

Тема 8. Изоморфизм

Изоморфизм – это явление вхождения атомов примесей в кристаллическую решетку минерала – хозяина.

Формы рассеяния элементов:

- изоморфное замещение в структуре минералов;
- в дефектах кристаллической решетки;
- адсорбция на поверхности зерен и захват при росте;
- микровключения минералов, расплавов и растворов.

Изоморфизм – главная форма рассеяния,
определяющая поведение микроэлементов в природе.

Ряды изоморфизма В.И.Вернадского (1910 г.)

1. Al – Fe – Cr – Mn – Ni – В – TR – V



Ряды изоморфизма В.И.Вернадского (1910 г.)

1. Al – Fe – Cr – Mn – Ti – B – TR – V

9. Mg – Mn – Fe – Zn – Be – Cd – Co – Ni - Cu

Ряды изоморфизма В.И.Вернадского (1910 г.)

1. Al – Fe^{III} – Cr^{III} – Mn^{III} – Ti – V – TR – V

9. Mg – Mn^{II} – Fe^{II} – Zn – Be – Cd – Co – Ni - Cu

Каждый ряд – для одинаковых валентный состояний

Ряды Вернадского описывают **изовалентный изоморфизм**

Ряды изоморфизма В.И.Вернадского (1910 г.)

1. Al – Fe^{III} – Cr^{III} – Mn^{III} – Ti – V – TR – V

2. Ba – Ca – Sr - Pb

9. Mg – Mn^{II} – Fe^{II} – Zn – Be – Cd – Co – Ni - Cu

Каждый ряд - для ионов определенного размера

Ряды изоморфизма В.И.Вернадского (1910 г.)

1. Al – Fe^{III} – Cr^{III} – Mn^{III} – Ti – B – TR – V

2. Ba – Ca – Sr – Pb

6. NH₄ – K – Na – Cs – Rb – Tl⁺ – Li – H⁺

9. Mg – Mn^{II} – Fe^{II} – Zn – Be – Cd – Co – Ni - Cu

10. Au – Ag – Hg⁺ – Cu⁺ – Tl⁺

Каждый ряд – для сходных типов связи (ионных/ковалентных)

Определяющие параметры **изовалентного изоморфизма:**

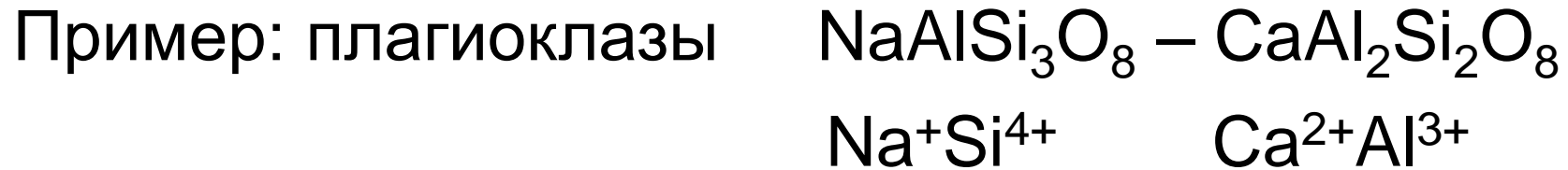
- равенство зарядов замещающих ионов;
- близость ионных радиусов;
- СХОДСТВО ТИПОВ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

Гетеровалентный изоморфизм

Пример: плагиоклазы $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

- ~~равенство~~ зарядов замещающих ионов;
- близость ионных радиусов;
- сходство типов химической связи.

Гетеровалентный изоморфизм



КОМПЕНСАЦИЯ

- ~~равенство~~ зарядов замещающих ионов;
- близость ионных радиусов;
- сходство типов химической связи.

Ограничения схем замещения при гетеровалентном изоморфизме

- невозможно замещение катиона на анион (однако возможно замещение двух ионов на ион + вакансию,

например: $2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \square$ в галените, или

$3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square$ в слюдах);

- замещения с разницей зарядов 2 редки, с разницей 3 и более - неизвестны;

Диагональные ряды Ферсмана

А.Е. Ферсман выделил для гетерогенного изоморфизма ряды, которые, с учетом положения элементов в таблице Менделеева, предложил назвать «диагональными».

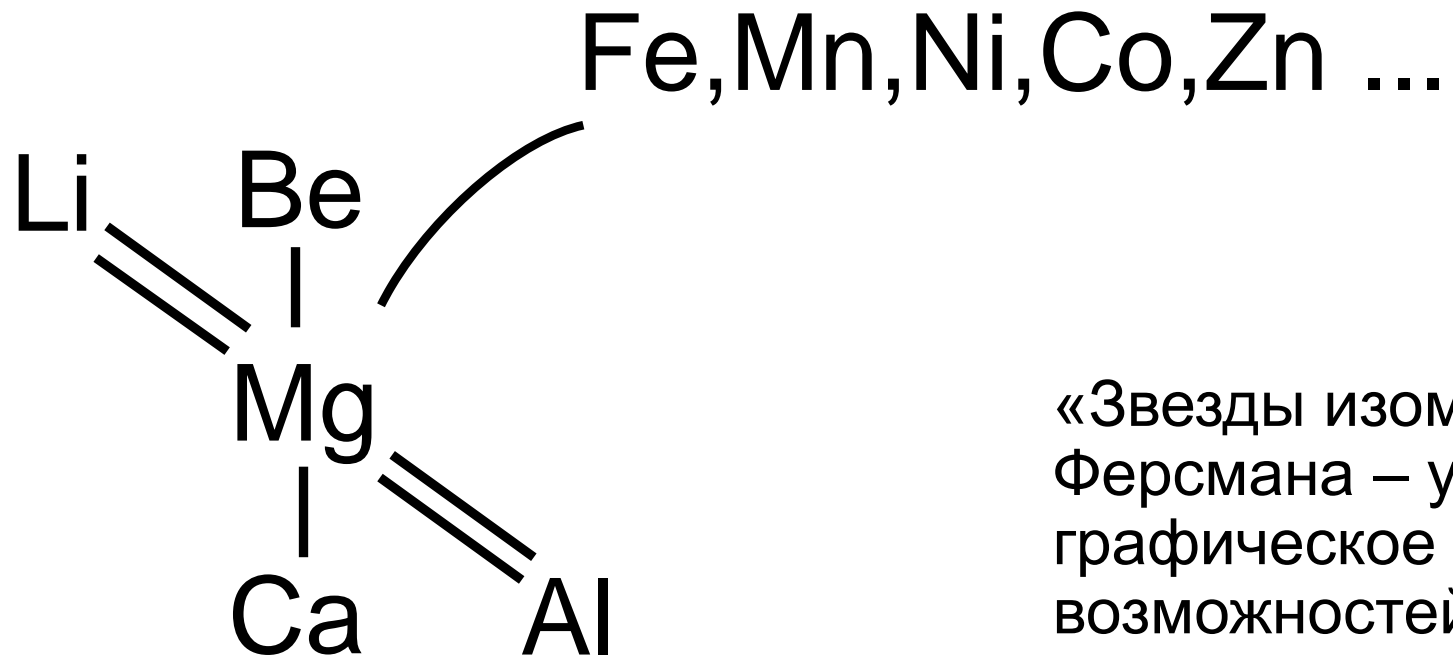
Li 0,76	Be 0,45	B 0,27		C 0,16	N 0,16
Na 1,02	Mg 0,72	Al 0,53		Si 0,40	P 0,44
K 1,38	Ca 1,00	Sc 0,75		Ti 0,61	V 0,54
Rb 1,52	Sr 1,18	Y 0,90		Zr 0,72	Nb 0,64
Cs 1,67	Ba 1,35	La 1,03	TR 1,01 – 0,88		

Arrows in the diagram point from Li to Mg, Na to Ca, K to Sr, Be to Al, B to Si, C to Ti, N to Nb, Mg to Sc, Al to Ti, Sc to Zr, Y to Hf, and Ti to Nb.

Физическая основа существования таких рядов – близость радиусов ионов для элементов I – IV групп периодической таблицы, лежащих по диагонали.

Диагональные ряды прерываются на лантаноидах.

Далее наблюдается равенство радиусов для пар элементов одной группы: Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W.



«Звезды изоморфизма»
Ферсмана – удобное
графическое представление
возможностей изоморфизма

Примеры проявления изоморфизма.

Сфалерит – идеальная формула ZnS , реально
[Zn,Fe,Mn,Cd,Ga,In, ...] [S,Se,Te]

Апатит – идеальная формула $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, реально
[Ca,Sr,Na,TR]₅ ([P,As]O₄)₃ [OH,F,Cl,CO₃]

Биотит

[K,Na,Li,Rb] [Mg,Fe,Mn,Sr,Ba,Sn]₃ (AlSi₃O₁₀) [OH,F]₂

Примеры проявления изоморфизма.

Сфалерит – идеальная формула ZnS , реально
 $[Zn, Fe, Mn, Cd, Ga, In, \dots] [S, Se]$

Апатит – идеальная формула $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, реально
 $[Ca, Sr, Na, TR]_5([P, As]O_4)_3(OH, F, Cl, CO_3)$

Биотит

$[K, Na, Li, Rb] [Mg, Fe, Mn, Sr, Ba, Sn]_3 [Si, Al]_3 O_{10} [OH, F]_2$

Изоморфизм может быть “полезный” и “вредный”

Правила изоморфизма.

1. Изоморфизм усиливается с повышением температуры
2. (*«Правило захвата и допуска» Гольдшмидта*) При изоморфизме в кристаллическую решетку предпочтительно входят ионы с большим зарядом и меньшим радиусом.
3. (*«Правило 15 %» Гольдшмидта*) Изоморфные смеси образуются в широких пределах, если радиусы замещающих ионов различаются не более, чем на 15 %.

Значение изоморфизма для геохимии и минералогии.

1. Изоморфизм – главный путь рассеяния элементов в природе.
2. Изоморфизм ограничивает число минеральных видов.
3. Изоморфизм определяет геохимическое поведение большинства микроэлементов [а это – бóльшая часть элементов таблицы Менделеева].
4. Законы кристаллизации изоморфных смесей из расплавов и растворов – главный фактор разделения элементов и образования геохимических ассоциаций.
5. Изоморфизм определяет в основном накопление полезных и вредных (токсичных) примесей в горнорудном сырье.

Использование изоморфизма в геологии и геохимии.

1. Зная правила изоморфизма, можно прогнозировать способы комплексного использования рудных месторождений и предвидеть экологические опасности, связанные с горнорудным производством.
2. Знание форм нахождения элементов-примесей в рудном сырье позволяет оптимизировать технологии их извлечения.
3. По распределению изоморфных примесей в минералах можно оценить температуру (геотермометры), давление (геобарометры) и интенсивные параметры среды образования (f_{O_2} , f_{S_2} и др.).

Примеры геотермометров:

- распределение Na-K между альбитом и ортоклазом (Барт);
- распределение Na-K между нефелином и КПШ (Перчук);
- распределение Fe^{3+} - Al^{3+} между в ильмените в присутствии магнетита (Баддингтон);
- распределение Fe^{2+} -Mg между амфиболом и гранатом, между орто- и клинопироксеном, биотитом и гранатом и др.

Пример геобарометра - распределение Fe^{2+} -Mg между ортопироксеном и гранатом (Перчук).

Пример геооксиметра – распределение Fe^{3+} между ильменитом и ульвошпинелью.

