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 – B – TR – V

Магматизм

Метаморфизм

Гипергенез

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 – B – 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 – B – 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. NH_4 – 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 $NaAlSi_3O_8$ – $CaAl_2Si_2O_8$

компенсация

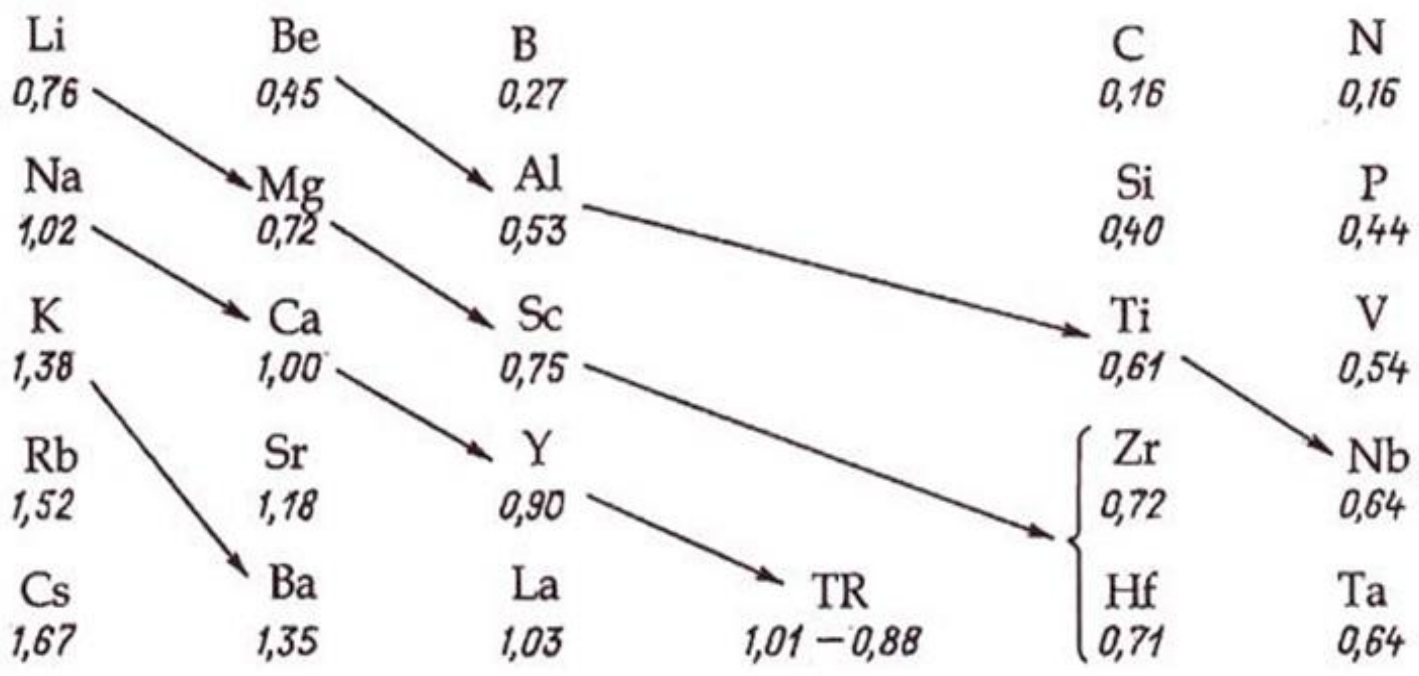
- ~~равенство~~ зарядов замещающих ионов;
- близость ионных радиусов;
- сходство типов химической связи.

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».

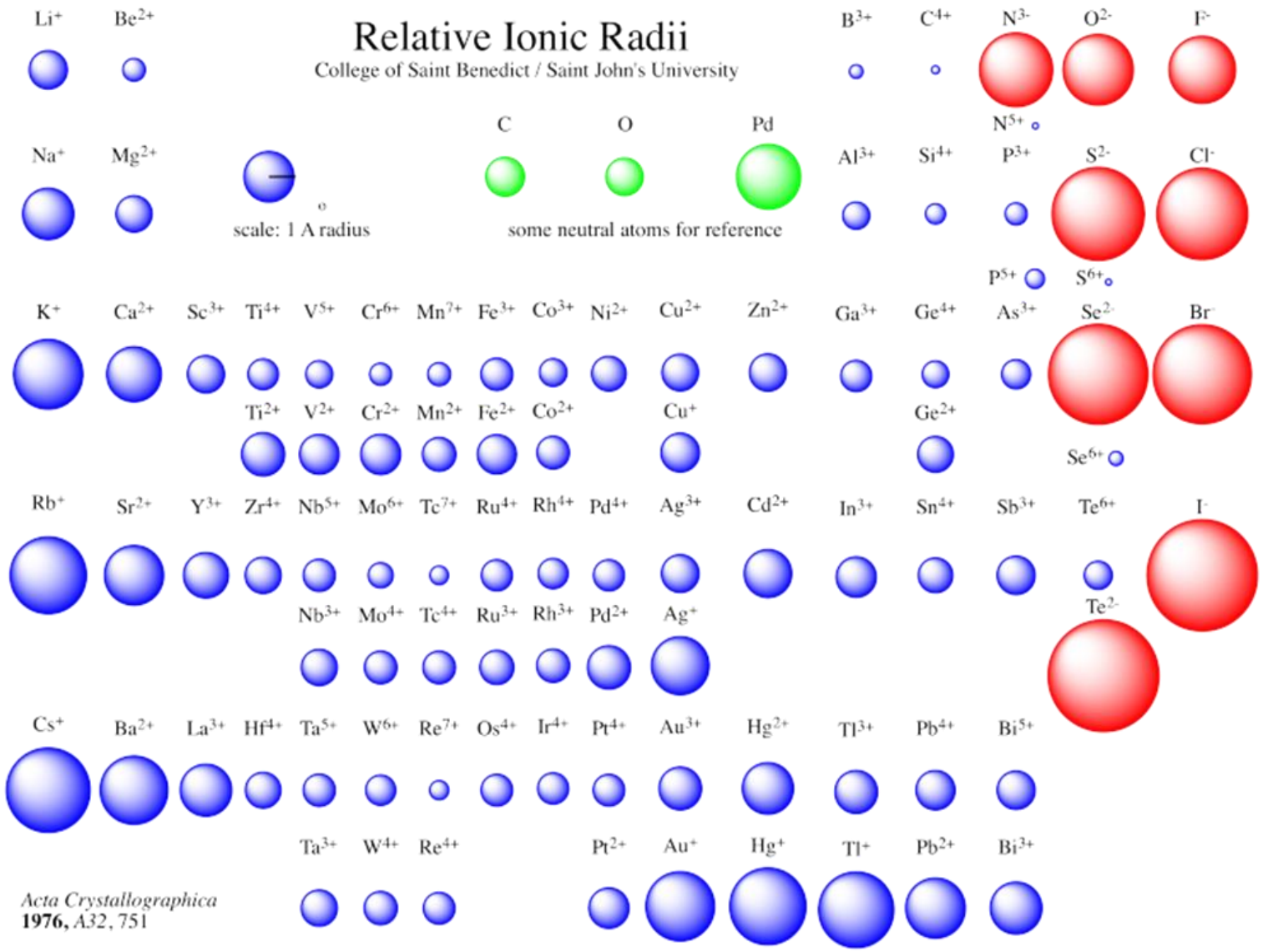


Физическая основа существования таких рядов – близость радиусов ионов для элементов I – IV групп периодической таблицы.

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.

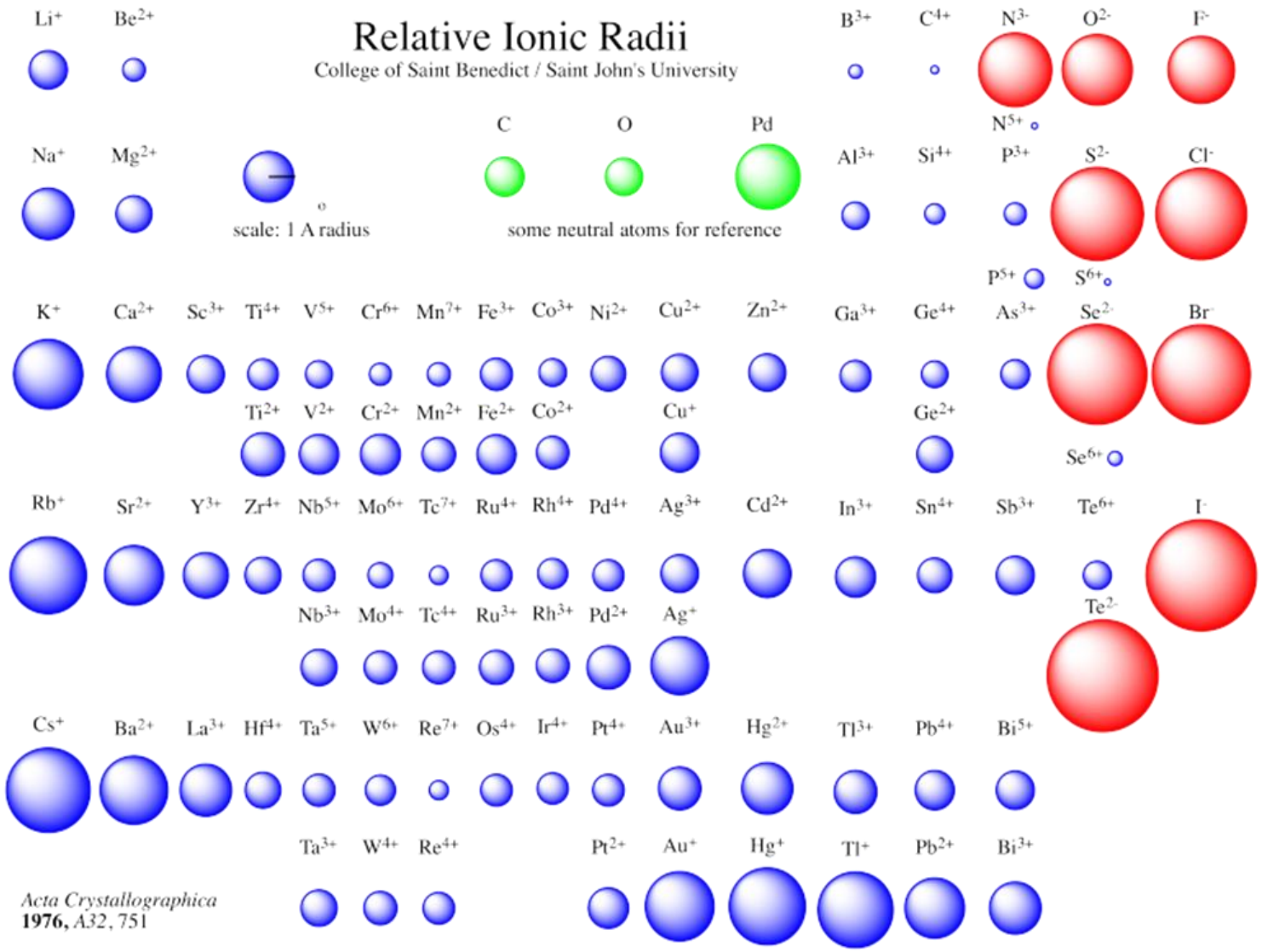


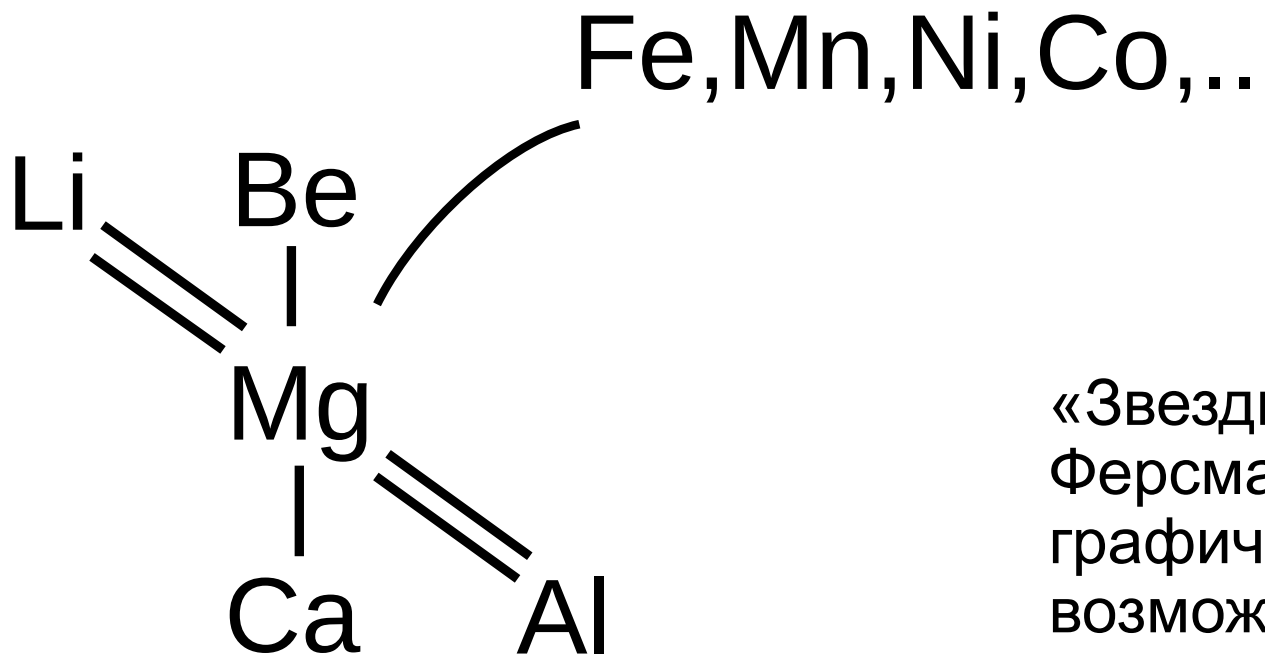
«Лантаноидное сжатие» – существенное изменение радиуса ионов в 6-м периоде между элементами III и IV групп.

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, …] [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

$[K,Na,Li,Rb]\ [Mg,Fe,Mn,Sr,Ba,Sn]_3[Si,Al]_3O_{10}[OH,F]_2$

Примеры проявления изоморфизма.

Сфалерит – идеальная формула ZnS, реально

[Zn,Fe,Mn,**Cd**,Ga,In, …] [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

$[K,Na,Li,Rb]\ [Mg,Fe,Mn,Sr,Ba,Sn]_3[Si,Al]_3O_{10}[OH,F]_2$

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.