

УДК 549.550.425

## ВОЛОДИМИР СОБОЛЄВ ПРО ІЗОМОРФІЗМ ОСОБЛИВОГО РОДУ І СТАН ЙОГО ВИВЧЕННЯ

**П. Білоніжка**

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Розглянуто питання про ізоморфізм особливого роду, започаткований В. Соболевим, який у сучасній літературі називають доменним, блоковим, аномальним, а в шаруватих силікатах – змішаношаруваті утворення. Висвітлено природу ізоморфізму особливого роду, наведено приклади його поширення в мінералах та описано стан вивчення.

*Ключові* слова: ізоморфізм особливого роду, доменний, блоковий, аномальний ізоморфізм, змішаношаруваті утворення.

Минуло майже півстоліття відтоді, як завідувач кафедри петрографії Львівського університету проф. В. Соболев опублікував працю “Введение в минералогию силикатов” [11], що відіграла важливу роль у розвитку мінералогії загалом і мінералогії силікатів зокрема.

На підставі аналізу й узагальнення фактичного матеріалу, що нагромадився внаслідок вивчення М. Беловим і його учнями структур багатьох мінералів, фізико-хімічних досліджень багатокомпонентних систем, проведених О. Заварицьким, Д. Коржинським та іншими, а також вивчення хімічного складу мінералів та умов утворення В. Соболев започаткував новий підхід до вивчення мінералів класу силікатів – кристалохімічний.

Учений, висвітлюючи нові уявлення про кристалохімію силікатів, значну увагу приділив дослідженню явища ізоморфізму. З великою повнотою на той час В. Соболев висвітлив вплив зовнішніх і внутрішніх чинників на ізо- і гетеровалентні ізоморфні заміщення в силікатах.

Водночас він зазначив, що існує ізоморфізм особливого роду, який пов’язаний не з заміщенням окремих іонів у кристалічній ґратці, а з наявністю в ній окремих субмікроскопічних вrostків – окремих блоків і шарів іншого складу, вrostання яких можливе завдяки відповідності деяких плоских сіток. Учений наголосив, що цей вид ізоморфізму в мінералах ще дуже мало вивчений і висловив припущення, що ізоморфізм особливого роду є крайнім випадком епітаксичного зростання різних мінералів.

Найбільший внесок у розвиток учення про ізоморфізм особливого роду зробили М. Белов та В. Франк-Каменецький [1, 12, 13].

У сучасній літературі замість терміна ізоморфізм особливого роду вживають терміни доменний, блоковий і аномальний ізоморфізм, які є синонімами [1, 6, 8, 12, 13].

На підставі доменного ізоморфізму М. Белов, Г. Литвинська [1] пояснили звичайне входження  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 20 %) у рутил  $\text{TiO}_2$ , яке з погляду трудності компенсації валентностей раніше було незрозумілим. Це явище зворотне до добре відомого вивільнення гематиту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  від надлишків захопленого ним за високої температури двоокису титану  $\text{TiO}_2$ , який виділяється на пінакоїдальній (0001) грані гематиту у вигляді сагенітових трикутників. Це виділення відбувається легко, оскільки гематит і рутил побудовані за однаковим законом двошарової (гексагональної) упаковки.

Якщо в процесі росту кристала гематиту сагенітові трикутники заховуються в глибині “монокристала”, то ми маємо випадок доменного ізоморфізму – входження в гематит підпорядкованої кількості рутилу. Якщо  $\text{TiO}_2$  становить основну масу і таким же способом вивільняється від надлишкового  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то існує доменний механізм “ізоморфного” входження в рутил гематиту [1].

В. Франк-Каменецький [13], вивчаючи природу ізоморфних заміщень у мінералах, дійшов висновку, що ізоморфізм пов'язаний з дефектами в кристалах. У реальному кристалі (з огляду на особливості його будови й умов утворення) на форму розміщення структурних домішок суттєво впливають не тільки точкові дефекти, а й дефекти лінійного, площинного та об'ємного типу. З одного боку, сам механізм росту кристала звичайно приводить до нерівномірного розподілу домішок і вакансій у тілі кристала, що неминуче пов'язано з появою дефектів. З іншого, – сама поява дефектів (вони можуть бути і не пов'язані з домішками) супроводжується концентрацією на них структурних домішок. Унаслідок цього виникають локальні напруження в структурі кристала, що росте, які виявляються в появі дислокаційних дефектів. Усе це, особливо в гетеродесмічних кристалах, приводить до різних форм мікрогетерогенності в розподілі структурних домішок, поширення тих форм ізоморфізму, які належать до блокового або аномального ізоморфізму [13].

На думку В. Франк-Каменецького [12], різні форми виділення структурних домішок у мінералах можна звести до трьох головних типів. У першому типі структурна домішка може виявлятися у вигляді змішаного кристала (ізоморфної суміші). В такому випадку домішка перебуває в стані атомарного (йонного) розсіяння, утворюючи з кристалом-господарем одну кристалічну фазу.

В іншому випадку структурна домішка може відокремлюватись у вигляді самотійної кристалічної фази, утворюючи епітаксичне включення, де межа розподілу між кристалом-господарем і включеним у нього кристалом іншого мінералу чітко простежена.

Є і проміжні випадки, коли структурна подібність приводить до виникнення таких утворень, де поступово стирається межа поділу між двома різними кристалічними фазами, що перебувають у структурно зумовленій закономірній орієнтації. У цьому разі виникають складні фази з неоднорідних елементів (аномальні змішані кристали). До таких утворень належать змішаношаруваті структури в шаруватих силкатах, які можна зачислити, незважаючи на їхню специфіку, до особливого випадку епітаксичних зростків. Сюди ж, очевидно, належить і блоковий ізоморфізм [12].

Раніше В. Соболев [11] і М. Сливко [10] уважали, що в плагіоклазах є безперервний ряд ізоморфних заміщень, крайніми членами якого є анортит і альбіт, а гетеровалентні заміщення відбуваються за схемою  $\text{NaSi}-\text{CaAl}$ , точніше –  $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ .

Сучасні прямі методи структурного аналізу мінералів, зокрема, рентгенографічний аналіз і електронна мікроскопія, дають змогу виявити й детально вивчити фі-

зичні аспекти явища ізоморфізму. З'ясовано, що в серії Na-Ca польових шпатів існує обмеження ізоморфної змішаності в деяких інтервалах ряду, зумовлене структурними особливостями складових фаз, що виражене в їхній незмішаності й індивідуалізації на доменному рівні [6]. З доменною будовою тісно пов'язані такі явища, як “розпад” і “незмішування”.

На електронних фотографіях доменна будова плагіоклазів фіксована пластинчастою або ламінарною будовою, причому ламелі певного типу відповідають фазам різного складу й утворені з сукупності відповідних доменів. Причиною утворення доменів є існування двох структурно-еквівалентних положень атомів Ca-Na.

Такого роду пластинчастий розпад достовірно визначений для певних частин альбіт-анортитової серії. Розпад у ряді низького плагіоклазу характерний у таких областях: № 1–17 (перистерит); № 43–61 (лабрадор); № 67–85 (бітовніт). Товщина пластинок (доменів) – від 500 до 1 000 (2 000) Å. Проте зафіксовано і тонший (100–200 Å) розпад у кристоперистеритах (№ 12–23) і кальцієвих бітовнітах (№ 80–89). Грубша пластинчаста будова зареєстрована рентгенографічно, оскільки фази розпаду мають різні параметри комірок [6].

Отже, наведені дані свідчать про те, що в плагіоклазах існує не безперервний гетеровалентний, а доменний ізоморфізм. Дискретність хімічного складу в плагіоклазах зумовлена чергуванням субмікроскопічних пластиночок (доменів) різної основності.

Зазначимо, що зональна будова в плагіоклазах, зумовлена послідовною зміною зон різного хімічного складу, була відома й раніше [7].

На підставі аналізу літературних даних стосовно хімічного складу і структурних особливостей мінералів можна дійти висновку, що явище доменного ізоморфізму значно поширене в природі.

Наприклад, за даними О. Поваренних [9], у ярозиті  $KFe_3[(OH)_6 | (SO_4)_2]$  наявні домішки натрію, а в натроярозиті  $NaFe_3[(OH)_6 | (SO_4)_2]$  – калію. З огляду на велику різницю йонних радіусів натрію і калію (35,7 %) йонний ізоморфізм між ними в мінералах, утворених в екзогенних умовах за звичайної температури, не можливий. Очевидно, домішки натрію в структурі ярозиту зумовлені доменним ізоморфізмом. Ярозит і натроярозит містяться в одній підгрупі, і їхні структури дуже подібні.

Наявність доменного ізоморфізму в ярозиті з флішових відкладів Криму підтверджена результатами визначення параметрів його елементарної комірки, які мають проміжні значення між параметрами елементарних комірок ярозиту і натроярозиту. Кристалохімічна формула дослідженого нами ярозиту, розрахована по зарядах, така:



Деякі автори припускають обмежене і, по суті, не обґрунтоване ізоморфне взаємне заміщення між  $Li^+$  і  $Na^+$  у сподумені, амблгоніті й інших мінералах [4, 10].

За даними О. Поваренних [6], у сподумені домішки Na досягають 1,5 % і більше, в амблгоніті – 5,3, трифіліні – 2,7 %, а в натромонттебразиті літій заміщує 1/3 частину натрію. Якщо врахувати велику різницю йонних радіусів літію й натрію (44 %), то можна зрозуміти, що йонний ізоморфізм між ними також не можливий.

Наголосимо, що в підгрупі сподумену  $LiAl[Si_2O_6]$  є жадеїт  $NaAl[Si_2O_6]$ , у підгрупі амблгоніту  $LiAl(OH,F)[PO_4]$  – натромонттебразит  $NaAl(OH,F)[PO_4]$ , а в підгрупі трифіліну  $Li(Fe,Mn)[PO_4]$  – натрофіліт  $NaMn[PO_4]$ , у яких літій і натрій, відповідно, займають близькі структурні позиції. Ці дані дають підстави зробити висновок, що в перелічених мінералах існує доменний ізоморфізм.

Хоча геохімічні властивості берилію і цинку різні, проте у випадку їхньої сумісної наявності в мінералоутворювальному середовищі (в зоні окиснення цинкових родовищ, у контактово-метасоматичних родовищах) відбувається захоплення берилію мінералами цинку, зокрема вілемітом [4]. Очевидно, це можна пояснити тим, що фенакіт  $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$  і вілеміт  $\text{Zn}_2[\text{SiO}_4]$  перебувають в одній групі і є ізоструктурними [9]. Ізоморфізм берилію і цинку у вілеміті доведений експериментально [4]. Немає сумніву в тому, що між ними існує доменний, а не йонний ізоморфізм, оскільки різниця їхніх йонних радіусів дуже велика.

Особливо складні ізоморфні заміщення характерні для глинистих мінералів. З одного боку, у гідрослюдах, хлоритах, монтморилонітах (сметкитах) відбуваються гетеровалентні ізоморфні заміщення в октаедричних і тетраедричних шарах, а з іншого – у них виникають змішаношаруваті утворення. Зростання двох і навіть трьох глинистих мінералів добре фіксують на підставі рентгенівського аналізу (на дифрактограмах).

За даними В. Дриц, А. Коссовської [5], можливість утворення таких структур зумовлена тим, що двовимірна періодичність 2:1 шарів і міжшарів та геометрична будова їхніх базальних поверхонь дуже подібні. Це породжує легкість співіснування силікатних шарів різного типу в межах індивідуальних частин.

За кількістю чергування шарів змішаношаруваті мінерали є, зазвичай, двокомпонентними. Серед них найпоширеніші гідрослюда–монтморилоніт, глауконіт–монтморилоніт, хлорит–монтморилоніт, рідше трапляються тальк–сапоніт, каолініт–монтморилоніт.

У природі відомі також трикомпонентні структури типу каолініт–монтморилоніт–гідрослюда або ж каолініт–монтморилоніт–розбухлий хлорит.

За способом чергування шарів існують змішаношаруваті утворення з упорядкованим чергуванням шарів. Змішаношаруваті мінерали зі строго впорядкованим чергуванням шарів мають власні назви і строгу періодичність уздовж нормалі до шарів. Серед діоктаедричних мінералів прикладом упорядкованих змішаношаруватих фаз є ректорит і тарасовіт, у структурі яких закономірно чергуються шари гідрослюдистого (А-шари) і монтморилонітового (В-шари) типів АВАВАВ... і АААВААВАААВ... Серед триоктаедричних різновидів до пороудоутворювальних належать коренсити, у структурі яких упорядковано за законом АВАВ перешаровані вермікулітові й хлоритові пакети у співвідношенні 1:1.

У неупорядкованих змішаношаруватих утвореннях чергування пакетів різних за складом мінералів (наприклад, гідрослюда–монтморилоніт) незакономірне (випадкове).

Змішаношаруваті мінерали поширені в осадових породах, корах звітрювання гірських порід, ґрунтах, у донних осадах морів і океанів та прісноводних басейнах. Вони виникають як у процесі утворення глинистих мінералів, так і під час їхнього перетворення. В останньому випадку змішаношаруваті утворення – це проміжна ланка в ряді стадійних перетворень одних шаруватих силікатів у інші. Наприклад, у морській воді відбувається поступове трансформаційне перетворення теригенного монтморилоніту в гідрослюда. Причому в гідрослюді залишається ще 20–25 % прошарків монтморилоніту. З такою структурною будовою гідрослюді досить стабільні й значно поширені в осадових товщах. Проте в процесі катагенезу за умов підвищення температури кількість монтморилонітових міжшарів у гідрослюдах зменшується. Цьому також сприяє високий вміст калію в солеродних басейнах [2].

Механізм трансформаційних перетворень шаруватих силікатів за умов підвищеної температури і концентрації солей калію експериментально дослідили В. Франк-Каменецький зі співавт. [14].

Можливість такого типу трансформацій значно зумовлена природою шаруватих силікатів, у яких сили зв'язку між атомами в межах шарів суттєво вищі, ніж між шарами (пакетами). Тому міжшарові проміжки глинистих мінералів (гідрослюда–монтморилоніт та ін.) – це найслабші і найуразливіші ланки, з яких і починається будь-яке твердофазове перетворення шаруватих силікатів [13].

Хоча минуло майже півстоліття з часу публікації книги В. Соболева [11], у якій зазначено, що явище ізоморфізму особливого роду ще дуже мало вивчене, воно й тепер є практично поза увагою мінералогів (також і геохіміків) і розвивається переважно в структурній мінералогії [8].

Можна навести ще чимало інших прикладів стосовно наявності доменного ізоморфізму в мінералах. Можливо, тепер мінералоги й геохіміки приділятимуть більше уваги доменному ізоморфізму.

1. Белов Н.В., Литвинская Г.П. Новые представления об изоморфных замещениях в кристаллах // Вестн. Москов. ун-та. Геология. 1966. № 6. С. 17–27.
2. Білоніжка П.М. Трансформаційні перетворення теригенних глинистих мінералів під час галогенезу // Мінерал. зб. 1992. № 45. Вип. 2. С. 51–56.
3. Білоніжка П.М., Янчук К.Е. Ярозит із флішової формації Криму // Мінерал. зб. 1999. № 49. Вип. 1. С. 142–145.
4. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов / Гл. ред. К.А. Власов. М., 1964. Т. 1: Геохимия редких элементов.
5. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смекты, смешанослойные образования. М., 1990.
6. Кумеев С.С., Нзуй Туэг Нюнг. О явлениях фазовой дискретности в ряду альбит–анортит и ее петрогенетическое значение // Проблемы изоморфизма: Материалы IV Всесоюз. симпоз. по изоморфизму. Казань, 1978. Ч. 1. С. 97–106.
7. Лазаренко Є.К. Курс мінералогії. К., 1970.
8. Павлишин В.І. Основи кристалохімії мінералів. К., 1998.
9. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. К., 1966.
10. Сливко М.М. Хімічний склад земної кори. Львів, 1965.
11. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
12. Франк-Каменецкий В.А. Природа структурных примесей и включений в минералах. Л., 1964.
13. Франк-Каменецкий В.А. Изоморфизм и дефекты в кристаллах // Второй Всесоюз. симпоз. по проблеме изоморфизма: Тез. докл. М., 1969. С. 12–17.
14. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.Л. Трансформационное преобразование слоистых силикатов. Л., 1983.

**VOLODYMYR SOBOLEV ABOUT ISOMORPHISM OF SPECIAL KIND  
AND THE STATE OF ITS STUDY**

**P. Bilonizhka**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The concept of isomorphism of special kind was found by V. Sobolev. In modern literature it is named as domain, block, anomalous isomorphism, and in the phyllosilicates – mixed-layer intergrowths. The nature of isomorphism of special kind is considered; the examples of its distribution in minerals and the state of its study are described.

*Key words:* isomorphism of special kind, domain, block, anomalous isomorphism, mixed-layer minerals.

Стаття надійшла до редколегії 19.06.2008

Прийнята до друку 30.10.2008