

Тема 11. 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
3. Br – J – Cl – F – OH
6. NH₄ – K – Na – Cs – Rb – Tl⁺ – Li – H⁺
9. Mg – Mn^{II} – Fe^{II} – Zn – Be – Cd – Co – Ni - Cu

Определяющие параметры **изовалентного изоморфизма:**

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

Гетеровалентный изоморфизм

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

компенсация

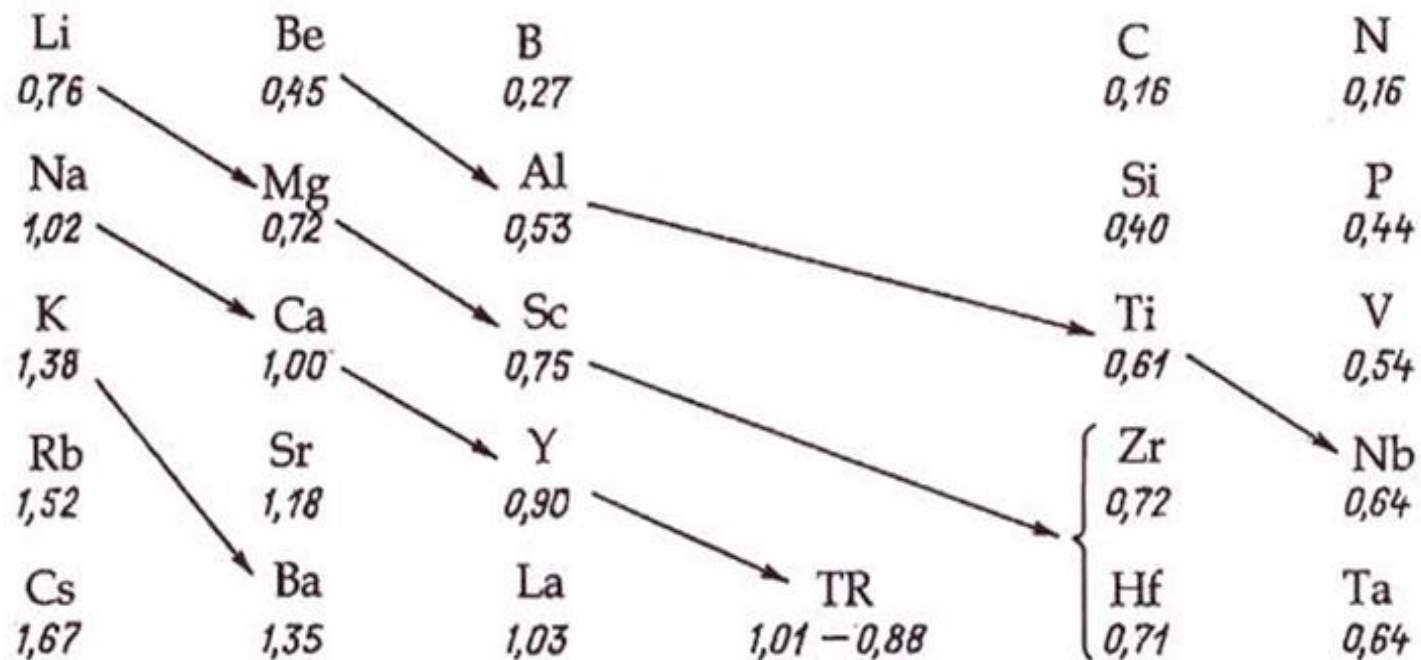
- ~~равенство~~ зарядов замещающих ионов;
- близость ионных радиусов;
- сходство типов химической связи.

Ограничения схем замещения при гетеровалентном изоморфизме

- невозможно замещение катиона на анион (однако возможно замещение двух ионов на ион + вакансию);
- 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».



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

У элементов I – IV групп при смещении в таблице элементов по диагонали (вправо-вниз) радиусы примерно одинаковы.

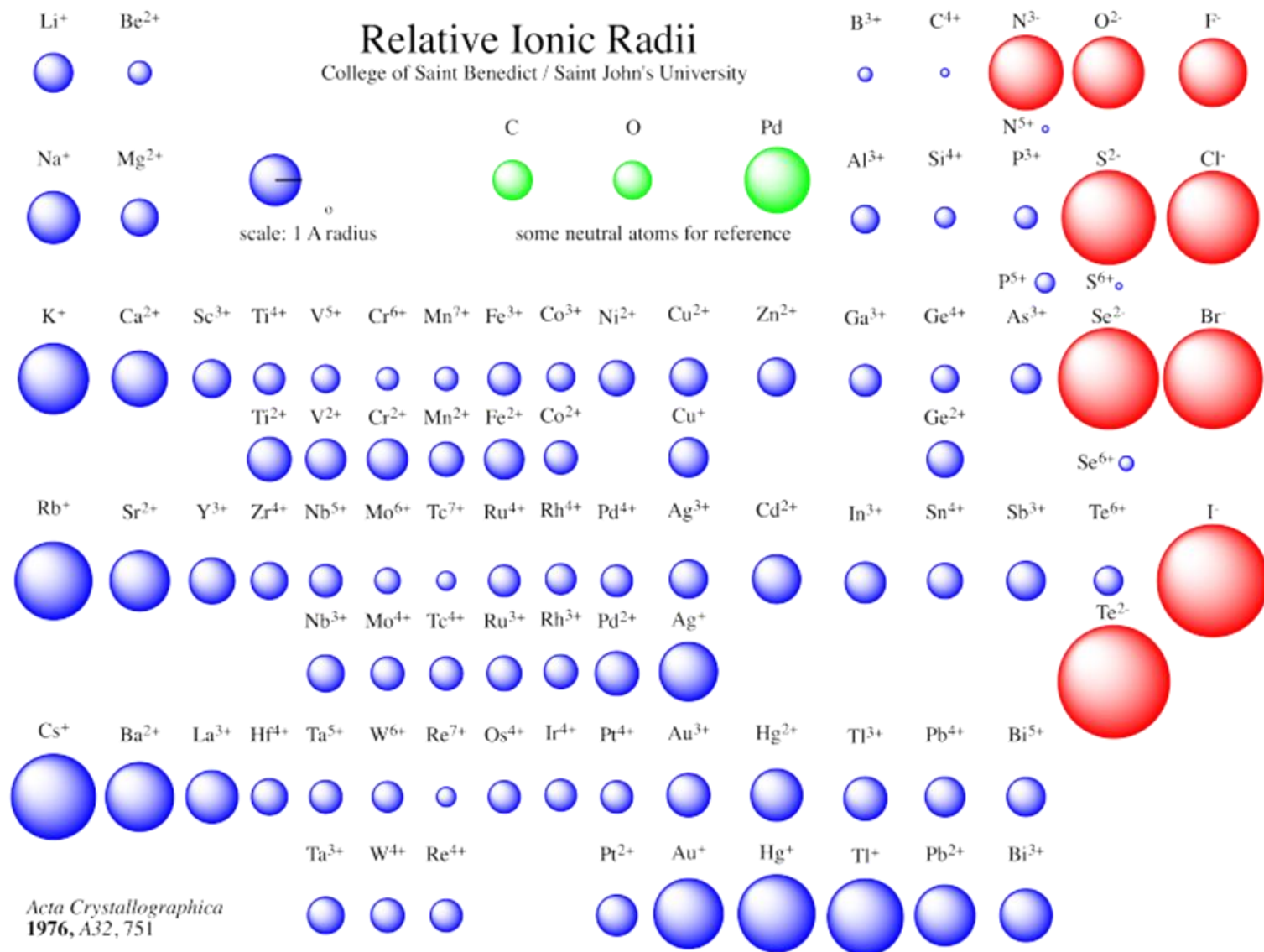
Примеры:

Li(0.68Å) - Mg (0.66Å)

Na(0.97Å) - Ca(0.99Å)

Это – результат сложения двух эффектов – роста по группе (вниз) и уменьшения по периоду (влево).

При этом разница зарядов между ионами в клетках по диагонали составляет 1 ед., что благоприятно для возникновения гетеровалентного изоморфизма.

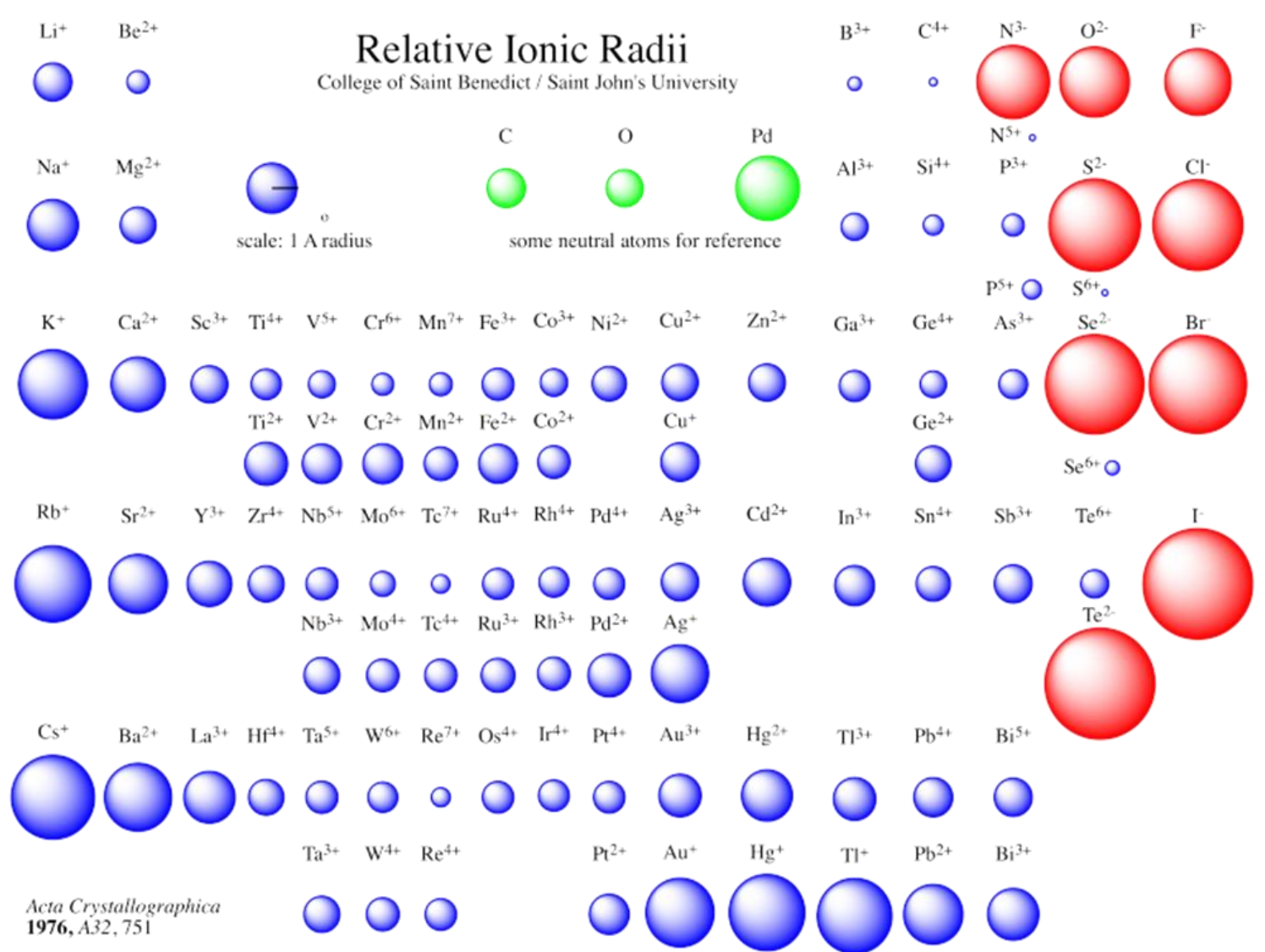


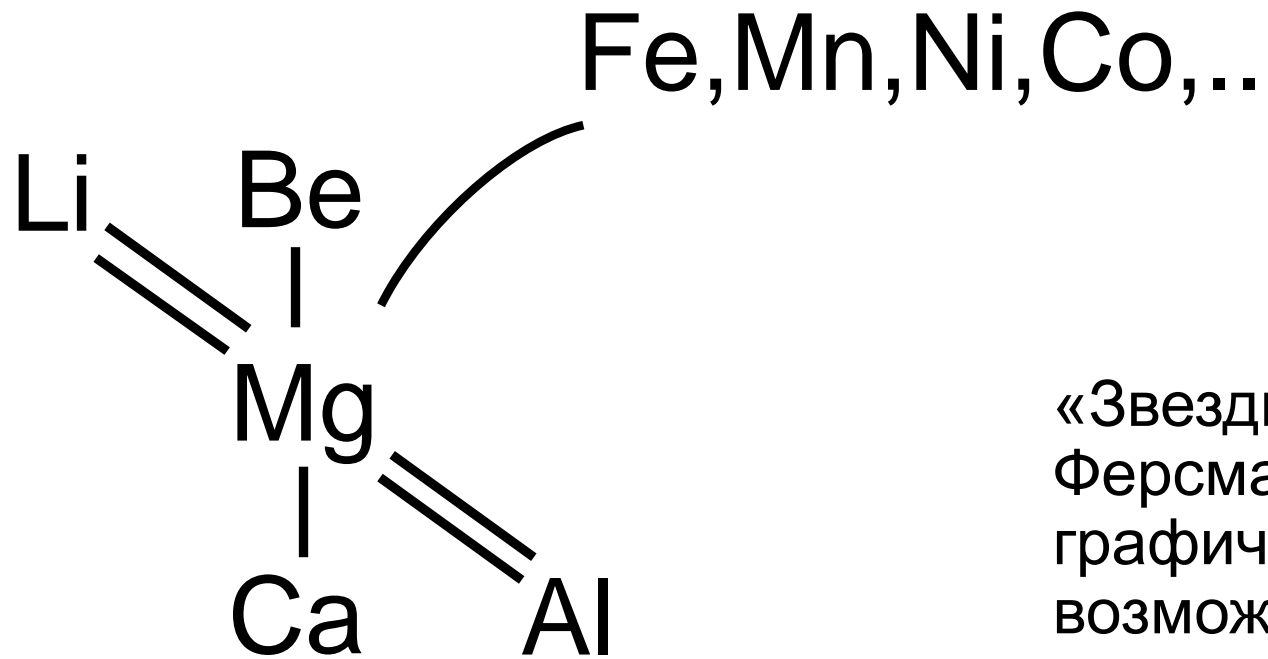
«Лантаноидное сжатие» –
 существенное изменение радиуса
 ионов в 6-м периоде между элементами
 III и IV групп.

*Между La и Hf находятся еще 14
 элементов – лантаноидов. Изменение
 радиусов ионов у них плавное, но
 добавление этих элементов
 нарушает близость радиусов по
 диагонали. В результате радиус Sr
 близок к радиусам легких РЗЭ, Y – к
 тяжелым РЗЭ, а далее в таблице
 получается равенство радиусов Zr –
 Hf, Nb – Ta, Mo – W.*

Лантаноидное сжатие приводит к
 нарушению «диагональных рядов»
 гетеровалентного изоморфизма и
 возникновению сильнейшего
 изовалентного изоморфизма в парах
 Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W.

Это проявляется в геохимических
 ассоциациях элементов в природе.





«Звезды изоморфизма»
Ферсмана – удобное
графическое представление
возможностей изоморфизма

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

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

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.

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. Зная правила изоморфизма, можно предвидеть экологические опасности, связанные с горнорудным производством.