число частиц в ячейке (либо в сфере заданного радиуса, меньшего по величине, чем расстояние от центра сверхячейки до ее границы), внутри которой анализируются атомные смещения,  $R_{ij}$  и  $R'_{ij}$  начальное и конечное расстояние от атома  $i$  до атома  $j$ , соответственно. Требование, чтобы сфера, помещенная в центр сверхячейки, не выходила за ее границы, вводится для того, чтобы некоторые расстояния не считались дважды и не искажали величину  $\omega_i$  (см. рис 2-16).

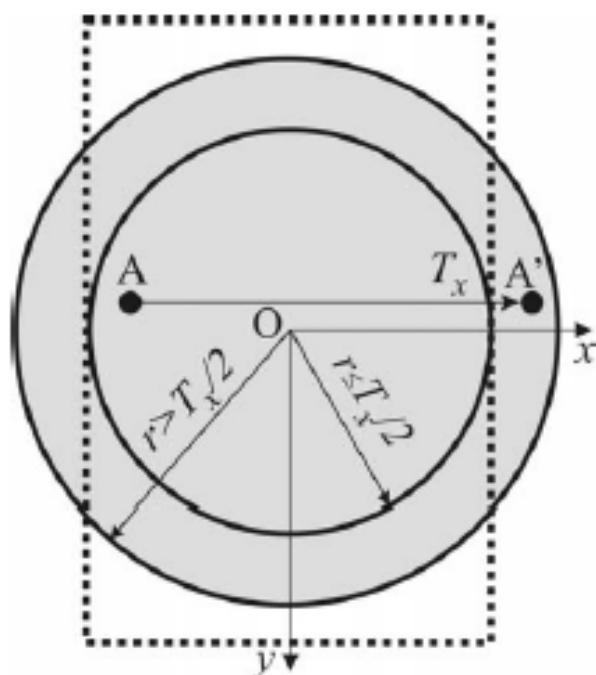
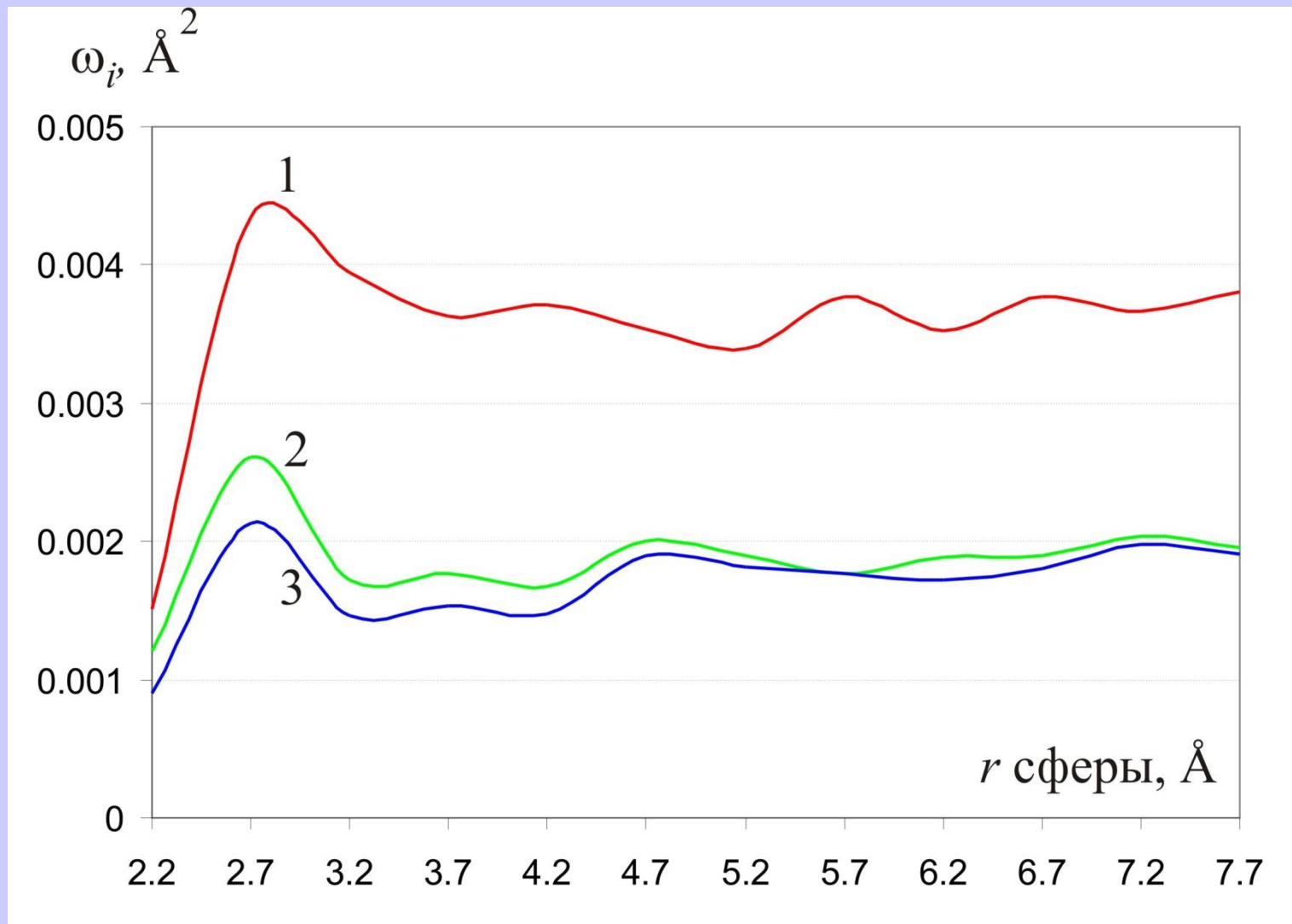


Рис. 2-16. Выбор сферы для расчета по программе Relax. В случае радиуса сферы  $r < T_x/2$  ( $T_x$  – минимальный трансляционный вектор в случае прямоугольной системы координат) расстояние AO будет рассчитано один раз, в случае  $r > T_x/2$  – два раза.



Зависимость сдвигаемостей атомов в системе корунд – эсколаит от радиуса выбираемой для анализа сферы. Изменение значений  $w$  для атомов кислорода показано линией «1», хрома – «2», алюминия – «3»

# Кристаллохимия реальных кристаллов



# Терминология

- 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.
- **Идеальный и реальный кристаллы - важнейшие понятия геохимии твердого тела**



## Терминология

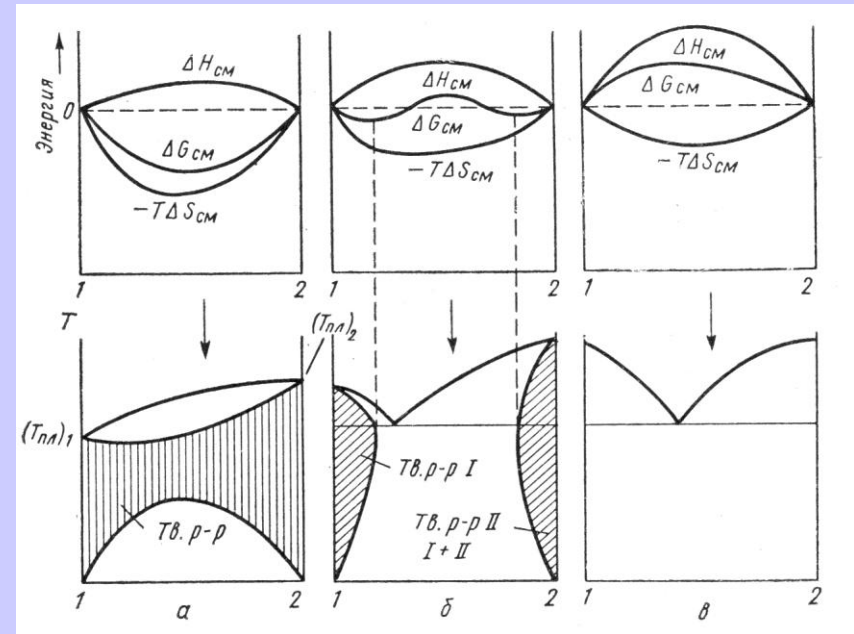
- **Идеальный кристалл** характеризуется регулярным строго периодическим расположением атомов или ионов в кристаллической структуре. Любое отклонение от идеальности можно рассматривать как дефект кристалла.
- **Идеальный кристалл** в строгом смысле - это структурно-совершенный кристалл, термодинамические 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.

# Терминология

- В свою очередь, понятие о реальном (структурно-несовершенном) кристалле является принципиальным для геохимии твердого тела, поскольку идеальных кристаллов в природе не существует.
- Совокупность дефектов и несовершенств, свойственная данному кристаллическому индивиду, определяет его реальную структуру. Это 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)

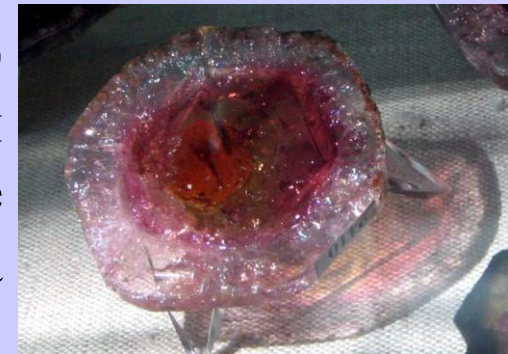
# Термодинамические состояния реальных минеральных систем

- Исследования различных минеральных ассоциаций указывают на существование **ограничений на применение равновесной термодинамики** к анализу природных систем

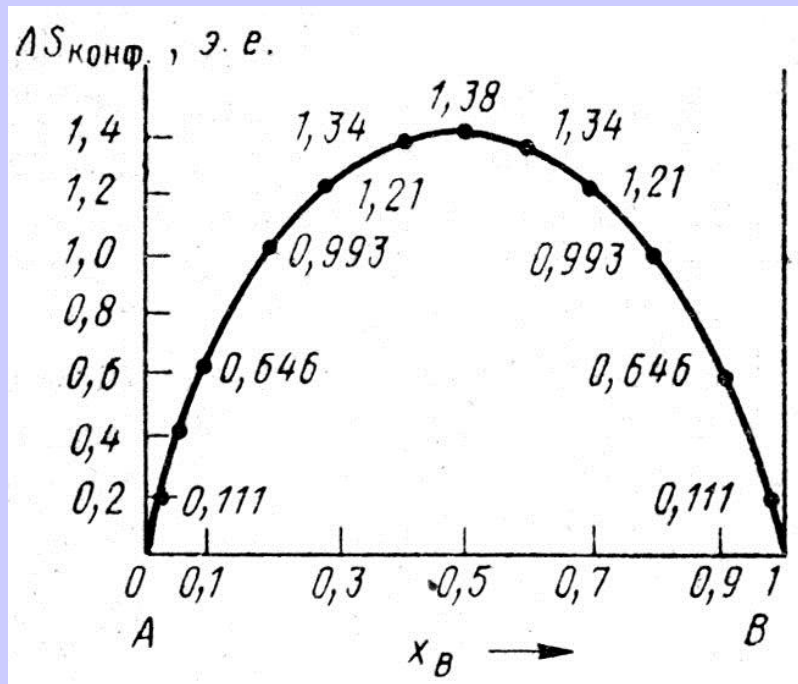


- Понятие истинного (или полного) термодинамического равновесия является для природных систем, по-видимому, такой же абстракцией, как и понятие идеального кристалла

- Понятие истинного (или полного) термодинамического равновесия является для природных систем, по-видимому, такой же абстракцией, как и понятие идеального кристалла  
→ **Вынужденное равновесие** (см зональность)



# Эффект улавливания микропримеси



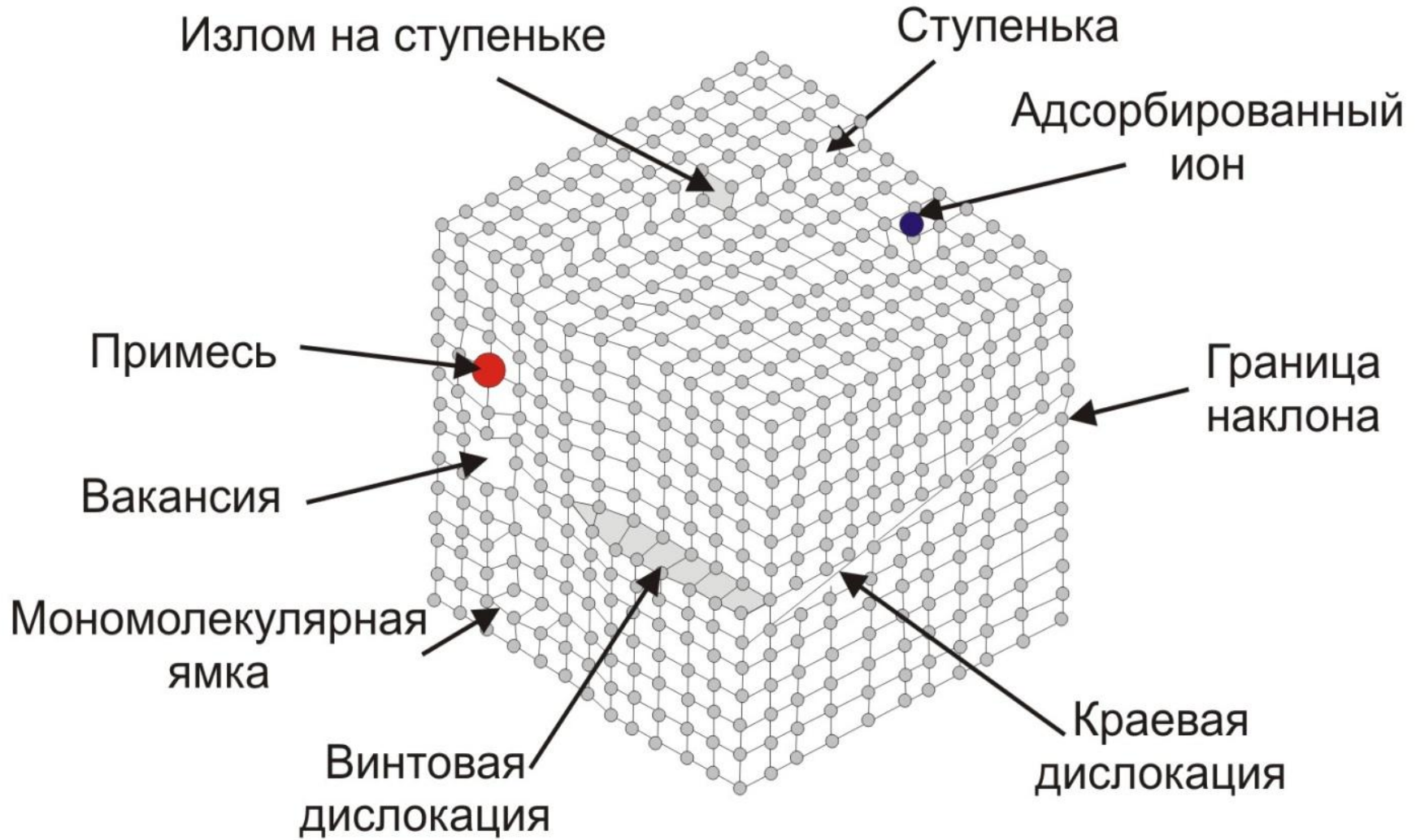
Напомним что энтропия смешения двухкомпонентного идеального (или регулярного) раствора имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума при равенстве концентраций компонентов.

- При  $x_1 \rightarrow 0$  и  $x_2 \rightarrow 0$  ход кривой становится очень крутым и ее производная в этих областях максимальна. Это означает, что энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси.
- Отсюда понятна принципиальная трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б. Ф. Ормонта, «природа боится чистоты».

## Эффект улавливания микропримеси точечными дефектами кристалла и его геохимическое значение

- Напомним, что впервые еще В. И. Вернадский в статье «Парагенезис химических элементов в земной коре» (1910) выдвинул представление о «всюдности» распространения химических элементов, о «микrokосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микrokосмосе, отражается общий состав космоса».
- Помимо энтропийного фактора в случае микроскопических концентраций примеси важную роль также играет и несовершенство реального кристалла: «собственные дефекты» кристалла тоже способствуют захвату микропримеси.

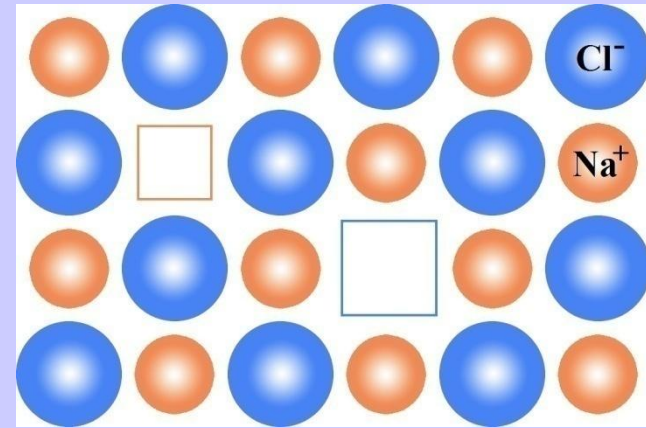
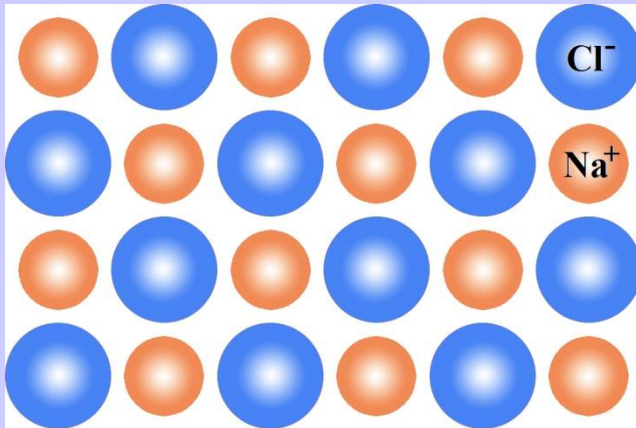
# Структурные несовершенства реальных кристаллов



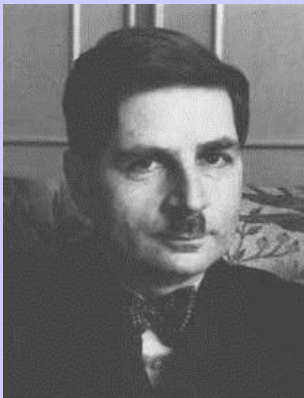
# Структурные несовершенства реальных кристаллов

- Дефекты удобнее всего классифицировать по числу измерений, в которых они имеют макроскопические размеры .
- 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)

# Дефекты Шоттки



Дефект Шоттки – совокупность электронейтральных вакансий



Дефект Шоттки – совокупность  
электронейтральных вакансий

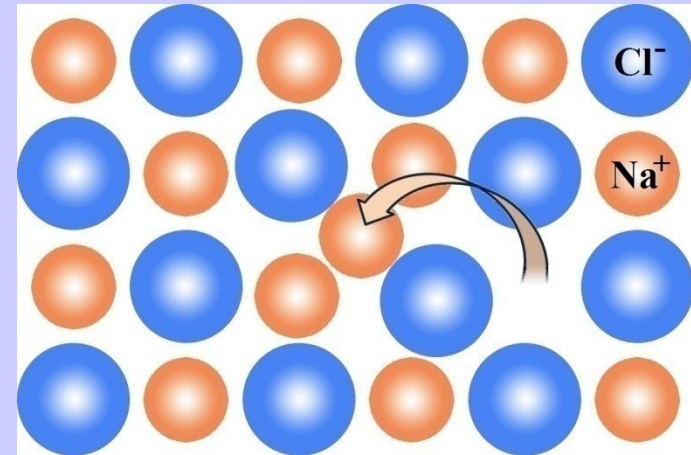
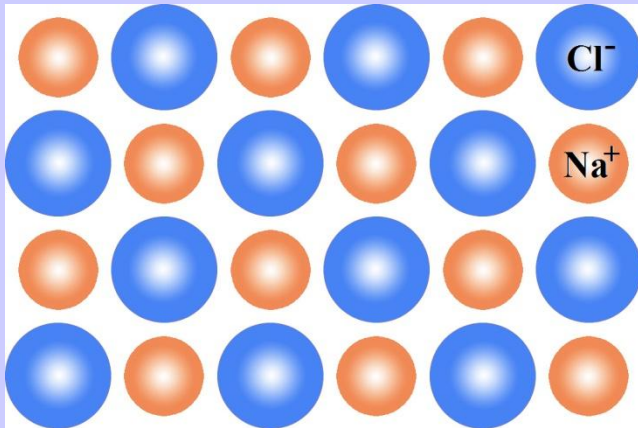
В 1935 разработал новые представления о  
механизме образования вакансий атомов в  
кристаллах.

Вальтер Шоттки  
Немецкий физик  
1886-1976

Энергия дефекта Шоттки – есть сумма энергий  
всех вакансий + энергия удаляемой формулы



# Дефекты Френкеля



Дефект Френкеля – совокупность вакансии и интерстиции одного иона



Яков Ильич  
Френкель  
1894-1952

В 1926 году вышла работа Я. И. Френкеля, в которой им была развита теория движения атомов и ионов в кристаллах и введено представление о новом типе дефектов кристаллической решётки, за которыми в литературе закрепилось наименование «дефектов по Френкелю»

Энергия пары Френкеля – есть сумма энергий вакансии и интерстиции, нормированная на 1 дефект

# Структурные несовершенства реальных кристаллов

- **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, вакансии + 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).
- Точечные дефекты (особенно примесные) - единственный тип несовершенств реального кристалла, широко учитываемый в геохимии твердого тела, причем (и это важно) - на достаточно строгих основаниях

## Задача (будут в интерактиве) – расчет точечных дефектов

Дано: -414 эв структурная энергия элементарной ячейки  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
-384 эв структурная энергия элементарной ячейки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

гематит			корунд		
вакансия Fe	эв	27	вакансия Al	эв	31
вакансия O	эв	10	вакансия O	эв	11
Fe междоузлья	эв	-16	Al междоузлья	эв	-18
O междоузлья	эв	-1	O междоузлья	эв	-2

Определить, какой из механизмов дефектообразования (Ш, КФ, АФ) будет самым выгодным

- 1) Для корунда
- 2) Для гематита

# Структурные несовершенства реальных кристаллов

- **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
- **Краевая дислокация** представляет собой край недостроенной атомной плоскости, обрывающейся внутри кристалла
- 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.

# Структурные несовершенства реальных кристаллов

- **Плоские (двумерные) дефекты** - это границы кристаллических зерен и двойников, субграницы зерен и блоков мозаичных кристаллов, межфазовые границы, дефекты упаковки, а также сама поверхность кристалла.

- **Поверхность** представляет собой двумерный структурный дефект, что объясняется свойствами атомов в поверхностном слое, существенно отличными от свойств атомов, расположенных в объеме кристалла.

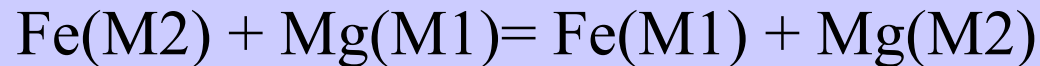
- **Объемные (трехмерные)** нарушения структуры - четвертый тип дефектов кристаллической решетки - включает в себя макроскопические ассоциации точечных дефектов (поры, кристаллические и жидкие включения, ламелли распада в двухфазных кристаллах и т.д.).

# *Реальные кристаллы как геоспидометры*

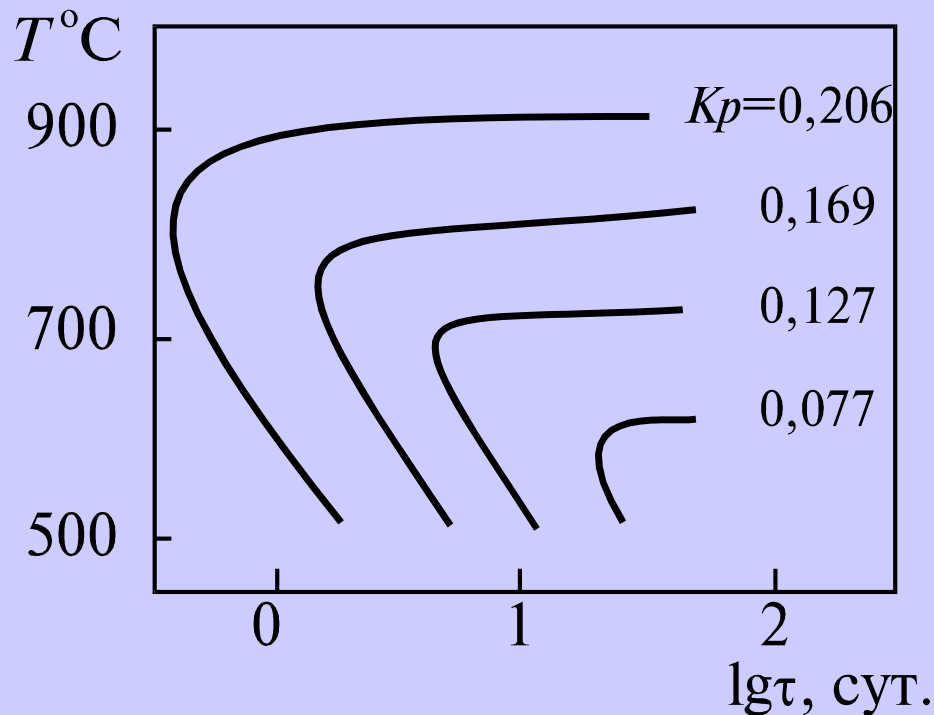


Определение скоростей геологических процессов (геоспидо - или тахометрия) требует знания кинетических характеристик таких превращений кристаллического вещества, как порядок - беспорядок, полиморфные переходы, распад твердых растворов и т.п.

Пироксены.



Ее итогом является  $TTT$  - диаграмма (диаграмма время - температура - превращение, time - temperature- transition) для ортопироксена промежуточного состава, показанного на рис.



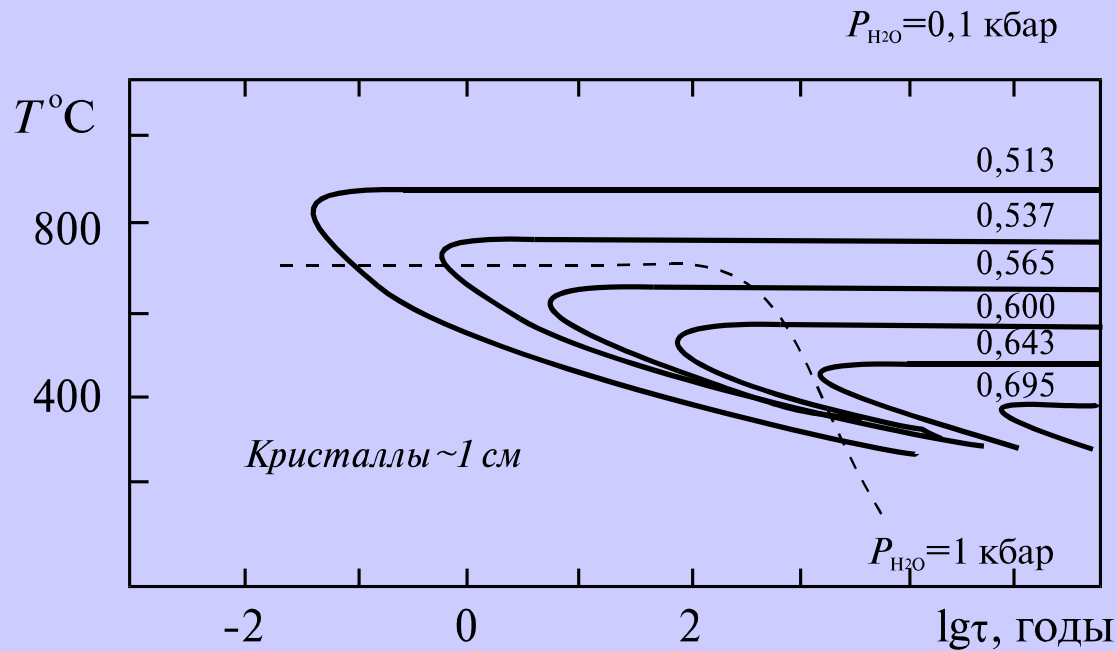
$TTT$  диаграмма  
внутрикристаллического  
упорядочения Mg и Fe в  
структуре ортопироксена  
состава Fs50

Отдельные кривые на этой диаграмме представляют положение одинаковых степеней превращения

в координатах время - температура

$$K_D = \frac{\text{Fe}(M1) \text{Mg}(M2)}{\text{Fe}(M2) \text{Mg}(M1)}$$

Для геологической спидометрии может представлять интерес и изучение масштаба микроструктур распада твердого раствора в полевых шпатах, поскольку укрупнение ширины ламелей является функцией температуры



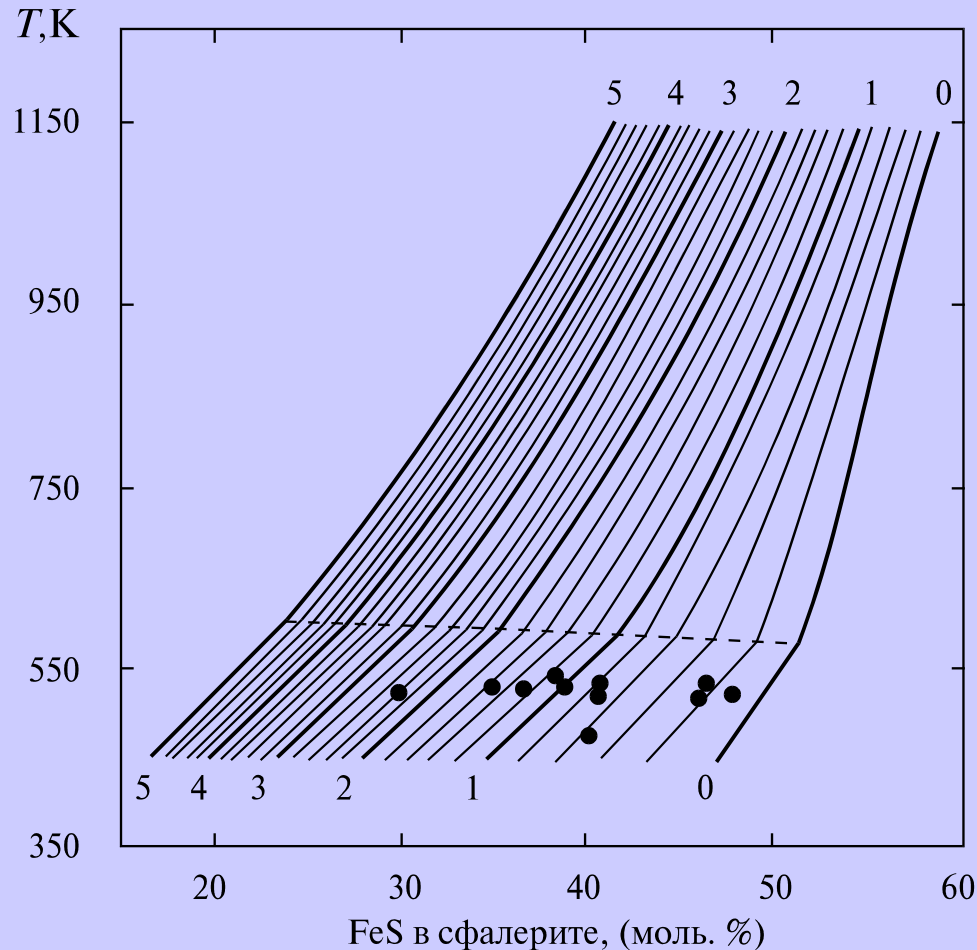
*TTT* диаграмма упорядочения санидинов состава  $x_{\text{Or}} = 0,7$



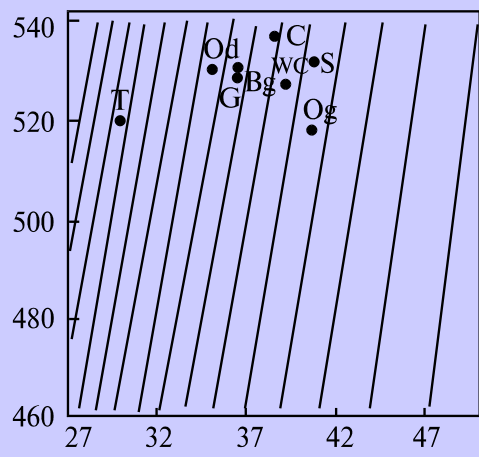
# *Реальные кристаллы как геобарометры*



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



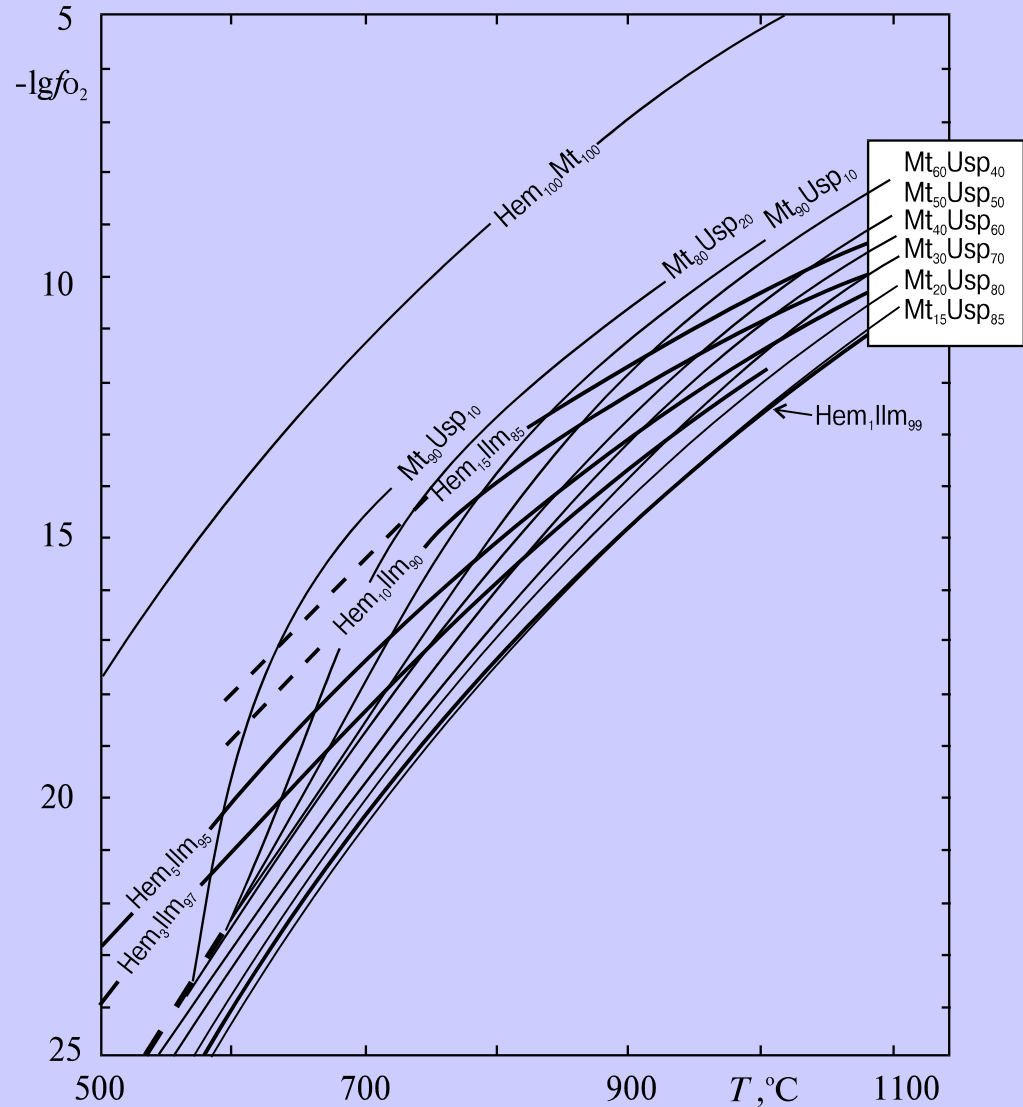
Номограмма для использования сфалеритового геобарометра. Цифрами показано давление (кбар), изобары проведены через 0,2 кбар. Соответствие точек и метеоритов расшифровывается на увеличенном фрагменте: L-Landes; G-Gladstone; S-Sardis; WC-Wichita Counti; C-Copiarо; B-Bogou; Od-Odessa; M-Mundrabilla; Og-Ogallala; T-Toluca; W-Woodbine; Br-Бурхала





# Реальные кристаллы как геооксометры

Равновесные составы  
ильменита и  
титаномагнетита в  
зависимости от  
температуры и  
фугитивности кислорода



# *Реальные кристаллы как геотермометры*



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

Для сосуществующих оксидных минералов хорошо изучено распределение Zr между ильменитом  $\text{FeTiO}_3$  и ульвошпинелью  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ . В интервале температур 850-1100 C оно выражается уравнением:

$$\lg K_{\text{Zr}}^{\text{Il-Usp}} = 1,3787 - 0,1380/T(\text{K} \cdot 10^{-4}).$$

Распределение Co между пиритом  $\text{FeS}_2$  (Py) и халькопиритом  $\text{CuFeS}_2$  (Ccp), изученное экспериментально при температурах 300-500 С. Экспериментальные результаты выражаются термометрическим уравнением:

$$T, ^\circ\text{C} = \frac{1000}{1,2921g K_{\text{Co}}^{\text{Ccp-Py}} + 2,382} - 273.$$

Сильную температурную зависимость обнаруживает и содержание Ti в металлическом Fe и троилите FeS, сосуществующих с ильменитом и ульвошпинелью. Содержание титана около 0,8 вес.%, установленное в одной из лунных пород, отвечает  $T = 950\text{C}$ . Однако обычно измеренные содержания Ti существенно ниже и отвечают температурам от 900 до 700C. Это объясняется перераспределением Ti из троилита в ильменит в процессе остывания. Таким путем удастся установить, что одни из образцов лунных базальтов остывали быстрее, чем другие

## Дополнительная литература



На сайте (твердые растворы для чайников)  
- «Твердые растворы в мире минералов» Урусов В.С.

Далее  
Кристаллохимия «*шиворот  
навыорот*» (АЦК)

