

SOLID SOLUTIONS IN THE REALM OF MINERALS

V. S. URUSOV

A majority of minerals is not pure substances, but complex mixtures – solid solutions. Main crystal chemical and thermodynamic factors of solid solutions formation and stability are considered. It is emphasized that a detailed study of composition and structure of mineral solid solutions provides valuable information on origin and subsequent history of various natural systems.

Все минералы в природных условиях являются не чистыми веществами, а представляют собой сложные смеси – твердые растворы. Рассмотрены основные кристаллохимические и термодинамические факторы образования и устойчивости твердых растворов. Детальное изучение структуры и состава твердых растворов дает ценную информацию об условиях образования и дальнейшей судьбе минералов в различных природных системах.

© Урусов В.С., 1996

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В МИРЕ МИНЕРАЛОВ

В. С. УРУСОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Кристалл – это твердое вещество, в котором атомы (или молекулы) расположены в строгом геометрическом порядке. Наименьшая часть кристалла, называемая элементарной ячейкой, повторяется в пространстве трех измерений бесконечное число раз. Геометрический узор, который образуется таким повторением атомов или элементарных ячеек, подчиняется одной из 230 пространственных групп симметрии [1]. Большинство минералов, из которых состоит твердая оболочка Земли, кристаллические, и именно минералогия дает наиболее известные примеры строения кристаллов, хотя неорганическая химия могла бы дать еще большее число аналогичных иллюстраций.

ЧТО ТАКОЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ?

Определение, которое было дано, во-первых, не слишком строгое, а во-вторых, относится только к так называемому идеальному или совершенному кристаллу. В действительности идеальных кристаллов не существует, это лишь весьма полезная абстракция, все реальные кристаллические вещества обладают теми или иными нарушениями идеальной картины. Наиболее очевидные и известные всем отклонения от идеальности кристаллической постройки – это грани или другие внешние поверхности кристалла, которые прерывают бесконечное повторение в пространстве одинаковых частей кристалла.

Менее известные, но не менее распространенные отклонения от идеальности строения кристалла заключаются в нарушении строго одинакового состава всех элементарных ячеек. Причинами таких нарушений могут быть различные дефекты: отсутствие атомов в предназначенных для них узлах ячейки (вакансии), появление атомов на иных позициях, так называемых междоузлиях (внедрения), или присутствие в узле атома иного сорта, замещающего атом основного элемента в его “законной” позиции. Последний случай называется изоморфным замещением, если структура кристалла в целом не нарушается от такой подмены атомов друг другом. Если замещение происходит в широком ряду составов, например, содержание замещаемого и замещающего атомов может стать примерно равным друг другу, а затем замещающий атом может оказаться преобладающим по составу и роли основного атома и его заместителя поменяются, то полезно

назвать такое состояние кристалла твердым раствором двух (или более) чистых компонентов. Здесь имеется определенная аналогия с жидкими растворами, например всем известными смесями спирта и воды, которые могут смешиваться друг с другом в любых пропорциях — от чистой воды до почти чистого спирта.

ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА

Изоморфные замещения возможны между атомами (ионами) с близким характером химической связи, которую каждый из них образует с другими партнерами (то есть между атомами с близкой электроотрицательностью) и с близкими размерами (атомными или ионными радиусами). Благодаря этому атомы разных элементов как бы имитируют друг друга. Обычно считают, что различие радиусов ионов не должно превышать 15%, а разность значений электроотрицательностей — не более 0,4 по шкале Л. Полинга. Эти границы очень условны и могут смещаться в широких пределах в зависимости от состава и структуры кристалла и условий его образования [2].

Если более подробно рассмотреть изоморфную пару Mg и Fe, разница ионных радиусов которых составляет 5%, то оказывается, что в железомagneзиальных минералах образуются непрерывные ряды твердых растворов (например, в оливинах $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$, пироксенах $MgSiO_3-FeSiO_3$, шпинелях $MgFe_2O_4-Fe_3O_4$). Структуры этих породообразующих минералов остаются стабильными при любых количественных соотношениях Mg : Fe. Другая очень распространенная в природе изоморфная пара — Mg и Ca характеризуется различием в ионных радиусах более 30%. Изоморфные замещения Mg и Ca широко известны — это минералы группы клинопироксенов $(Ca, Mg)SiO_3$, кальцит $CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, гранаты, амфиболы и др. Однако непрерывных твердых растворов Ca и Mg не образуют, существует предел растворимости Ca в магнезиальной структуре, так же как и Mg растворяется в структуре кальциевого соединения только в ограниченных количествах. То же явление ограниченной изоморфной смесимости наблюдается и при образовании твердых растворов в системах, содержащих в качестве изоморфных пар ионы щелочных металлов K^+ и Na^+ . Наиболее известные примеры — это NaCl (галит, или поваренная соль), KCl (сильвин) и серия щелочных полевых шпатов — минералы из класса алюмосиликатов $KAlSi_3O_8-NaAlSi_3O_8$. Ион K^+ значительно крупнее Na^+ , разница радиусов ионов превышает 30%, и полная (непрерывная) изоморфная смесимость между этими элементами возможна только при высоких температурах. Обычно считают, что из-за термического расширения пустоты, занимаемые в алюмосиликатном каркасе мелкими ионами Na^+ , оказываются сопоставимыми по размеру с пустотами для крупных ионов K^+ в калие-

вом аналоге. Однако основная причина расширения пределов замещений с ростом температуры раскрывается только при термодинамическом анализе стабильности твердых растворов (см. ниже).

Впрочем, известны примеры, когда близкие по размеру ионы не замещают друг друга. Так, классические ионные радиусы Na^+ и Ca^{2+} практически одинаковы, около 1 Å, и нет геометрических препятствий для взаимных замещений между этими ионами. В таких случаях причиной несмесимости, то есть невозможности образовать твердый раствор, является разный характер химической связи в соединениях Na^+ и Ca^{2+} , так как разность их электроотрицательностей составляет 0,9. И если в первом случае образуются чисто ионные связи, то во втором частично ковалентный характер связи становится весьма существенным. Подобны же причины несмесимости в твердом состоянии близких по размеру атомов Ca и Hg, Sr и Pb, K и Ag и др.

Если говорить о рядах непрерывных твердых растворов, то они образуются между соединениями разного химического состава, имеющими одинаковую кристаллическую структуру (такие соединения называют изоструктурными). Ограниченная изоморфная смесимость возможна как между изоструктурными соединениями, так и между соединениями, имеющими разную кристаллическую структуру. Например, кальцит $CaCO_3$ и магнезит $MgCO_3$ обладают одинаковой структурой, но смесимость их ограничена вплоть до таких высоких температур, когда начинается уже термическое разложение компонентов ($CaCO_3 = CaO + CO_2$). Зато эти же вещества дают прочное промежуточное соединение — доломит $CaMg(CO_3)_2$, которое, в свою очередь, несмотря на структурную близость, принимает лишь ограниченные количества кальцитового или магнезитового компонентов, становясь нестрогим стехиометрическим. Другой классический пример — большие (но не сколь угодно большие) количества Fe и элементов семейства железа (Mn, Co, Ni) в природном сфалерите ZnS и практически полное отсутствие Zn в пирротине FeS. Дело здесь в различии структур сфалерита и пирротина (рис. 1) и неспособности Zn входить в структуру пирротина, которая как бы самой природой создана для халькогенидов переходных металлов. Действительно, характерной чертой этой структуры являются сближение атомов переходного металла с незаполненной *d*-электронной оболочкой и соответствующее химическое и магнитное взаимодействие между ними. А как раз на такие взаимодействия атомы Zn, *d*-оболочки которых закрыты (d^{10}), и оказываются неспособны.

ПОЧЕМУ ОБРАЗУЮТСЯ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ?

Современная термодинамика трактует способность соединений образовывать твердые растворы с общих позиций минимума свободной энергии. Судьба минерала определяется тем, выгодно ли

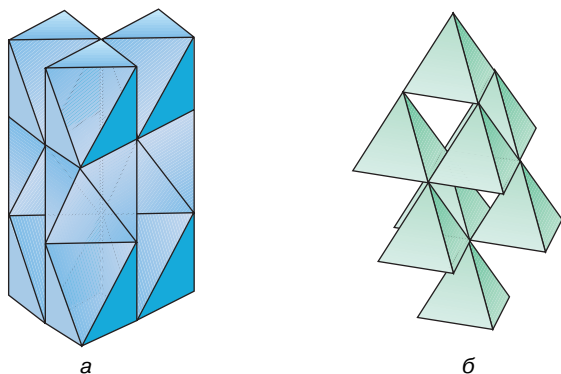


Рис. 1. Полиэдрическое изображение структур пирротина (а) и сфалерита (б). Структура пирротина состоит из вертикальных колонок октаэдров, лежащих гранями друг на друге. Структура сфалерита представляет собой связанные вершинами тетраэдры. В вершинах полиэдров находятся атомы серы, а в их центрах – атомы металла (Fe и Zn соответственно).

энергетически его существование в виде чистых соединений, или же, напротив, выигрыш в свободной энергии обеспечивается его нахождением в форме твердого раствора. Конкретный выбор зависит от конкуренции двух основных факторов противоположной направленности: 1) затраты энергии на деформацию кристаллической структуры при нарушении ее идеальности в результате появления в регулярных позициях структуры атомов иного размера (безразлично – более крупных или более мелких) и/или иного заряда (валентности) и 2) выигрыша энергии за счет роста конфигурационной энтропии при увеличении беспорядка в системе [3]. Конфигурационная энтропия связана с числом вариантов случайного размещения некоторой определенной доли “своих” и “чужих” атомов в одних и тех же позициях кристаллической структуры. Чем больше число таких вариантов, тем больше значение конфигурационной энтропии S_k . Она может быть рассчитана по известной формуле Больцмана $S_k = k \ln W$, где k – константа Больцмана, W – термодинамическая вероятность состояния системы. Для твердых растворов W – это просто число перестановок местами атомов разных сортов в заданных позициях структуры; $W = 1$ для чистого кристалла и всегда больше единицы для смешанного. Ясно, что число таких перестановок зависит от состава системы, в частности от числа разных типов атомов (два, три или более), причем увеличение числа компонентов ведет к росту значений конфигурационной энтропии. Существенно также, что даже появление небольшой доли примеси ведет сразу к большому росту энтропии смешения. Поэтому так трудно получить или найти в природе истинно чистые вещества.

В результате того, что силы деформации (отталкивания молекул) в газовой фазе малы, газы раз-

личного типа смешиваются под влиянием роста конфигурационной энтропии в любых пропорциях. Жидкости, которые не имеют собственной формы (они текучи), смешиваются часто также неограниченно, если они одной полярности. Для твердых тел, и особенно кристаллов, которые стремятся сохранить строгую трехмерную периодичность, образование смесей или растворов сопряжено с гораздо большими затруднениями несмотря на то, что рост конфигурационной энтропии и для них практически тот же, что для газов или жидкостей, и определяется той же формулой Больцмана.

ИЗОМОРФНАЯ ЕМКОСТЬ СТРУКТУРЫ

Рассмотрим схематически структуру некоторого соединения AC, в котором атом А может замещать атом В (рис. 2). Ни состав, ни собственная структура той части кристалла, которую мы обозначили С, не изменяется в процессе замещения А на В, в дальнейшем мы как бы не замечаем ее, и поэтому она отсутствует на рис. 2. С точки зрения предельных количеств В, которые при своем вхождении в кристалл с образованием твердого раствора $A_{1-x}B_xC$ не изменяют его структуру, можно встретиться с самыми различными случаями – от крайнего $0 < x < 1$ (непрерывный твердый раствор) до $x = 0$ (полная несмешиваемость В и А, то есть твердые растворы вообще не образуются). Между этими крайними вариантами существует тип ограниченных твердых растворов, когда предельное содержание В в структуре А меньше единицы или, точно таким же образом, А может входить в структуру $B_{1-y}A_y$,

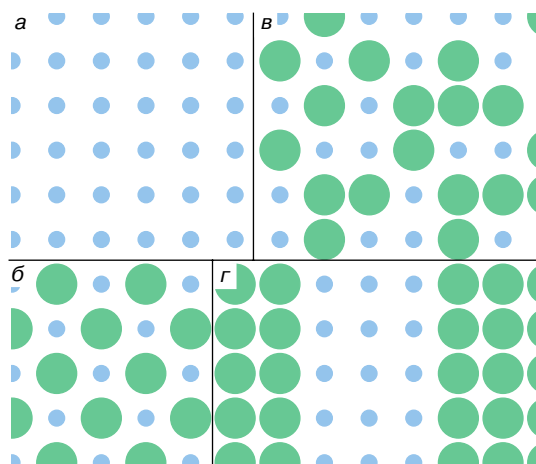


Рис. 2. Распределение атомов в структуре чистого соединения А (а), в упорядоченном твердом растворе А–В (б), в разупорядоченном твердом растворе А–В (в), при образовании двухфазной смеси в результате распада твердого раствора А–В (г); мелкими и крупными кружками обозначены атомы разного сорта (А и В соответственно).

с предельным содержанием $y < 1$. Достаточно часто встречаются случаи, когда предельная концентрация А в В (или, наоборот, В в А) составляет только доли процента, то есть при химическом анализе данного соединения обнаруживаются микропримеси изоморфного компонента. К таким случаям применим термин “микроизоморфизм”. Это наблюдается в системах, крайние члены которых (чистые соединения АС и ВС) сильно отличаются своей кристаллической структурой или если изоморфные атомы А и В значительно различаются либо по размеру (большая разница в атомных или ионных радиусах), либо по характеру химической связи. В принципе чистые соединения встречаются реже изоморфных смесей, если под последними понимать не только непрерывные твердые растворы, но и случаи микроизоморфизма. Максимальные количества В, которые могут растворяться в структуре компонента А, характеризуют *изоморфную емкость* структуры по отношению к данной изоморфной примеси (В) при определенных внешних условиях состояния системы, то есть прежде всего при некоторых заданных температуре и давлении.

ОТ ЧЕГО ЗАВИСИТ ВЕЛИЧИНА ИЗОМОРФНОЙ ЕМКОСТИ?

При замещении в кристалле более мелкого атома (иона) на более крупный или, наоборот, более крупного на более мелкий возникают искажения (деформации) кристаллической структуры. Внедрение в позицию, занимаемую данным ионом, более крупного влечет за собой деформацию — расширение кристалла, при этом параметры его элементарной ячейки увеличиваются. Напротив, если на место иона-хозяина внедряется более мелкий, деформация структуры проявляется в сжатии — параметры элементарной ячейки кристалла уменьшаются. Каждая кристаллическая структура имеет свой предел прочности по отношению к деформациям типа растяжения или сжатия, и этим определяется предел устойчивости данной структуры (минерала) при образовании твердого раствора. Если величина деформации в результате изоморфного замещения оказывается больше, чем это может выдержать структура (больше предела ее прочности на сжатие или растяжение), химические связи в кристалле должны разорваться, и поэтому твердый раствор образоваться не может. Величина деформации при образовании твердого раствора определяется разницей в размерах замещающих друг друга атомов (ионов), с одной стороны, и свойствами упругости (податливости) структуры к растяжению или сжатию — с другой. Эти свойства кристалла изменять свои размеры под действием сжатия или расширения характеризуются сжимаемостью и термическим расширением.

Таким образом, изоморфная емкость структуры зависит от ее свойств — сжимаемости и термическо-

го расширения, с одной стороны, и от разницы в ионных радиусах замещающих друг друга элементов — с другой. В конечном счете все напряжения в структуре твердого раствора, вызванные смешением разнородных атомов в одних и тех же позициях, приводят к эндотермическому (затратному) тепловому эффекту, который понижает устойчивость твердой смеси. Это порождает как раз тот самый фактор, который действует в противоположном энтропии направлении и затрудняет образование смешанных кристаллов. Если бы его не было, то под влиянием роста энтропии все вещества, природные и искусственные, были бы однородными смесями тех компонентов, которые присутствуют в системе, и потеряли бы свою индивидуальность.

КАК РАЗМЕЩАЮТСЯ ИЗОМОРФНЫЕ АТОМЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ?

При размещении в некоторой кристаллической структуре (рис. 2, а) изоморфных атомов двух сортов, А и В, возможны разные ситуации. Если атом данного сорта (А) стремится иметь в своем ближайшем окружении атомы иного сорта (В), наблюдается упорядоченное распределение изоморфных атомов (рис. 2, б). Размещение, при котором каждый атом данного сорта (А) имеет в своем ближайшем окружении атомы обоих сортов (А и В) (рис. 2, в), называется разупорядоченным. Между этими крайними случаями размещения существуют промежуточные — изоморфные атомы размещаются с различной степенью упорядоченности в зависимости от температуры, давления, химического состава твердого раствора. Общим правилом является увеличение степени неупорядоченности при повышении температуры, так как беспорядок вызывает рост конфигурационной энтропии, роль которой повышается при высоких температурах ($-TS_c$). Сегрегация атомов одного сорта в конечном счете приводит к распаду твердого раствора и образованию двухфазной системы (рис. 2, г).

ТИПЫ ИЗОМОРФИЗМА

Когда говорят о валентностях атомов, изоморфно замещающих друг друга в соединениях, следует различать два случая.

Изовалентный изоморфизм. Наиболее простым типом изоморфизма является изовалентный изоморфизм, то есть явление изоморфного замещения между атомами с одинаковой валентностью. Примерами изовалентных замещений являются все замещения между атомами одной и той же группы Периодической системы Менделеева, например К — Rb, Са — Sr, Ti — Sn, Мо — W и т.д.

Гетеровалентный изоморфизм. Возможности замещений столь многообразны, что даже атомы с разной валентностью способны образовывать так называемые гетеровалентные твердые растворы. Как же удастся кристаллу сохранить стабильность

без того, чтобы претерпеть структурные изменения в результате гетеровалентных замещений? Удобнее всего рассмотреть это на примере ионного кристалла. Кристаллические соединения с ионным характером химической связи построены не из электронейтральных частиц — атомов, а из электрически заряженных ионов, которые или имеют положительный заряд (катионы), или заряжены отрицательно (анионы). В наружной электронной оболочке катионов по сравнению с электронной оболочкой электронейтральных атомов данного элемента часть отрицательно заряженных частиц — электронов отсутствует. Эти электроны покинули электронную оболочку для образования химической связи в кристалле, и в результате атом приобретает положительный заряд (+) и становится катионом. Наоборот, анионы — это ионы атомов, присоединивших к своей электронной оболочке дополнительные электроны, заимствуя их у катионов, и в результате анионы приобретают отрицательный заряд (–).

Кристалл как единое целое может существовать только как электронейтральное образование: суммарный положительный заряд катионов всегда равен по абсолютной величине суммарному отрицательному заряду анионов. Пусть кристалл имеет химическую формулу $A_n B_m C_k$, где А и В — катионы с валентностями a и b соответственно, а С — анион с валентностью c . Тогда условие электронейтральности этого кристалла выглядит следующим образом: $an + bm = ck$. Если, например, $n = m = 1$, $a = b = 2$, получим формулу соединения $A^2+B^2+(C^2-)_2$. Суммарный положительный заряд в этом случае равен +4, а суммарный отрицательный заряд –4.

Представим себе, что вместо двухвалентного иона B^{2+} в структуру изоморфно входит трехвалентный ион D^{3+} . Если он полностью заместит В, то есть займет все позиции в кристалле, занятые ранее ионами В, а количества А и С при этом не изменятся, то электронейтральность кристалла нарушится: суммарный положительный заряд станет равен $1 \cdot 2 + 1 \cdot 3 = +5$, тогда как суммарный отрицательный заряд сохранится прежним (–4). Кристалл стал бы положительно заряженным, а такое соединение существовать не может. Значит ли это, что замещение двухвалентного А на трехвалентный D вообще невозможно? Нет, не значит, и существует несколько способов компромиссного выхода из этой ситуации. Прежде всего это парное замещение между ионами, имеющими заряд одинакового знака, когда одновременно происходит замещение на более высоковалентный ион и ион с более низкой валентностью. Скажем, при замещении B^{2+} на D^{3+} в структуру одновременно вместо A^{2+} изоморфно входит ион G^{1+} . Электронейтральность кристалла в этом случае сохраняется. Примеры таких парных гетеровалентных замещений хорошо известны в мире кристаллов. Так, в структуру сфалерита ZnS на места Zn (рис. 1, б) могут успешно входить одновременно Cu^+ и Fe^{3+} в пропорции 1 : 1, что не нарушает прин-

ципа электронейтральности. Столь же удобен вариант появления в этом кристалле пар In^{3+} на месте Zn^{2+} и As^{3-} на месте S^{2-} , что также не меняет общего условия баланса зарядов. Здесь следует сделать важное примечание. Дело в том, что кристаллы типа сфалерита ZnS не являются чисто ионными и не вполне корректно приписывать атомам в таких соединениях целочисленные заряды, как ионам. Однако численные значения величин зарядов равны валентностям, в этом смысле не будет сделано никакой ошибки, если вместо понятия баланса (или компенсации) зарядов (как в ионных кристаллах) мы будем пользоваться гораздо более общим понятием баланса (или компенсации) валентностей.

Другой способ не нарушить электронейтральность кристалла при вхождении гетеровалентной примеси заключается в изменении числа катионов (или анионов) в формуле без изменения самой кристаллической структуры. В этом случае образуются вакансии в кристаллической решетке, то есть часть ионов покидает структуру, оставляя вместо себя пустоты — незанятые позиции (вакансии). Образуется дефектный твердый раствор с дефицитом катионов (или, что реже, анионов): $(A^{2+})_1(B^{2+})_1(C^{2-})_2 \rightarrow (A^{2+})_{0,5}(D^{3+})_1(C^{2-})_2$ и в структуре остается 0,5 занятых А-позиций с образованием 0,5 вакантных А-позиций. Необходимо сказать, что в таких случаях, когда концентрация структурных вакансий достигает большой величины, кристаллическая структура часто становится неустойчивой и в ней появляются области неоднородного распределения вакансий, то есть возникают зоны сегрегации (скопления) вакансий внутри гомогенного кристалла. Очень хорошо изучены в этом отношении, в том числе с применением электронной микроскопии высокого разрешения, минералы группы пирротина $Fe_{1-x}S$ (см. рис. 1, а). В этой формуле $x > 0$ означает долю вакантных позиций атомов Fe, появляющихся за счет окисления $2x$ атомов двухвалентного железа и перехода их в трехвалентное состояние. Если доля $2x$ велика (больше или около 10%), то появляются стехиометрические фазы типа Fe_7S_8 , в структуре которых вакансии скапливаются в отдельных плоских сетках, протягивающихся через всю структуру. Предельное число вакансий, которое может аккумулировать в себе данная структура, оставаясь устойчивой, различно для разных структур [4].

КАК ВЛИЯЮТ ТЕМПЕРАТУРА И ДАВЛЕНИЕ НА ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ?

Кристаллы, которые нас окружают, будь то искусственные или природные соединения (минералы), существуют в тех же условиях температуры и давления, что и живое вещество Земли, а именно при 1 атм и температурах, колеблющихся в пределах нескольких десятков градусов относительно 0°C. В подавляющем большинстве случаев температура и/или давление их образования (кристаллизации)

совершенно иные. Кристаллы, а следовательно, и твердые растворы образуются в процессе кристаллизации из расплавов, растворов или при конденсации из газовой фазы, и температуры, при которых это происходит, гораздо выше температуры окружающей нас среды. Очевидно, что физико-химические параметры – температура T и давление P – изменяют свойства кристаллической структуры и поэтому являются факторами, определяющими изоморфное поведение элементов. Иными словами, не только свойства замещающих друг друга ионов и не только тип кристаллической структуры, в которой это происходит, являются ответственными за то, будут ли они образовываться твердые растворы, а если будут, то будут ли они непрерывными, или же концентрации изоморфной примеси окажутся ничтожно малыми.

Как же влияют температура и давление на пределы изоморфной смесимости? Ответ на вопрос о влиянии температуры простой, и, как следует из предыдущих рассуждений о роли энтропийного фактора – TS_k , температура всегда содействует расширению пределов взаимной смесимости. Наоборот, при остывании твердого раствора происходит выделение из него избыточной доли изоморфной примеси с образованием двух фаз разного состава, одна из которых обогащена, а другая обеднена данной изоморфной примесью. При этом часто образуются кристаллографически ориентированные сростания этих фаз, которые называются структурами распада (рис. 3). Что касается роли давления, то однозначного ответа не существует. Правда, дело обстоит намного проще, если при образовании

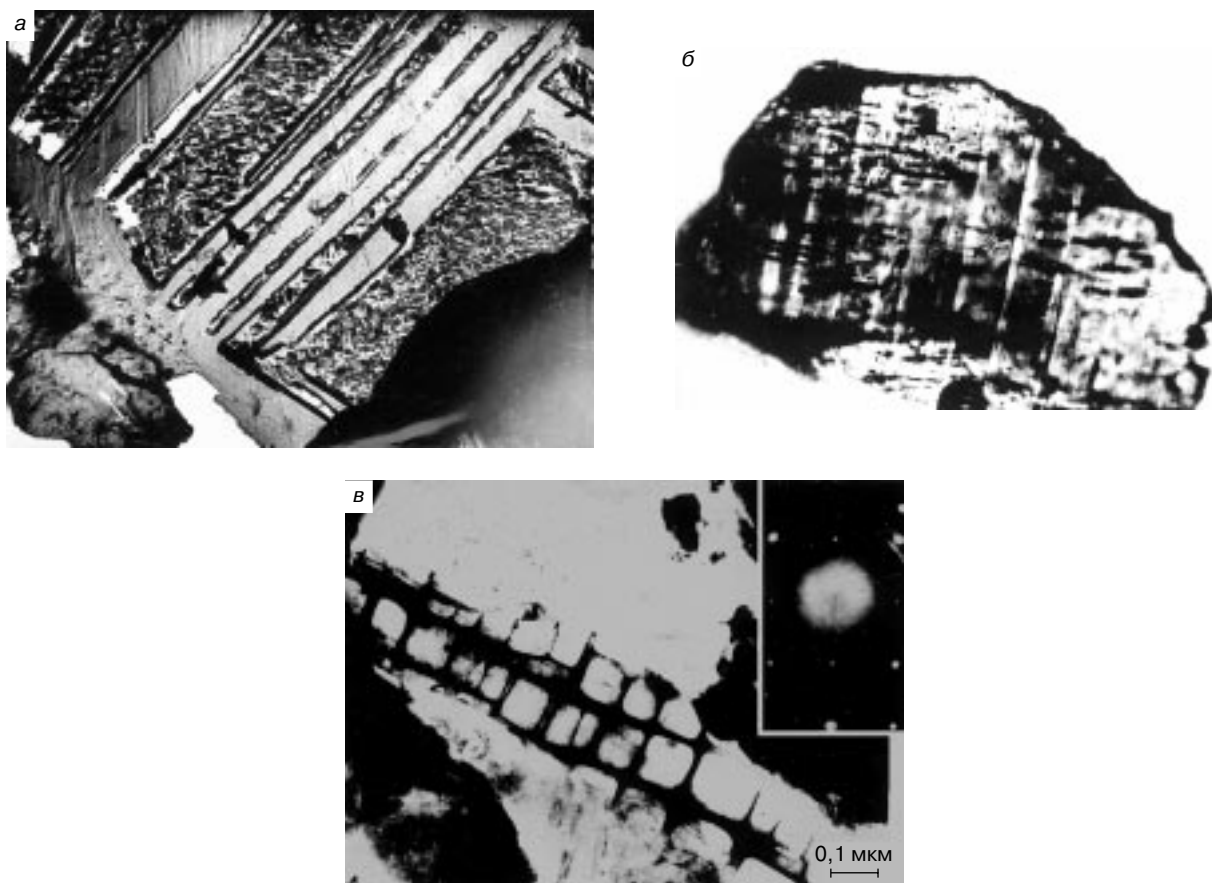


Рис. 3. Структуры распада твердого раствора, образовавшиеся при остывании минералов после их кристаллизации. Геометрически правильно ориентированные выделения различаются на фотографиях по плотности контраста. Они представлены разными по составу фазами, сформировавшимися из первоначально однофазного твердого раствора. *а* – пластины ильменита FeTiO_3 (темно-серый) в магнетите Fe_3O_4 (светло-серый). Электронно-оптическое изображение, увел. $\times 4500$; *б* – пластины распада твердого раствора в пироксене $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ из лунного грунта, доставленного автоматической станцией “Луна-20”. Светлые, примерно вертикально направленные пластины обогащены Ca и обеднены Mg по сравнению с основной матрицей. Изображение получено в оптическом микроскопе, увел. $\times 250$; *в* – структура распада в кубическом кристалле титаномагнетита (твердый раствор между магнетитом Fe_3O_4 и ульвошпинелью Fe_2TiO_4). Черные клетки – ульвошпинель, белые ячейки – магнетит. Изображение получено в электронном микроскопе, увел. $\times 100000$; на врезке – картина дифракции электронов.

твердого раствора сильно изменяется объем по сравнению с объемом смеси чистых фаз, взятых в том же количественном соотношении. Если при этом объем твердого раствора увеличивается, то по правилу Ле Шателье увеличение давления будет способствовать распаду раствора, а если объем твердого раствора меньше объема смеси чистых компонентов, то, наоборот, давление будет способствовать расширению пределов устойчивости твердого раствора. Если же объемы при замещении меняются мало, как это часто бывает, то определить априорно роль давления затруднительно и для этого необходимы специальные, иногда весьма трудоемкие эксперименты.

В тех случаях, когда поведение твердого раствора под влиянием изменения T и P известно или может быть предсказано, это можно использовать для решения обратной задачи, а именно для определения неизвестных температур и давления процесса кристаллизации по составу твердого раствора. На этом основаны методы генетической минералогии и петрологии: геотермометрия и геобарометрия [5]. Рассмотрим несколько примеров применения таких геотермометров и геобарометров. Если мы знаем, например, что в составе кальцита, составляющего главную часть всем известных мраморов, с ростом температуры увеличивается количество Mg, то можно по составу мрамора определить температуру его кристаллизации. Известно также, что величина x в формуле пирротина $Fe_{1-x}S$ заметно увеличивается с ростом температуры. Определив x с помощью химического анализа, можно установить температуру образования кристаллов пирротина с точностью примерно до $25^\circ C$. Много усилий экспериментаторов было потрачено на то, чтобы установить, как влияет давление на количество Fe в структуре сфалерита ZnS . Поскольку в этом случае вхождение железа в структуру сфалерита сильно увеличивает общий объем системы (структура сфалерита намного более рыхлая, чем структура пирротина, см. рис. 1), то повышение давления уменьшает количество железа в составе твердого раствора. Сейчас известно с большой степенью точности, какова эта зависимость, и поэтому можно по составу сфалерита установить, при каких давлениях он образовался. В частности, такие оценки очень важны для изучения метеоритов. Это открывает путь для определения размеров астероидов — родительских тел, из кото-

рых образовались метеориты, упавшие на Землю. Таким образом, состав сфалерита оказывается одним из наиболее эффективных космобарометров [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Знание природы смесимости в твердом состоянии имеет большое значение как для физики и химии синтетических веществ (в частности, для неорганического материаловедения), так и для наук о Земле — минералогии и геохимии. В природе практически невозможно найти чистые кристаллические минералы, все они представляют собой смеси — твердые растворы, иногда очень сложные по составу и структуре. Именно взаимной смесимостью в твердом состоянии главным образом и обусловлено то распределение химических элементов, которое зафиксировано составом оболочек Земли, горных пород, руд и минеральных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костов И. Кристаллография. М.: Мир, 1965.
2. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977.
3. Китайгородский А.И. Порядок и беспорядок в мире атомов. М.: Наука, 1977.
4. Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983.
5. Хисина Н.Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. М.: Наука, 1987.
6. Балабин А.И., Урусов В.С. // Геохимия. 1994. № 4. С. 580 — 596.

* * *

Вадим Сергеевич Урусов, профессор, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, действительный член Академии естественных наук РФ, зав. кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, зав. лабораторией геохимии твердого тела Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН. Автор около 300 научных публикаций, в том числе четырех монографий и трех учебников и учебных пособий. Соавтор открытия, лауреат премии имени А.Е. Ферсмана РАН. Область научных интересов: кристаллохимия минералов, геохимия твердого тела.