

Михаил Владимирович Морозов
кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии
Санкт-Петербургский горный институт

 morozov.minsoc.ru 

Кристаллохимия

лекция 16. Изоморфизм (глава 2).

специальность «Прикладная геохимия, минералогия, петрология», 3 семестр
2011

Типы изоморфизма

по характеру замещений атомов.

а) **Изовалентный.**

кальцит	$\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$
оливин	$\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$
топаз	$\text{F}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$

$\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{F}, \text{OH})_2 =$ гидроксил как единое целое («атом»)

б) **Гетеровалентный**
(замещаемые атомы имеют разную валентность).

возникает дисбаланс заряда:
 $??? \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$

2

Типы изоморфизма

по характеру замещений атомов.

б1. С сохранением занятых позиций:

гематит	$2\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$
галенит	$2\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Bi}^{3+}$
полевые шпаты	$\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$
пироксены	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+}$
циркон	$\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+} + \text{P}^{5+}$

3

Типы изоморфизма

по характеру замещений атомов.

б2. С уменьшением занятых позиций (с вычитанием):

структурная позиция освобождается = образуется **вакансия** \square

пример:

слюды $\text{K}[\text{есть три окт. позиции}]^{6+} \{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}(\text{F}, \text{OH})_2$

$3\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + \square_{\text{Mg}}$

уменьшение занятости октаэдрических позиций в ряду:
«триоктаэдрические» слюды \rightarrow «диооктаэдрические» слюды

вакансии распределяются статистически (равномерно)

4

Типы изоморфизма

по характеру замещений атомов.

б3. С увеличением занятых позиций (с внедрением):

итрофлюорит $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}_{\text{Ca}} + \text{F}^-_{\text{i}}$

структура как ПУ Ca^{2+} :
в тетраэдрах ионы F^- ,
октаэдры пусты
дополнительный F^-_{i} в октаэдрах
(= интерстициях)

Интерстиция – положение между занятыми структурными позициями.
= как бы «дополнительный» атом, нарушающий периодичность решётки (как и отдельная вакансия её нарушает)

Интерстиции типичны для минералов с каркасной структурой
(есть большие пустоты):

кварц $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$

5

Заселённость позиций

При данном составе минерала (а иногда и всегда для данного минерального вида), некоторые позиции могут быть заселены частично. Изоморфизм для этого **не обязателен!**

Процент занятости структурной позиции = **заселённость структурной позиции** (occupancy factor)

= не классический изоморфизм (замена атома на атом), а чередование атомов и вакансий («атомов не хватило для заполнения позиции», «структура уравновешена, добавлять атомы не нужно»)

6

Заселённость позиций

пример:

дигенит Cu_7S_4 $Fm\bar{3}m$ $Z = 1$

EM Основные данные Атомные позиции Состав и примесный состав WWW.Mindat - 2 WWW.CSDDB WWW.CSDDB
 CPDS карты Классификация Инфор. карты Энергия решетки Валентные связи АРХИВ

Дигенит (DIGENITE), [1], "искаженный" структурный тип - fluorite, DF
 Атомные позиции

№ п/п	x/a	y/b	z/c	W(j)	Заселённость
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	(5)
2	0.2500	0.2500	0.2500	0.0000	Cu=0.4500
3	0.3333	0.3333	0.3333	0.0000	S=0.1300

база данных «МИНКРИСТ»

7

Стехиометрия

– соотношение формульных компонентов

стехиометрическое соединение – с постоянным соотношением компонентов,
 нестехиометрическое – с переменным

нарушение стехиометрии обозначается введением в формулу неизвестных переменных x, y, z

примеры:

гр. пирротина Fe_{1-x}S
 • все атомы железа = Fe^{2+} → все позиции заняты ($\text{Fe} = \text{S}$)
 • часть железа = Fe^{3+} → остаются вакансии ($\text{Fe} < \text{S}$)
 ряд халькозина – дигенита Cu_xS

8

примеры

минерал	ион и его радиус (в пикометрах)	изоморфизм	ион, радиус	минерал
магнезит MgCO_3	Mg^{2+} 78	изовалентный совершенный $\Delta = 5\%$	Fe^{2+} 82	сидерит FeCO_3
корунд Al_2O_3	Al^{3+} 57	изовалентный несовершенный (до $\text{Al}_{1.3}\text{Cr}_{0.2}$) 12%	Cr^{3+} 64	эсколаит Cr_2O_3
сфалерит ZnS	Zn^{2+} 82	гетеровалентный ($3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{In}^{3+} + \square$) несовершенный (до $\text{Zn}_{0.97}\text{In}_{0.02}$) 13	In^{3+} 93	[нет в природе] In_2S_3
альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$ 98 + 39	гетеровалентный многоатомный несовершенный	$\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ 106 + 57	анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

«большой к большому» – как в рыбачьей сети

9

Корреляция в ионных парах

При вхождении в э.я. большего по размеру иона, структура становится более рыхлой («растягивается»), поэтому при многоатомном изоморфизме удобной парой становится также больший, а не меньший ион.

пример:

гранаты: корреляция между элементами по данным хим. анализа

замена парами: $\text{Mg} + \text{Al} \leftrightarrow \text{Ca} + \text{Fe}$
 78 57 106 82

миналы:

пироп $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
 \updownarrow
 андрадит $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

10

Эмпирические правила изоморфизма Гольдшмидта

Предел изоморфизма:

при разнице ионных радиусов более 15 % взаимное замещение ионов маловероятно

правило приближительное!

вероятность замещения растёт с ↑ T и сходства электронного строения ионов

11

Периодическая система

направления роста атомного радиуса (и исключения)

лантаноидное сжатие

12



Эмпирические правила изоморфизма Гольдшмидта

Полярность изоморфизма:

- мелкий ион легче входит на место крупного
- $KCl \leftarrow Na$
- ион с большим зарядом – на место иона с меньшим зарядом
- $Na^+ \leftarrow Ca^{2+} \leftarrow Y^{3+}, REE^{3+}$
- $Li^+ \leftarrow Mg^{2+} \leftarrow Sc^{3+}$

А. Е. Ферман: наиболее эффективны диагональные ряды + вследствие лантаноидного сжатия за La-Lu ряды становятся вертикальными

14



Изменение объёма эл. я.

ограничивает изоморфизм!

пример:

	Al^{3+}	Fe^{3+}
R_p , пм	53	65
минерал	корунд	гематит
	Al_2O_3	Fe_2O_3
		небольшая ячейка
		Вэ.я. больше на ~ 18 %
		изоморфизм весьма ограничен
минерал	гроссуляр	андрадит
	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	$Ca_3Fe^{3+}_2Si_3O_{12}$
		большая ячейка
		Вэ.я. больше на ~ 5 %
		= нет значительных напряжений
		совершенный изоморфизм

17

Изменение объёма эл. я.

ограничивает изоморфизм!

пример:

	Al^{3+}	Fe^{3+}	
R_p , пм	53	65	
минерал	Al_2O_3	Fe_2O_3	2/5
		Вэ.я. больше на ~ 18 %	
минерал	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	$Ca_3Fe^{3+}_2Si_3O_{12}$	2/10
		Вэ.я. больше на ~ 5 %	

Важна объёмная доля изоморфных атомов в э.я. (т.е. относительно общего числа атомов в формуле).

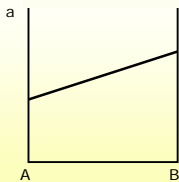
Соседние ячейки – как «кирпичи в стене». Если позиции в них заняты разными атомами, между э.я. возникают напряжения.

18

Правило Вегарда

При совершенном изоструктурном изоморфизме: по мере замещения непрерывно меняется хим. состав, непрерывно меняется объем э.я. →

параметры э.я. твёрдого раствора являются линейной функцией его состава :



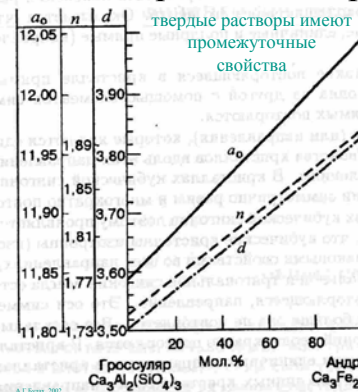
$$a_{SS} = a_A \cdot X_A + a_B \cdot X_B$$

При низкой симметрии – каждый параметр (a, b, c)

возможны отклонения

19

Правило Вегарда



твёрдые растворы имеют промежуточные свойства

⇒ Состав бинарного твёрдого раствора можно определить рентгеновским (э.я.) и другими физическими методами.

20

Точечные дефекты

При значительных концентрациях (~ 0.0n – n %) изоморфные компоненты учитываются в формуле минерала и заметно влияют на параметры ячейки, плотность и т.п.

При малых («следовых») концентрациях (~ г/т) они проявляются в виде «случайных» атомов, вакансий (или их групп), нарушающих периодичность решётки.

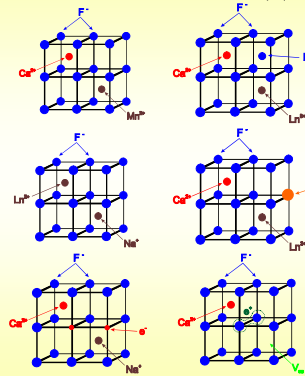
При этом каждое нарушение (изоморфное замещение, вакансия, дополнительный атом в интерстиции) индивидуально.

Такие нарушения называются **точечными дефектами**.

Точечные дефекты могут сильно влиять на свойства минерала (окраска, проводимость, прочность и многие другие).

21

Точечные дефекты



Некоторые типы точечных дефектов во флюорите, которые являются центрами окраски и люминесценции.

22

Практическое значение изоморфизма

1. Комплексное использование руд.

Редкие элементы растворяются в порообразующих минералах:

сфалерит	ZnS	Zn ← In, Cd
галенит	PbS	Pb ← Ag

23

2. Модификация полезных свойств.

полихромный ювелирный турмалин:



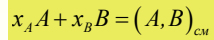
черный железистый турмалин (шерл)

24

Термодинамика изоморфизма

внимание, рассуждаем:

- растворение – это химическая реакция
- образование твёрдого раствора (смещение) – тоже



- любая реакция имеет энергетический эффект, он может быть выражен через изобарный потенциал смещения $\Delta G_{см}$:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T \Delta S_{см}$$

тепловой эффект
образования твёрдого
раствора

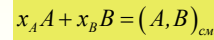
энтропийный эффект
образования тв. р-ра

25

Термодинамика изоморфизма

внимание, рассуждаем:

- растворение – это химическая реакция
- образование твёрдого раствора (смещение) – тоже



- любая реакция имеет энергетический эффект, он может быть выражен через изобарный потенциал смещения $\Delta G_{см}$:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T \Delta S_{см}$$

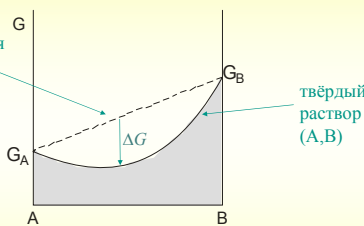
- знак $\Delta G_{см}$ определяет направление реакции

< 0 образуется твёрдый раствор
> 0 распад твёрдого раствора

26

Термодинамика изоморфизма

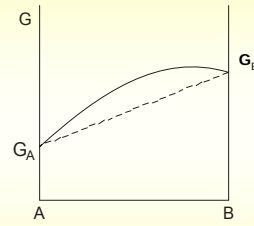
механическая
смесь
фаз А и В



твёрдый
раствор
(А,В)

27

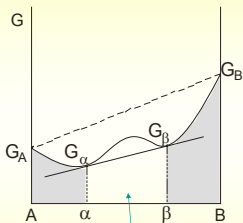
Термодинамика изоморфизма



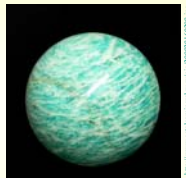
твёрдый раствор
неустойчив,
будет распадаться

28

Термодинамика изоморфизма



участок ограниченной смесимости
(область распада твёрдого раствора)



29

Термодинамика изоморфизма

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T \Delta S_{см}$$

тепловой эффект
образования твёрдого
раствора

энтропийный эффект
образования тв. р-ра

Оптимальные условия: $\Delta H = 0, \Delta S > 0$

→ $\Delta G_{см}$ всегда растёт с повышением температуры
(т.е. взаимная растворимость компонентов т.р. увеличивается)

поэтому изоморфная ёмкость кристаллов растёт с температурой

30

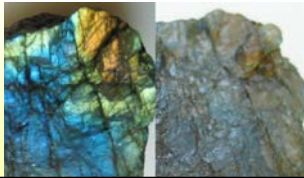
Термодинамика изоморфизма

пример: полевые шпаты (плаггиоклазы)
распад твёрдого раствора приводит к иризации света
(интерференция света на ламеллях разного состава)

Высокие температуры

Альбит	Олигоклаз	Андалит	Лабрадор	Битовнит	Анортит
10	Паристерит	Фаза А	Фаза Б	Фаза В	Фаза Г
	30	50	70	80	

Низкие температуры



31

Два подхода кристаллохимии

Взаимно дополняют друг друга:

- 1) **геометрический подход** (радиусы ионов, полиэдры, межатомные расстояния)
- но он рассчитан на стандартные условия и не является строго количественным
- 2) **термодинамический подход** (энергия кристалла, равновесное состояние, направление реакции)
- но он является «валовым», малые искажения идеальности кристалла описывает трудоёмко

32

Два подхода кристаллохимии

!!! оба подхода дают качественно сходные результаты

пример:

при высокой Т –

- (а) твёрдый раствор термодинамически более устойчив,
- (б) из-за температурного расширения, атомные позиции менее требовательны к стандартному радиусу ионов

(при расхождении выводов – необходимо специальное исследование поведения минерала)

33