

NATURAL SELECTION OF MINERAL SPECIES

V. S. URUSOV

It is known that the number of stable and abundant mineral species – natural chemical compounds – is extremely limited when compared to the number of possible synthetic compounds. The main reasons of such a phenomenon are shown to be the pronounced displacement of acid–base equilibria and the solid solutions formation. These events are of crystallo-chemical nature and can be described by means of simple models and rules.

Известно, что число устойчивых и достаточно распространенных минеральных видов – природных химических соединений чрезвычайно ограничено по сравнению с возможным числом синтетических веществ. Основные причины этого феномена заключаются в резком смещении обменных кислотно-основных равновесий и образовании твердых растворов. Эти явления имеют кристаллохимическую природу и могут быть описаны с помощью простых моделей и правил.

© Урусов В.С., 1998

ЕСТЕСТВЕННЫЙ ОТБОР МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ

В. С. УРУСОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ОГРАНИЧЕННОСТЬ ЧИСЛА МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ

Среди более 10 млн известных сейчас химических соединений неорганические составляют несколько сот тысяч. Рентгеноструктурное изучение выявило более 30 тыс. кристаллов различного строения (структурных типов) среди органических и около 2 тыс. среди неорганических веществ, что значительно расширило представления о законах их образования и свойствах. Вместе с тем, по данным [1] на конец 1987 года, установлено не более 3300 минеральных видов – природных химических соединений и гораздо меньшее количество различных структурных типов несмотря на применение в последние десятилетия мощной лабораторной техники, которая позволяет находить и определять химический состав частиц, имеющих микронные размеры. Благодаря этим методам в настоящее время ежегодно открывают лишь около 50–60 новых минералов, преимущественно очень редких и представленных единичными находками. Поэтому многие естествоиспытатели продолжают задавать вопрос: почему число известных минеральных видов столь невелико?

Следует учесть, что большая часть земных минералов образуется на поверхности Земли в условиях взаимодействия внешней части ее твердой оболочки с гидросферой, атмосферой и биосферой. Это взаимодействие протекает особенно интенсивно тогда, когда на поверхности обнажаются глубинные породы, которые неравновесны с новой для них средой – природными водами, газами, живыми организмами. В связи с этим почти 2 тыс. минеральных видов содержат воду или гидроксил-ион, что отражает огромную роль воды в земной минералогии.

В глубинных оболочках Земли, где благодаря высоким температурам и давлениям равновесное состояние достигается значительно легче, число минеральных видов сильно уменьшается. В магматическом процессе образуется около 200 минералов, в гидротермальном – около 500 (не считая очень редких). В строении мантии Земли принимают участие лишь единицы или первые десятки видов, а ядро, вероятно, сложено лишь одной минеральной фазой – металлической.

В космической минералогии число минеральных видов измеряется десятками либо несколькими сотнями. Например, в веществе, доставленном

с поверхности Луны, лишенной воды и атмосферы, достоверно установлено около 90 минералов, из них только два новых. В метеоритах всех известных сейчас типов найдено 175 минералов, из них около одной трети специфичны для этих космических тел, а 17 минеральных видов обнаружено впервые именно в метеоритах [2].

Эти цифры особенно поражают, если сопоставить их с числом возможных сочетаний почти из 90 химических элементов, стабильно существующих в природе: оно оценивается цифрой с несколькими десятками нулей. Известно также, что число синтетических веществ ежегодно возрастает почти на 0,5 млн, а возможности такого синтеза далеко не исчерпаны. Следовательно, при появлении устойчивых минеральных видов в природе действует своего рода естественный отбор. Механизм, которому подчиняется такой отбор, имеет кристаллохимическую природу, поэтому уместно начать с рассмотрения основных кристаллохимических свойств химических элементов.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Напомним, что геохимическая классификация химических элементов, предложенная В.М. Гольдшмидтом в 1933 году (рис. 1), практически совпадает с их химической и кристаллохимической классификацией [3, 4]. Действительно, атомы литофильных (от греч. lithos – камень) элементов, сконцентрированных в оксидных и силикатных фазах (включая кислород и кремний), имеют в ионизированном состоянии строение типа атомов благородных газов, халькофильные (от греч. chalkos – медь) элементы,

дающие соединения с серой и ее аналогами (селеном, теллуром, мышьяком и другими халькогенами), обычно принадлежат к элементам побочных групп Периодической системы с заполненной 18-электронной оболочкой, предшествующей валентной оболочке, образующие металлическую фазу метеоритов и, вероятно, ядро Земли, – переходные металлы с незаконченной *d*-оболочкой и, наконец, типичные атофилы (от греч. atmos – воздух) – инертные газы и азот, образующий самую прочную из двухатомных молекул N₂.

Кроме того, В.М. Гольдшмидт отметил различное положение отдельных геохимических групп элементов на кривой периодической зависимости атомных объемов от порядкового номера (рис. 2): атофилы и литофилы располагаются на пиках кривых, а халькофилы и особенно сидерофилы скапливаются у минимумов, причем первые из них оказываются на восходящих, а вторые вместе с частью литофилов – на нисходящих склонах глубоких впадин. Иными словами, размеры или радиусы атомов отдельных групп элементов резко отличают их друг от друга.

Если характеризовать размеры элементов радиусами их ионов, то ситуация несколько изменится (рис. 3): размеры ионов литофильных элементов варьируют в широких пределах, от очень мелких Be²⁺ и Si⁴⁺ до очень крупных Cs⁺ и Ba²⁺, а некоторые из халькофильных ионов оказываются относительно крупными (Au⁺, Hg²⁺, Tl⁺, Pb²⁺). Это различие играет определенную роль в поведении отдельных элементов внутри больших геохимических групп и будет отмечено ниже. Кроме того, полезно обратить

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II	III	IV	V	VI	VII	()
1	¹ H																	² He
2	³ Li	⁴ Be	⁵ B										⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne	
3	¹¹ Na	¹² Mg	¹³ Al										¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar	
4	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
6	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷⁻⁷¹ TR	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U												

1
 2
 3
 4

Рис. 1. Периодическая система и геохимическая классификация химических элементов: 1 – атофильные, 2 – литофильные, 3 – халькофильные, 4 – сидерофильные

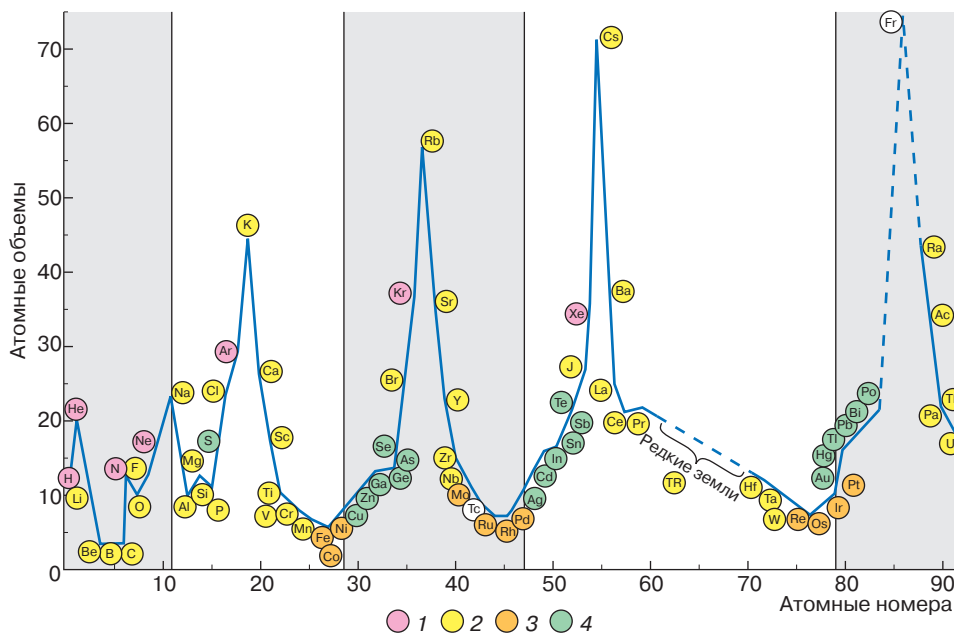


Рис. 2. Периодическая зависимость атомных объемов и геохимические классы химических элементов: 1 – атмосферные, 2 – сидерофильные, 3 – литофильные, 4 – халькофильные

внимание по крайней мере еще на две особенности ионных радиусов: они мало изменяются в диагональных направлениях (см., например, ряд $\text{Li}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Sc}^{3+} - \text{Zr}^{4+}$), а элементы шестого периода, стоящие после La, имеют практически такие же размеры, что и их более легкие аналоги по группам (ср.: $\text{Hf}^{4+} - \text{Zr}^{4+}$, $\text{Nb}^{5+} - \text{Ta}^{5+}$, $\text{W}^{6+} - \text{Mo}^{6+}$), в результате того, что в ряду лантаноидов ($\text{Ce}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$) происходит заметное уменьшение радиусов ионов этих трехвалентных элементов (так называемое лантаноидное сжатие).

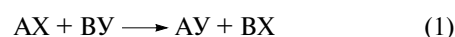
Еще одно важное (и необходимое для наших целей) свойство химических элементов – их электроотрицательность (ЭО), которая есть относительная мера способности атома удерживать свои электроны и принимать в свою валентную оболочку чужие (то есть электроны партнеров по химической связи). Если ЭО атомов, участвующих в образовании связи, равны или близки друг к другу, то такие связи образуются без сколько-нибудь существенного переноса электронов от одного атома к другому и называются ковалентными. Между элементами с сильно различающимися значениями ЭО образуются ионные связи, для которых характерен перенос электронов от атома с меньшей ЭО к атому с большей ЭО, в результате чего атомы приобретают электрические заряды. Между этими двумя крайними случаями существуют связи промежуточного, ионно-ковалентного (полярного) типа, которые можно охарактеризовать разными степенями ионности.

Как видно из рис. 4, электроотрицательность растет вдоль каждого периода слева направо и, как

правило, уменьшается сверху вниз в каждой группе. Это приводит к тому, что элементы с самой низкой электроотрицательностью (электроположительные элементы – типичные металлы) находятся внизу слева в Периодической системе, а элементы с наибольшей электроотрицательностью (типичные неметаллы) – наверху справа (см. рис. 4). Металлы и неметаллы разделяются в Периодической системе диагональным поясом металлоидов ($\text{Si} - \text{Ge} - \text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$) с промежуточной ЭО. Таким образом, литофильные элементы принадлежат к наиболее типичным металлам главных подгрупп, с одной стороны, и наиболее типичным неметаллам (кислород, фтор) – с другой. Элементы с промежуточными значениями ЭО распределяются между халькофилами (сера и ее аналоги – селен и теллур, мышьяк и его аналоги – сурьма и висмут, металлы побочных подгрупп 1, 2 и 3-й групп Периодической системы) и сидерофилами (обычно это переходные металлы).

ПРАВИЛА СМЕЩЕНИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ, ГЕОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И ЗАПРЕЩЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ (РАЗРЕШЕННЫЕ И ЗАПРЕЩЕННЫЕ СОЧЕТАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ)

В конечном счете разделение элементов на отдельные геохимические группы определяется направлением обменных равновесий типа



С термодинамической точки зрения вопрос решается просто: если тепловой эффект такой реакции

Период	Подгруппа																		
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa				Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
1																	H 1 ⁺ 0,035 1 ⁺ 0,186	He 0 0,122	
2	Li 1 ⁺ 0,068	Be 2 ⁺ 0,034											B 3 ⁺ (0,020)	C 4 ⁺ 0,020 4 ⁺ (0,015) 4 ⁺ (0,260)	N 3 ⁺ 5 ⁺ 0,015 3 ⁺ 0,148	O 2 ⁺ 0,136	F 1 ⁺ 0,133	Ne 0 0,160	
3	Na 1 ⁺ 0,098	Mg 2 ⁺ 0,074											Al 3 ⁺ 0,057	Si 4 ⁺ 0,039	P 5 ⁺ 0,035 3 ⁺ 0,186	S 2 ⁺ 0,182 6 ⁺ (0,0123)	Cl 1 ⁺ 0,181 7 ⁺ (0,026)	Ar 0 0,192	
4	K 1 ⁺ 0,133	Ca 2 ⁺ 0,104	Sc 3 ⁺ 0,083	Ti 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,069 4 ⁺ 0,064	V 2 ⁺ 0,072 3 ⁺ 0,057 4 ⁺ 0,061 5 ⁺ 0,040	Cr 2 ⁺ 0,083 3 ⁺ 0,070 4 ⁺ 0,052 5 ⁺ 0,035 7 ⁺ (0,046)	Mn 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,052 5 ⁺ 0,035 7 ⁺ (0,046)	Fe 2 ⁺ 0,080 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,052 5 ⁺ 0,035 7 ⁺ (0,046)	Co 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,067 4 ⁺ 0,052 5 ⁺ 0,035 7 ⁺ (0,046)	Ni 2 ⁺ 0,074	Cu 1 ⁺ 0,098 2 ⁺ 0,080	Zn 2 ⁺ 0,083	Ga 3 ⁺ 0,062	Ge 2 ⁺ 0,065 4 ⁺ 0,044	As 3 ⁺ 0,069 5 ⁺ (0,047) 3 ⁺ (0,115)	Se 2 ⁺ 0,193 4 ⁺ 0,069 6 ⁺ 0,035	Br 1 ⁺ 0,196 7 ⁺ (0,039)	Kr 0 0,198	
5	Rb 1 ⁺ 0,149	Sr 2 ⁺ 0,120	Y 3 ⁺ 0,097	Zr 4 ⁺ 0,082	Nb 4 ⁺ 0,067 5 ⁺ 0,066	Mo 4 ⁺ 0,068 6 ⁺ 0,065	Tc	Ru 4 ⁺ 0,062	Rh 3 ⁺ 0,075 4 ⁺ 0,065	Pd 4 ⁺ 0,064	Ag 1 ⁺ 0,113 2 ⁺ 0,099	Cd 2 ⁺ 0,099	In 1 ⁺ 0,130 3 ⁺ 0,082	Sn 2 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,067	Sb 3 ⁺ 0,090 5 ⁺ 0,062 3 ⁺ 0,208	Te 2 ⁺ 0,211 4 ⁺ 0,089 6 ⁺ (0,056)	I 1 ⁺ 0,220 7 ⁺ (0,050)	Xe 0 0,218	
6	Cs 1 ⁺ 0,165	Ba 2 ⁺ 0,138	La 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,090	Hf 4 ⁺ 0,082	Ta 5 ⁺ (0,052)	W 4 ⁺ 0,068 6 ⁺ 0,065	Re 6 ⁺ 0,052	Os 4 ⁺ 0,065	Ir 4 ⁺ 0,065	Pt 4 ⁺ 0,064	Au 1 ⁺ 0,137 2 ⁺ 0,112	Hg 2 ⁺ 0,112	Tl 1 ⁺ 0,138 3 ⁺ 0,105	Pb 2 ⁺ 0,126 4 ⁺ 0,075	Bi 3 ⁺ 0,120 5 ⁺ (0,074) 3 ⁺ 0,213	Po	At	Rn 0 0,218	
7	Fr	Ra 2 ⁺ 0,144	Ac 3 ⁺ 0,111	Ku															
Лантаноиды			Ge 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,088	Pr 3 ⁺ 0,100	Nd 3 ⁺ 0,099	Pm 3 ⁺ (0,098)	Sm 3 ⁺ 0,097	Eu 3 ⁺ 0,097	Gd 3 ⁺ 0,094	Tb 3 ⁺ 0,089	Dy 3 ⁺ 0,088	Ho 3 ⁺ 0,086	Er 3 ⁺ 0,085	Tm 3 ⁺ 0,085	Yb 3 ⁺ 0,081	Lu 3 ⁺ 0,080			
Актиноиды			Th 3 ⁺ 0,108 4 ⁺ 0,095	Pa 3 ⁺ 0,106 4 ⁺ 0,091	U 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,089	Np 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,088	Pu 3 ⁺ 0,101 4 ⁺ 0,086	Am 3 ⁺ 0,100 4 ⁺ 0,085	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Рис. 3. Величины ионных радиусов (по Н.В. Белову и Г.Б. Бокию) и геохимическая классификация элементов

Период	Подгруппа																
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa				Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb
1																	H 2,2
2	Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,5	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,1
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti II 1,5 IV 1,6	V III 1,6 IV 1,7 V 1,9	Cr II 1,6 III 1,7 VI 2,2	Mn II 1,6 III 1,7 IV 1,9 VII 2,3	Fe II 1,8 III 1,9	Co 1,9 2,0	Ni 1,9 2,0	Cu I 1,8 II 2,0	Zn 1,6	Ga 1,7	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,9
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr II 1,4 IV 1,5	Nb III 1,6 V 1,8	Mo IV 1,8 VI 2,1	Tc V 1,9 VII 2,2	Ru II 2,0 IV 2,1 VI 2,2	Rh 2,0 2,1 2,2	Pd 2,1 2,2 2,3	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn II 1,8 IV 2,0	Sb III 1,9 V 2,2	Te 2,3	I 2,6
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,2	Hf II 1,3 IV 1,5	Ta III 1,5 V 1,7	W IV 1,8 VI 2,1	Re V 1,9 VII 2,2	Os II 2,0 IV 2,1 VI 2,3	Ir 2,1 2,2 2,3	Pt 2,1 2,2 2,3	Au I 2,0 III 2,3	Hg 1,8	Tl I 1,4 III 1,9	Pb II 1,9 IV 2,1	Bi III 2,0 V 2,2	Po 2,2	At 2,3
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1														
Актиноиды			Th IV 1,3	Pa IV 1,3 V 1,5	U IV 1,4 V 1,6 VI 1,8	Np IV 1,4 V 1,6 VI 1,8											

Рис. 4. Электроотрицательность и геохимическая классификация элементов

достаточно большой по величине и имеет отрицательный знак ($\Delta H(1) < 0$, реакция (1) экзотермическая), то по принципу Бергто она смещена вправо, в сторону образования соединений АУ и ВХ.

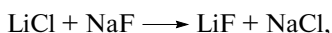
Если все кристаллы, участвующие в реакции (1), чисто ионные, то по приближенному уравнению А.Ф. Капустинского энергия решетки любого из четырех участвующих в реакции кристаллов может быть представлена в виде

$$U_{AX} = -332mz_A z_X / (r_A + r_X), \quad (2)$$

где m — число атомов в молекуле АХ (в данном случае $m = 2$), z_A и z_X — валентности (заряды ионов z_+ , z_-), r_A и r_X — радиусы катиона А и аниона Х. Здесь и далее энергетические величины выражены в ккал/моль и относятся либо к молю вещества, задаваемого формульной единицей, либо к соответствующему количеству веществ, участвующих в химической реакции. Аналогичные формулы для энергии решетки могут быть записаны для остальных трех кристаллов. Затем нетрудно отыскать величину $\Delta H(1)$:

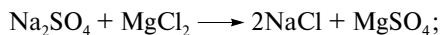
$$\Delta H = -332mz_+ z_- \left[\frac{1}{r_A + r_Y} + \frac{1}{r_B + r_X} - \frac{1}{r_A + r_X} - \frac{1}{r_B + r_Y} \right]. \quad (3)$$

В данном случае для выполнения неравенства $\Delta H(1) < 0$ необходимо, чтобы в стабильной паре кристаллов (АУ и ВХ) один из них, например АУ, был сочетанием наименьших по размеру катиона и аниона (например, $r_A < r_B$ и $r_Y < r_X$), а второй — сочетанием наиболее крупных по размеру катиона и аниона (ВХ). Именно это обеспечивает энергетический выигрыш, например, в реакции



которая сопровождается заметным экзотермическим тепловым эффектом ($\Delta H = -11$ ккал/моль), стабильно образуются кристаллы из самых мелких (Li^+ , $r = 0,70 \text{ \AA}$, F^- , $r = 1,33 \text{ \AA}$) и самых крупных (Na^+ , $r = 1,00 \text{ \AA}$, Cl^- , $r = 1,81 \text{ \AA}$) ионов. И действительно, в природе обычен галит NaCl , а виллиомит NaF очень редок.

Подобным же образом решаются и другие варианты этой задачи, если по-прежнему использовать приближение (2). Так, если в реакции участвуют ионы с разными зарядами, то в стабильной паре кристаллов оказывается соединение катиона и аниона с более высокими зарядами, например:

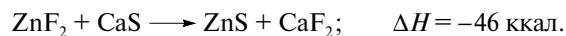


$$\Delta H = -18 \text{ ккал.}$$

Здесь ведущим оказывается процесс образования кристалла MgSO_4 , в котором сочетаются двухвалентные катион и анион.

Однако при переходе к более широкому кругу веществ обнаружили серьезные расхождения пред-

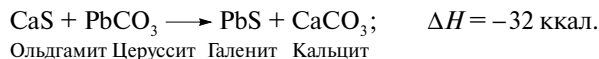
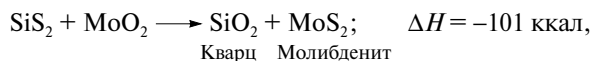
сказаний ионной теории с наблюдениями и экспериментом. Вот лишь один из примеров:



В этой обменной реакции, согласно ионным правилам, должно быть стабильным сочетание более мелкого катиона Zn^{2+} с более мелким анионом F^- . Но опыт показывает (и это подтверждается очень большим экзотермическим тепловым эффектом реакции), что имеется практически полное смещение равновесия в другую сторону, в сторону образования сфалерита ZnS и флюорита CaF_2 . И если эти минералы хорошо известны и широко встречаются, то ZnF_2 отсутствует в природе совсем, а ольдгамит CaS найден только в метеоритах.

Из анализа подобных исключений следует, что в стабильной паре соединений оказывается наиболее ковалентное (ZnS , разность электроотрицательностей $\Delta\chi = 0,9$) и наиболее ионное (CaF_2 , разность электроотрицательностей $\Delta\chi = 3,0$) сочетания элементов, которые являются также сочетаниями слабой льюисовской (или обобщенной) кислоты (S) и слабого основания (Zn), а также сильной кислоты (F) и сильного основания (Ca). Эта формулировка полностью соответствует старому правилу химиков: сильная кислота предпочитает взаимодействовать с сильным основанием, а слабая кислота — со слабым основанием.

Принципиальное значение имеет решение вопроса о сродстве элементов к кислороду и сере, поставленного еще на заре геохимии и кристаллохимии В.М. Гольдшмидтом (который был одним из создателей этих наук), ибо ответ на него явился бы объяснением геохимического разделения элементов на такие большие группы, как литофилы и халькофилы. Уже давно было отмечено, что литофилы, то есть элементы, склонные давать кислородные соединения, образуют в них существенно ионные связи, а халькофилы (элементы, склонные к устойчивым соединениям с серой и ее аналогами) образуют с ними существенно ковалентные соединения. Однако само по себе это правильное замечание еще не объясняет сущности сродства. Выявить его можно лишь теоретически анализируя причины смещения равновесия в обменных реакциях типа



В устойчивых парах здесь оказываются минералы весьма распространенных ассоциаций (кварц и молибденит, галенит и кальцит), тогда как противоположные им пары либо не встречаются в природе совсем (SiS_2 и MoO_2), либо никогда не встречаются вместе (ольдгамит — минерал некоторых метеоритов, церуссит — минерал гидротермальных жил), ибо их реакция между собой привела бы к появлению более устойчивой пары.

Простой анализ этих равновесий возможен, если прибегнуть к постулату Л. Полинга, согласно которому энергия связи соединения может быть подсчитана по уравнению

$$E = -\sum_i^m \Delta H_i - k \sum_{i,j}^m (\chi_i - \chi_j)^2, \quad (4)$$

где ΔH_i – энтальпия образования i -атома из соответствующего простого вещества в стандартном ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$) состоянии, m – число атомов в формуле соединения, χ_i , χ_j – электроотрицательности связанных между собой атомов, k – некоторая положительная константа.

Тогда уравнение для теплоты реакции (1) будет следующим:

$$\Delta H(1) = -k[(\chi_A - \chi_Y)^2 + (\chi_B - \chi_X)^2 - (\chi_A - \chi_X)^2 - (\chi_B - \chi_Y)^2] = -k(\chi_B - \chi_A)(\chi_Y - \chi_X), \quad (5)$$

так как все тепловые эффекты образования атомов из простых веществ взаимно сократятся.

Отрицательное значение правая сторона уравнения (5) принимает тогда, когда в стабильной паре соединений оказывается сочетание более электроположительного катиона А ($\chi_A < \chi_B$) и более электроотрицательного аниона Y ($\chi_Y > \chi_X$), а следовательно, и более электроотрицательного катиона В и менее электроотрицательного аниона X. Это означает, что устойчивым является действительно сочетание наиболее ионного АУ и наиболее ковалентного ВХ из четырех возможных соединений.

Особенно большой выигрыш энергии в таких обменных реакциях обеспечивается в том случае, когда правило максимальной полярности связи действует одновременно с правилом сочетания меньшего по размеру катиона и меньшего по размеру аниона (как при образовании кварца SiO_2 и молибденита MoS_2 в одном из приведенных выше примеров).

Именно такого рода равновесия и приводят к резкому разделению элементов по признаку их сродства к кислороду и сере – на литофилы и халькофилы соответственно. Появление стабильных сочетаний внутри отдельных классов минералов (силикатов, сульфидов) строго подчиняется тем же правилам смещения обменных равновесий. Таким путем удалось объяснить, например, постоянную связь золота с теллуром, а меди с серой. Стало понятным характерное сочетание небольших и высокозаряженных катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+}) с ортосиликатным анионом $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в островных структурах (оливин, гранат, кианит), а более крупных и с низкими зарядами (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) – с большими по размеру алюмосиликатными анионами типа $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ в каркасных структурах (полевые шпаты, фельдшпатоиды).

Итак, именно смещение обменных равновесий, подчиняющееся кристаллохимическим и термодинамическим законам, является основным способом естественного отбора среди минеральных видов и

способствует широкому распространению одних из них за счет полного отсутствия других.

ИЗОМОРФНОЕ РАССЕЯНИЕ И МАСКИРОВКА РЕДКИХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Другим важнейшим фактором, ограничивающим число минеральных видов, является изоморфизм, то есть способность атомов разных химических элементов замещать друг друга в одних и тех же позициях кристаллической структуры, что приводит к образованию твердых растворов [5, 6]. Главными условиями изоморфизма являются близость размеров атомов или ионов, замещающих друг друга, и близость таких химических свойств, как, например, электроотрицательностей. Известно, что даже при близости размеров (Å) ионы Na^+ ($r = 0,95$) и Cu^+ ($r = 0,96$), K^+ ($r = 1,33$) и Ag^+ ($r = 1,26$), Ca^{2+} ($r = 0,99$) и Hg^{2+} ($r = 1,10$) не образуют изоморфных смесей из-за большого различия электроотрицательностей ($\chi_{\text{Na}} = 0,9$, $\chi_{\text{Cu}} = 1,9$, $\chi_{\text{K}} = 0,8$, $\chi_{\text{Ag}} = 1,9$, $\chi_{\text{Ca}} = 1,0$, $\chi_{\text{Hg}} = 1,9$), то есть, иными словами, из-за разного характера химической связи с какими-либо одинаковыми по размеру атомами. В общем принято считать, что условиями, благоприятными для изоморфного замещения, являются относительное различие размеров, не превышающее 15% ($\Delta r/r \leq \leq 0,15$), и разности электроотрицательностей $\Delta \chi$ не более 0,4. Однако не следует забывать, что пределы взаимной смесимости резко расширяются с ростом температуры и другие факторы могут способствовать изоморфизму [6].

Есть несколько химических элементов, которые вообще не образуют собственных минеральных фаз, а входят в кристаллические постройки более распространенных идеальных изоморфных партнеров. Таковы рубидий, постоянно замещающий калий в распространенных полевых шпатах и слюдах, гафний, полностью маскирующийся в минералах циркония, в которых он и был обнаружен, и рений, целиком находящийся в минералах молибдена, прежде всего в молибдените. Несколько других элементов образуют только очень редкие собственные минералы – это германий и галлий, спрятанные почти полностью в минералах кремния и алюминия соответственно, скандий, постоянный спутник магния, тантал и ниобий, замещающие титан во многих минералах. К этому перечню надо добавить еще группу платиноидов (шесть элементов), а также редкие земли и иттрий (пятнадцать элементов), образующие благодаря тесным изоморфным связям между собой почти исключительно общие кристаллические постройки. Наконец, сюда же относятся кадмий, индий и таллий, которые, как правило, входят в виде примесей в сульфидные минералы полиметаллических руд (сфалерит, галенит, халькопирит). Таким образом, почти треть всех стабильных элементов либо не дает собственных минералов, либо образует очень редкие минералы, встречающиеся в специфических условиях.

Характерна зависимость между числом минеральных видов и атомным весом элемента: чем тяжелее элемент, тем меньше его распространенность и тем менее вероятно для него большое число минералов. Конечно, это не закон, а лишь правило, из которого имеется много исключений (например, висмут, золото). К примеру, цезий, гораздо менее распространенный, чем его аналог рубидий, тем не менее дает собственные минералы, из которых наиболее известен поллуцит $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. Это связано с тем, что в результате большого различия радиусов K^+ и Cs^+ ($\Delta r/r = 20\%$) они не могут быть изоморфными в той же степени, как K^+ и Rb^+ ($\Delta r/r = 10\%$), и поэтому слишком крупный Cs^+ вынужден накапливаться в остаточных расплавах и выделяться из них в виде собственных минералов. Подобна судьба и слишком мелкого Ve^{2+} ($r = 0,31 \text{ \AA}$), который не находит себе изоморфных партнеров среди более распространенных элементов и образует собственные минералы (берилл, фенакит) в конечных продуктах кристаллизационной дифференциации. Еще один показательный пример касается минералогии теллура. В отличие от более легкого аналога по группе — селена теллур слишком сильно отличается по размеру от своего потенциального изоморфного хозяина серы (S—Se, $\Delta r/r = 7\%$; S—Te, $\Delta r/r = 19\%$). Это не позволяет ему так же широко пользоваться гостеприимством сульфидных минералов, как селену, и в результате число минералов Te, примерно в 35 раз менее распространенного, чем Se, оказывается сравнимым или даже большим, чем минералов Se.

ИСКЛЮЧЕНИЯ, КОТОРЫЕ ТОЛЬКО ПОДТВЕРЖДАЮТ ПРАВИЛО

Картина, нарисованная выше, была бы неполной, если не указать некоторые исключения. Среди них одним из наиболее ярких является весьма специфический минералогический мир щелочных пород, примеры которых дают известные горные массивы Хибинских и Ловозерских тундр на Кольском полуострове. Эти породы представляют собой уникальные кладовые редких элементов, которые в них многократно концентрируются. Именно здесь только за 25 последних лет было открыто 114 новых минеральных видов, а всего в этих массивах присутствует около 500 видов, что значительно больше, чем в любом другом горном массиве или месторождении [7]. Подавляющая часть новых находок относится к минералогическим редкостям и, кроме того, весьма часто нестабильным на земной поверхности. Так, десятки из этих минералов растворимы в воде и могут сохраняться только на больших глубинах в специфических по составу и происхождению ультращелочных породах. Само появление этих необычных минералов обязано уникальным условиям (составу, температуре и давлению) среды, и у них нет шансов сохраниться при изменении условий, например при выветривании.

Другие события, которое дают много новых минеральных видов, сопровождают современные вулканические извержения. При конденсации вулканических газов в кратерах и вблизи них кристаллизуются налеты солей серной, соляной кислот и их аналогов (арсенаты, ванадаты). Хорошо известен, например, легко растворимый в воде нашатырь NH_4Cl , который встречается как продукт возгонов в кратерах вулканов и пустотах среди застывших лав (Везувий, Этна). В холодных fumarолах камчатских вулканов встречаются скопления нашатыря в несколько тонн весом.

С вулканом Кудрявым на острове Итуруп (Курилы) связано недавнее сенсационное открытие [8] единственного минерала рения — ReS_2 . Самостоятельная кристаллизация этого вещества и практически полное отделение его от обычного хозяина примесей рения — молибденита MoS_2 требуют совершенно исключительных условий — увеличения концентрации рения на восемь порядков против обычных и очень узкого интервала температур и давлений.

Таким образом, можно утверждать, что новые открытия минеральных видов, которые, несомненно, еще предстоит сделать пытливым испытателям природы, не смогут в корне изменить основы наших представлений о природе того естественного отбора, который столь резко отличает химию Земли и известного нам Космоса от препаративной и технологической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Fleischer M.* Glossary of Mineral Species. Tucson: Mineral Record, Inc., 1987.
2. *Yaroshevsky A.A., Bulakh A.G.* In: Advanced Mineralogy / Ed. A.S. Marfunin. N.Y.: Springer, 1994. Vol. 1. P. 27–36.
3. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1979.
4. *Урусов В.С.* Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975.
5. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977.
6. *Урусов В.С.* Твердые растворы в мире минералов // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 11. С. 54–60.
7. *Хомяков А.П.* // Природа. 1996. № 5. С. 62–74.
8. *Korzhinsky M.A., Tkachenko S.I., Shmulovich K.I. et al.* // Monthly Nature. 1994. Vol. 2, № 5. P. 77–78.

* * *

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. Область научных интересов: кристаллохимия минералов, геохимия твердого тела. 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.