

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИДЕЙ ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

В. С. УРУСОВ

А. Е. Ферсман является не только одним из создателей геохимии — ему принадлежит ряд оригинальных идей в других областях знания, прежде всего в области кристаллохимии. Его можно с полным правом считать родоначальником того направления в кристаллохимии, которое сейчас получило название «энергетической» кристаллохимии.

Все научное творчество Ферсмана демонстрирует универсальность научного метода и условность границ между науками. Начиная свою фундаментальную четырехтомную «Геохимию», публиковавшуюся в период 1934—1937 гг., ученый рассмотрел соотношение геохимии с 20 другими смежными науками, среди которых науки о Земле, физические и химические науки, астрофизика и философия.

Понятно также, почему он выбрал эпиграфом к первой главе первого тома своей «Геохимии» (1934) следующее высказывание Вант-Гоффа (1902): «Всякие принципы деления научных дисциплин в сущности являются произвольными, ибо наука, как и природа, отражением которой она является, образует одно нераздельное целое» [1].

Взаимодействие и взаимопроникновение идей геохимии и кристаллохимии с момента их появления и до последнего времени, как показывает история науки, представляют собой прекрасную иллюстрацию этих слов.

«Официальное» время рождения геохимии — 1908 г., выход «Data of geochemistry» Кларка, хотя первые его геохимические таблицы были составлены еще в 1889 г., а ряд геохимических идей был высказан еще в середине XIX в.¹ Однако настоящее оформление геохимии как научной дисциплины произошло в 20-х годах нашего века в трудах В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, В. М. Гольдшмидта и др. в тесной связи с научной революцией в атомистической теории. Тогда же было дано определение геохимии как науки, изучающей историю атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях природы. (Следует, однако, заметить, что еще В. И. Вернадскому было ясно, что геохимия — лишь часть более обширной области знания — космохимии, которая изучает поведение атомов во всех доступных частях космоса. Это более широкое понимание геохимии как части космохимии особенно актуальным стало в наши дни, когда в лабораториях появилось вещество спутника Земли — Луны.)

Возникновение современной структурной кристаллохимии следует связать с открытием Лауэ дифракции рентгеновских лучей кристаллической решеткой и первыми определениями атомного строения кристаллов Брэггами (с 1913 г.; правда, целый ряд общих кристаллохимических законов был сформулирован еще в XIX (Гаюи, Митчерлих, Бравэ) и начале XX в. (Грот)). Обобщая ряд определений кристаллохимии, принадлежащих различным исследователям, можно сказать, что кристаллохи-

¹ История геохимии особенно полно исследована В. И. Вернадским в его «Очерках геохимии» [2]. На период 1908—1911 гг., последние годы работы в Московском университете, приходится начало исследований Вернадского в области геохимии.

мня изучает соотношения между химическим составом и кристаллической структурой и свойствами вещества [3].

Кристаллохимия и геохимия, таким образом, имеют много общего в своих судьбах: они ровесницы и обе являются пограничными между двумя большими областями классического естествознания — между химией и кристаллографией и между химией и геологией соответственно. Более того, один из крупнейших основоположников геохимии норвежский ученый В. М. Гольдшмидт был одновременно и одним из отцов кристаллохимии. Почти то же самое можно сказать и о А. Е. Ферсмане.

С самого начала определились и задачи этих наук, которые можно разделить на задачи двух этапов. Задачей первого этапа геохимии было изучение распределения атомов химических элементов в земной коре, задачей второго этапа — выяснение физико-химических законов поведения (миграции — рассеяния и накопления) элементов и их сочетаний в различных условиях Земли и космоса. Задачей первого этапа кристаллохимии является установление в основном эмпирических законов и правил образования кристаллических тел из ионов, атомов и их групп, а задачей второго этапа — изучение связи между химическим составом и физико-химическими свойствами кристаллов.

Первому этапу развития геохимии, который может быть условно назван «аналитическим», когда происходило накопление огромного эмпирического материала по распределению элементов в породах и минералах, его систематизация и обобщение (предельная форма — таблицы), соответствовал и первый период развития кристаллохимии — рентгеноструктурное определение атомного строения кристаллов и классификация основных структурных типов минералов. Сейчас ясно, что аналитический период геохимии в основном закончился созданием подробной картины распределения химических элементов по отдельным оболочкам Земли (литосфера, атмосфера, биосфера, гидросфера) и по отдельным фациям и фазам (породам и минералам) в пределах оболочек [4]². В основном закончен и первый период кристаллохимии: определены структуры подавляющего большинства минералов, проведена систематизация их кристаллохимических типов, установлены эмпирические законы и правила, связывающие структуру с химическим составом и размерами (радиусами) составляющих кристалл структурных единиц [5, 6].

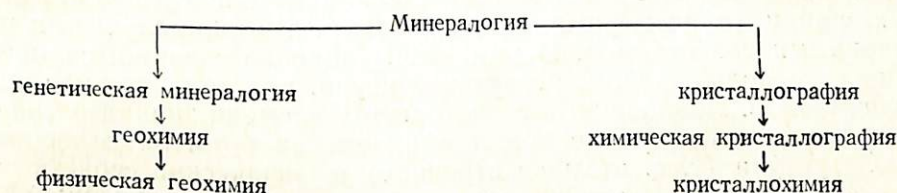
Основные итоги первого этапа развития кристаллохимии можно выразить в общей форме с помощью первого закона кристаллохимии по В. М. Гольдшмидту: структура кристалла определяется числом его структурных единиц, соотношением их размеров и их поляризационными свойствами. Именно радиусы (и заряды) ионов оказались основным инструментом анализа геохимических законов распределения элементов в минеральных кристаллических постройках. Так, В. М. Гольдшмидт говорил: «Систематическое изучение законов распределения элементов (и в особенности изучение соединений редкоземельных металлов) выявляют близкие взаимоотношения между кристаллохимическими и геохимическими особенностями элементов. Между прочим, можно сказать, что размеры составляющих кристалл единиц, т. е. пространственные возможности отдельного атома, иона или радикала, чрезвычайно важны для геохимического способа распределения и что в кристаллических решетках происходит до известной степени «сортировка» этих единиц по величине» [3, с. 78].

Сейчас обе науки стоят перед своими вторыми и важнейшими этапами. Исследования в геохимии перемещаются в область выяснения коли-

² Это не означает, конечно, что работа по уточнению и расширению сведений о распределении элементов не должна постоянно продолжаться. Она успешно ведется теперь и для космических тел как с помощью автоматических аппаратов, так и путем доставки космического вещества на Землю.

чественных физико-химических законов движения атомов в различных геохимических процессах. Современная кристаллохимия стремится найти связь между структурой и физическими свойствами (и поведением) кристаллических веществ. Естественно, что методы обеих наук должны претерпеть в связи с новыми задачами определенные изменения. Так, мы видим, что в геохимии все более и более заключения основываются на законах термодинамики и точных физико-химических экспериментах, на моделировании, в том числе математическом, природных процессов. Кристаллохимия же начинает очень тесно взаимодействовать с наукой, выросшей буквально на наших глазах из недр физической кристаллографии, — физикой твердого тела. Мощные теоретический (квантово-механический) и экспериментальный (особенно радиоспектроскопические методы — ЭПР, ЯГР, ЯКР и др.) аппараты физики твердого тела сейчас по существу впервые дают возможность связать атомную и электронную структуры кристаллов, объяснить само атомное строение характером и энергией межатомного (электронного) взаимодействия.

Можно проследить следующий исторический ряд естественно-научных дисциплин, расширяя схему А. Е. Ферсмана, приведенную на с. 37 первого тома его «Геохимии».



Минералогия, давшая начало и геохимии, и кристаллохимии и являющаяся одной из древнейших наук, не исчезла и не потеряла самостоятельности, хотя ее методы также основательно изменились. Под влиянием современной физики и химии твердого тела возникли физика и химия минералов. Они, в свою очередь, активно воздействуют на сопредельные геохимию и кристаллохимию.

Под таким воздействием меняется и содержание основных понятий кристаллохимии и геохимии. Приведем один из примеров. Так, представление о радиусах ионов (атомов) как о некоторых абсолютных, неизменных константах постепенно вытесняется пониманием того, что эти величины носят характер эффективных параметров, а абсолютное значение имеют лишь межатомные расстояния и их разности в рядах однотипных соединений, т. е. суммы и разности радиусов. Собственно говоря, здесь происходит лишь возвращение к тому пониманию смысла и значения радиусов, которым руководствовались основоположники кристаллохимии и которое впоследствии было утеряно в результате массового и вполне успешного применения таблиц ионных радиусов для решения многих задач. Достаточно вспомнить слова Гольдшмидта: «Ясно, что определяемый радиус есть эффективный, или кажущийся, а не действительный...» [3, с. 79]. Однако «...как бы ни относиться к физическому смыслу радиусов ионов..., они имеют огромное практическое значение как величины, с которыми легко и просто можно оперировать как в кристаллохимии, так и в геохимии» [7, с. 20]. Это последнее высказывание А. Е. Ферсмана не утратило ценности и в наше время. Действительно, радиусы ионов не потеряли своего значения и поныне как набор небольшого (практически порядка числа элементов) количества эффективных величин, которые позволяют предсказать или описать огромное число экспериментальных данных по измерению расстояний между атомами в кристаллах.

Вместе с эволюцией понятий кристаллохимия обогатилась введением новых эффективных характеристик атомного строения — понятиями

эффективного заряда атома, валентного состояния атома, степени ионности или ковалентности химической связи и т. п. В свою очередь, из кристаллохимии эти понятия проникают и в минералогию, и в геохимию.

* * *

В современной кристаллохимии условно можно выделить две ветви — структурную и энергетическую. Структурная кристаллохимия минералов, или, короче, структурная минералогия, оформилась в трудах Н. В. Белова и его школы [8]. Энергетическая кристаллохимия, разработка которой была начата еще А. Е. Ферсманом, до сих пор проходит период оформления. Во всяком случае, основной круг ее методов и понятий определился [9]. Можно полагать, что вторая задача кристаллохимии (установление связи между структурой и свойствами кристаллов) есть собственно задача энергетической кристаллохимии. Современное развитие идей, происходящее в недрах этого направления, позволяет заново сформулировать и некоторые основные положения кристаллохимии. Напомним второй закон кристаллохимии, открытие которого принадлежит А. Ф. Капустинскому (1933 г.): «Энергия кристалла и его свойства, определяемые энергией, определяются количеством его структурных единиц, их размерами, валентностями, а в ряде случаев и поляризационными свойствами». В этой формулировке содержится предположение, что роль причины играет структура, пространственное расположение атомов. Накопленные к настоящему времени знания позволяют «обратить» это определение, сместив акцент на прямо противоположный: «Структура (т. е. атомное строение) и физические свойства кристалла определяются энергией взаимодействия атомов, зависящей от их размеров и электронной конфигурации». Принцип, который выражен этим положением, — пространственное распределение атомов организуется в такую кристаллическую структуру, которая отвечает минимуму свободной энергии. Он является совершенно общим принципом достижения равновесия и поэтому позволяет наилучшим образом сочетать законы кристаллохимии с законами сопредельных наук, в частности геохимии.

Попытки описать геометрическую организацию кристаллического вещества в свете принципа минимума энергии предпринимались и раньше. Наиболее ярким примером в этом отношении является творчество А. Е. Ферсмана. Хорошо известны его блестящие обобщения в области применения идей энергетической геохимии и кристаллохимии, стремление приписать каждому иону наряду с размером еще и энергетический пай, с которым ион входит в кристалл — ЭК (энергетический коэффициент), надежды Ферсмана на построение в будущем общей теории парагена — универсальной энергетической характеристики, определяющей место каждого элемента и каждого минерала в природных процессах кристаллизации. К сожалению, эти замыслы ученого были при его жизни еще слишком преждевременными. Кристаллоэнергетическая теория, которая составляла основу его поисков, была строго применима только к узкой группе чисто ионных веществ. Для большинства минералов, которые не являются предельно ионными соединениями, эта теория была сопряжена с весьма значительными ошибками, что не позволило в то время создать законченный теоретический аппарат энергетической кристаллохимии.

Такой аппарат, по крайней мере его фундамент, создается в наши дни [9]. Он основан на отказе от чисто ионной модели строения кристалла и переходе к более полному и более точному описанию реального характера химической связи в кристалле и энергии межатомного взаимодействия. Эти успехи энергетической кристаллохимии стали возможными, естественно, только благодаря влиянию физики и химии твердого

тела, квантовой химии. Новые методы этих наук вносят в кристаллохимическую и геохимическую практику знания об электронных свойствах атомов в кристаллах, об энергетической структуре последних и т. п.

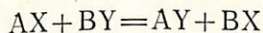
Следующая схема показывает положение энергетической кристаллохимии среди других наук:



На этой схеме показано промежуточное положение энергетической кристаллохимии между структурной кристаллохимией и термодинамикой (природных процессов). Эта наука «наводит мосты» между этими, казалось бы, разделенными друг от друга дисциплинами. Ярким примером является современная количественная энергетическая теория изоморфизма [10]. Оставаясь по существу кристаллохимической, эта теория в каждом своем разделе опирается на термодинамику.

Особое внимание, которое уделяется в этой статье энергетической кристаллохимии, объясняется не только ролью А. Е. Ферсмана в ее появлении и научными интересами автора, но в еще большей степени тем, что именно эта ветвь кристаллохимии оказывается в состоянии решить ряд проблем, поставленных по существу геохимией. Приведем ниже два примера таких решений, которые относятся к проблеме геохимической классификации элементов периодической системы Д. И. Менделеева и к изоморфизму — явлению взаимного замещения атомов различных химических элементов в эквивалентных положениях общей кристаллической структуры.

Проблема геохимической классификации элементов с выделением групп литофилов, халькофилов, сидерофилов и атмофилов сводится к химической проблеме сродства элементов друг к другу. Последняя, в свою очередь, сводится к задаче определения направления реакции обмена типа



По принципу Бертелло, эта реакция смещена вправо, если ее тепловой эффект экзотермический (и достаточно велик по абсолютному значению). ЭКи Ферсмана, как аддитивные величины, дают нулевой тепловой эффект этой реакции, что, впрочем, отчетливо видел и сам А. Е. Ферсман [1]. Таким образом, поставленный выше вопрос оставался некоторое время без ответа. Аппарат современной энергетической кристаллохимии позволяет решить эту задачу в окончательной форме и сформулировать следующее правило максимальной полярности химической связи: в устойчивой паре соединений находится наиболее ионное (например, AY) и наиболее ковалентное (BX) соединения [9].

Это правило объясняет природу сродства литофилов к кислороду, а халькофилов — к сере, ибо первые образуют существенно ионные кристаллические постройки (окислы, силикаты, алюмосиликаты), а вторые — существенно ковалентные соединения с полупроводниковыми и металлическими свойствами. Сидерофилы занимают промежуточное положение и вытесняются в самородную металлическую фазу. В конечном

счете, возникает понимание глобального распределения химических элементов по оболочкам Земли: атмосфере и гидросфере, литосфере (коре и мантии) и в металлическом ядре.

На самом деле, правило максимальной полярности имеет еще более широкое поле действия, ибо объясняет механизмы образования устойчивых сочетаний катионов и анионов внутри отдельных групп соединений (силикатов, сульфидов и пр.). Оно указывает также на одну из основных причин ограничения числа минеральных видов: их существует всего около 2000, что несопоставимо мало по сравнению с числом неорганических соединений, полученных уже сейчас в химической лаборатории из того же самого набора элементов, которые существуют в природе [11].

Другой важнейшей причиной ограничения числа минеральных видов является изоморфизм, явление взаимного замещения химических элементов, очень широко распространенное в природе. Такие элементы, как рубидий, галлий, гафний, рений, вообще не образуют собственных минералов, рассеиваясь в минералах калия, алюминия, циркония и молибдена соответственно. Еще около 30 элементов, т. е. около трети всей периодической системы, практически исключается из собственного минералообразования благодаря изоморфизму. Например, по подсчетам геохимиков, только около 0,02% ртути находится в собственных халькогенидных рудных минералах, остальные 99,98% ртути рассеяны преимущественно в силикатных породах. Этот пример поясняет, каково практическое значение явления изоморфизма в проблеме выделения ценных компонентов из пород и руд.

После накопления огромного эмпирического материала по распределению элементов по минеральным фазам, главным регулятором которого является изоморфизм, и после того, как были сформулированы основные эмпирические правила изоморфизма, встала задача количественной оценки устойчивости изоморфной смеси (пределов изоморфизма) и расчета коэффициентов распределения изоморфных примесей при кристаллизации из различных минералообразующих сред. Эта задача важна, конечно, не только для природного минералообразования, но и для синтеза аналогов минералов и новых неорганических материалов с ценными свойствами в лабораторных и технологических условиях.

Решение этой задачи лежит на путях применения энергетического подхода. Принципиально это было ясно еще А. Е. Ферсману, который в 1934 г. писал: «Анализ явлений изоморфизма с точки зрения энергетики представляет очень важную задачу и намечает совершенно новые пути в изучении геохимических процессов. Изоморфизм есть не просто случайная замена одних элементов другими на основании их объема и закона масс, а один из способов достижения более устойчивых энергетических комплексов... Однако анализ этой проблемы с точки зрения энергетики пока невозможен и частично наталкивается на ряд противоречий» [7, с. 209].

Теперь, почти через полстолетия после того, как были сказаны эти слова, мы можем с удовлетворением констатировать, что, во-первых, количественный энергетический анализ явлений изоморфизма не только стал возможен, но и практически осуществляется и, во-вторых, он строится на ясном и прочном термодинамическом фундаменте, который устраняет противоречия по крайней мере принципиального характера.

Устойчивость изоморфной смеси (т. е. пределы ее стабильного существования в зависимости от температуры и давления) определяется поведением термодинамических функций смешения — энтропии, энтальпии и свободной энергии смешения. Исходя из общего принципа минимума свободной энергии, нетрудно распределить роли отдельных термодинамических функций. Ясно, что энтропия смешения всегда является фактором, благоприятствующим смешимости, увеличению степени беспорядка в системе. Наоборот, энтальпия смешения в громадном большинстве

случаев создает препятствия смесимости, ибо она происходит из-за различного рода деформаций, как геометрических, так и электронных, кристаллической структуры твердого раствора. Если энтропия смешения может быть относительно легко определена методами статистической термодинамики, то задача определения энтальпии смешения требует знания закона сил, действующих в искаженной кристаллической структуре смеси.

С этих позиций главной становится задача отыскания энергии смешения, т. е. величины отклонения поведения изоморфной смеси от идеального. Она решена методами энергетической кристаллохимии [10], и найдено, что энергия смешения является функцией разности в относительных размерах замещающих друг друга компонентов и разности в характерах (степенях ионности) химической связи в них. Теория приводит к весьма удовлетворительному согласию с имеющимися экспериментальными данными и предоставляет возможность рассчитывать твердофазовые участки диаграмм состояния — линию сольвуса, ограничивающую область существования твердых растворов. Такие расчеты проведены сейчас для десятков бинарных систем различных типов (галогенидов, окислов, халькогенидов, солей кислородных кислот и др.) и для ряда тройных смесей; они оказались, как правило, в хорошем согласии с экспериментальными диаграммами состояния.

В самое последнее время энергетическая теория изоморфизма стала применяться и для расчета коэффициентов распределения компонентов между фазами в процессах кристаллизации: между твердой и жидкой (расплавом, раствором), твердой и газообразной (паром, флюидом). Для этих целей необходимо в принципе знание и свойств смешения в среде жидкой или газовой, а не только в кристаллическом осадке. Однако было показано, что именно свойства смешения в твердой фазе в большинстве случаев являются определяющими порядок величины коэффициента распределения или сокристаллизации. Последние оказываются функциями разности размеров замещающих друг друга частиц. Это подтверждает правоту эмпирического заключения В. М. Гольдшмидта о том, что кристаллы сортируют ионы и радикалы в соответствии с их величиной.

В этом пункте энергетическая кристаллохимия очень близко подходит к решению практических вопросов химической технологии и прикладной геохимии. Это вполне очевидно в отношении таких технологических задач, как направленная кристаллизация веществ с заданным составом и свойствами, легирование или получение чистых и сверхчистых веществ. Более сложный комплекс вопросов ставит прикладная геохимия, однако их содержание может быть пояснено на следующих примерах.

Классическим является геохимический анализ распределения элементов в процессах кристаллизационной дифференциации силикатных магм, приводящих на самых последних, низкотемпературных, стадиях к образованию пегматитовых тел с редкометалльным оруденением. А. Е. Ферсман четко показал [12], что в пегматитах происходит накопление элементов либо с большими ионными радиусами и малыми зарядами (например, цезий, рубидий, таллий), либо с малыми радиусами (бериллий, литий) или большими зарядами (уран, цирконий, тантал, редкие земли).

Сейчас мы хорошо знаем, что именно эти элементы обладают малыми значениями коэффициентов распределения при кристаллизации природных расплавов и поэтому должны накапливаться в остаточных порциях. Подобным же образом решается вопрос и о порядке кристаллизации компонентов из газовой-жидких и гидротермальных растворов.

Ответы на такие вопросы имеют большое значение и для поисковой геохимии [12]. Одним из основных методов поисков рудных месторождений является оконтуривание первичных ореолов рассеяния химиче-

ских элементов вокруг рудного тела. Уже в наши дни найдено [13], что в большинстве случаев картина распределения элементов-индикаторов закономерно воспроизводится. Логично предположить, следуя идеям Ферсмана, что она соответствует порядку изменения коэффициентов сокристаллизации компонентов по мере удаления от источника рудных растворов.

Таким образом, можно заключить, что анализ на первый взгляд отвлеченных теоретических вопросов приобретает на определенном этапе большое практическое значение. Взаимодействие таких наук XX в., как геохимия и кристаллохимия, предлагает нам еще одно подтверждение известного афоризма: нет ничего практичнее хорошей теории.

Литература

1. Ферсман А. Е. Геохимия. Т. 1. Л.: ОНТИ, 1934; Т. 3. Л.: ОНТИ, 1937.
2. Вернадский В. И. Очерки геохимии. М.: Наука, 1983.
3. Основные идеи геохимии. Вып. 1. Работы по кристаллохимии и геохимии В. М. Гольдшмидта. Л.: Госхимтехиздат, 1933.
4. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. — Геохимия, 1956, № 1.
5. Гассель О. Кристаллохимия. Л.: ОНТИ, 1936.
6. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1960.
7. Ферсман А. Е. Избр. труды Т. 3. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
8. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
9. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975.
10. Урусов В. С. Теория изоморфной смешимости. М.: Наука, 1977.
11. Урусов В. С. Почему их только 2000? — Природа, 1983, № 10.
12. Ферсман А. Е. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1939.
13. Барсуков В. Л., Григорян С. В., Овчинников Л. Н. Геохимические методы поисков рудных месторождений. М.: Наука, 1981.

STAGES OF DEVELOPMENT AND INTERACTION OF GEOCHEMISTRY AND CRYSTALLOCHEMISTRY

V. S. URUSOV

Historically-methodological problems of interaction of geochemistry and crystallochemistry in the boundary sphere are considered in connection with the works of the Academician A. E. Fersman. Two main stages in development of these sciences are outlined. The first stage is the period of accumulation of empirical facts and establishment of empirical rules, the second stage is the working out of theory and formulation of the main laws. Our time belongs to the transition of the first stage to the second. Condition of the number of theoretical problems, raised in the works of A. E. Fersman is analysed.