

УДК 549.6

МЕТАСТАБИЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ МИНЕРАЛОВ

© 2022 г. Академик РАН С. В. Кривовичев^{1,2,*}

Поступило 01.08.2022 г.

После доработки 10.08.2022 г.

Принято к публикации 22.08.2022 г.

Представлено физическое обоснование правила Гольдсмита, согласно которому “легкость” кристаллизации минералов обусловлена простотой (симплексией) их кристаллических структур. Показано, что высокотемпературные полиморфные модификации минералов обладают повышенной энтропией и, как правило, пониженной сложностью и пониженной плотностью. Последняя, в свою очередь, обуславливает низкие значения поверхностной энергии зародыша и низкие величины активационного барьера нуклеации, что приводит к предпочтительному образованию метастабильных полиморфов с простой структурой на ранних стадиях кристаллизации. Этот эффект особенно значим в условиях сильного пересыщения, создаваемого кинетикой природного процесса (включая быстрое охлаждение расплавов и растворов).

Ключевые слова: метастабильная кристаллизация, структурная сложность, энтропия, поверхностная энергия, плотность, правило Гольдсмита, правило Оствальда

DOI: 10.31857/S2686739722601521

ВВЕДЕНИЕ

Процессы метастабильной кристаллизации играют важную роль в формировании горных пород и минеральных агрегатов. Метастабильные минералы могут образовываться в низкотемпературных и низкобарических обстановках (например, в процессах диагенетических преобразований осадочных пород [1, 2]), а также в динамических процессах, связанных с быстрым остыванием расплава или шоковой разгрузкой (минералы эффузивных пород, кристаллизация из газа, эксгумация, шоковый метаморфизм и т.п.). Во всех указанных случаях образование метастабильных фаз происходит в поле стабильности термодинамически устойчивых фаз, структуры которых отличаются от метастабильных. Указанные отличия могут состоять как в степени атомного разупорядочения внутри одного и того же типа структурной архитектуры, так и в более кардинальной топологической перестройке структуры. В качестве примеров первого вида отличий можно привести модификации “высокомagneзиальный кальцит — доломит” и “санидин — микроклин”, в которых

катионное упорядочение приводит к смене пространственной группы или сингонии. Для других фаз имеет место принципиальное топологическое различие метастабильной и термодинамически стабильной фазы — например, в модификациях “дмшштейнбергит — анортит” и “кристобалит — кварц”.

Для интерпретации процессов метастабильной кристаллизации обычно привлекается правило ступеней Оствальда [3], которое указывает на возможность постепенного формирования метастабильных состояний при переходе к термодинамически устойчивой системе. В рамках неравновесной термодинамики правило Оствальда связывается с принципом наименьшего действия [4] или наименьшего производства энтропии [5], но само правило представляет собой скорее эмпирическое обобщение или тенденцию, чем термодинамический закон (существует много систем, в которых оно, видимо, не выполняется).

В 1956 г. американский геохимик и специалист в экспериментальной минералогии и петрологии Дж. Гольдсмит [6], обобщая большой массив опытных данных, предложил так называемое правило симплексии, связывающее “легкость” кристаллизации с простотой структуры минерала (термин “симплексия” (simplexity) был выбран как противоположность “комплексии” (complexity) или сложности). Правило гласит, что фазы с высокой симплексией (т.е. структурно более про-

¹Федеральный исследовательский центр
“Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

²Санкт-Петербургский университет,
Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: s.krivovichev@ksc.ru

стые), обладая более высокой энтропией, зарождаются и кристаллизуются “легче”, чем термодинамически стабильные, но структурно более сложные, фазы. Иными словами, в остwaldовских кристаллизационных каскадах метастабильные промежуточные фазы обладают более простыми структурами, чем стабильные соединения, находящиеся в конечной точке эволюции системы. В качестве примеров Гольдсмит приводил кристаллизацию мональбита, санидина, карнегита, β -эвкриптита, β -сподумена, магнезильного кальцита и др. В работе [7] принцип симплексии был применен к остwaldовским процессам метастабильной кристаллизации в диагенетических процессах в осадочных породах. Помимо уже упомянутого магнезильного кальцита были приведены примеры последовательных преобразований осадочного кремнезема (от опалов через халцедон к кварцу). Как и Дж. Гольдсмит, авторы работы [7] приводили в качестве возможного объяснения формирования метастабильных фаз характер процессов нуклеации, для которых критический размер зародыша уменьшается в зависимости от степени пересыщения раствора. Более простые фазы обладают меньшими по размеру ячейками, что обуславливает меньший размер критического зародыша и, при быстрой кристаллизации, предпочтительное формирование метастабильной фазы. Однако приведенные выше соображения достаточно уязвимы по отношению к критике. Во-первых, более простые (в частности, разупорядоченные) фазы часто имеют такой же или сравнимый объем элементарной ячейки, как и упорядоченные (это верно, например, для санидина и микроклина). Во-вторых, нет никаких данных, которые указывали бы на линейную связь между размером элементарной ячейки и размером критического зародыша. Наконец, само понятие сложности кристаллической структуры (или симплексии по Дж. Гольдсмит) должно быть сформулировано на количественной основе в виде численной характеристики. Такой подход был предложен нами в ряде последних работ [8–11] и нашел свое подтверждение и развитие в научной литературе [12, 13]. Цель данной работы — дать физическое обоснование принципа Гольдсмита как основы для понимания процессов метастабильной кристаллизации в минеральных и неорганических системах.

МЕРЫ СТРУКТУРНОЙ СЛОЖНОСТИ

Оценка сложности кристаллической структуры может быть проведена исходя из количества информации, приходящейся на один атом в приведенной (примитивной) элементарной ячейке, согласно следующей формуле:

$$I_G = - \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \text{ (бит/атом)}, \quad (1)$$

где k — число кристаллографических орбит (правильных систем точек или число позиций) и p_i — вероятность случайного выбора атома из i -й правильной системы точек, т.е.:

$$p_i = m_i/v, \quad (2)$$

где m_i — кратность орбиты в приведенной ячейке, а v — число атомов в приведенной элементарной ячейке. В работе [10] было показано, что параметр I_G вносит отрицательный вклад в конфигурационную энтропию кристаллического соединения.

Полное информационное содержание рассчитывается по формуле:

$$I_{G, \text{total}} = v I_G \text{ (бит/ячейку)}. \quad (3)$$

Формулы (1–3) позволяют получить численные характеристики структурной сложности минералов и соответствуют качественным оценкам, данным Дж. Гольдсмитом. Так, для метастабильного магнезильного кальцита (разупорядоченная структура) $I_G = 1.371$ бит/атом, $I_{G, \text{total}} = 13.710$ бит/ячейку, тогда как стабильный доломит (с Ca–Mg-упорядочением) более сложен: $I_G = 1.571$ бит/атом, $I_{G, \text{total}} = 15.710$ бит/ячейку.

Параметры I_G и $I_{G, \text{total}}$ отражают как симметрию структуры, так и количество и разнообразие структурных позиций.

СЛОЖНОСТЬ И ЭНТРОПИЯ

Согласно современным представлениям [14], энтропия кристаллического соединения является суммой конфигурационной ($^{\text{conf}}S$) и вибрационной ($^{\text{vib}}S$) энтропий, а также вклада в энтропию других факторов (S'), включая магнитное упорядочение, хиральность и т.д.:

$$S = ^{\text{conf}}S + ^{\text{vib}}S + S', \quad (4)$$

где конфигурационная энтропия $^{\text{conf}}S$ включает в себя энтропию смешения $^{\text{conf}}S_{\text{mix}}$.

Известно [15], что как конфигурационная, так и вибрационная энтропии в общем случае являются функциями числа независимых позиционных и колебательных параметров кристалла. В общем случае, чем меньше независимых позиций (т.е. чем выше симметрия и меньше размеры элементарной ячейки), тем больше количество вырожденных уровней энергии колебаний решетки и тем выше энтропия. Число и разнообразие независимых позиций можно оценить с помощью информационных параметров, рассчитываемых по формулам (1–3), что указывает на то, что эти параметры могут быть использованы для

сравнительной энтропийной оценки близких по плотности полиморфных модификаций одного и того же соединения. При этом необходимо учитывать, что энтропия является приблизительно линейной функцией плотности (или молярного объема) вещества — чем выше плотность, тем ниже полная термодинамическая энтропия [16].

С повышением температуры плотность вещества понижается, а энтропия повышается. Фазовый переход из низко- в высокотемпературную фазу в большинстве случаев сопровождается понижением информационной сложности и повышением термодинамической энтропии. В отношении сложности для этого правила имеются исключения, в связи с чем следует говорить о тенденции скорее, чем о термодинамическом законе [17]. В частности, для природных полиморфов TiO_2 (рутил—брукит—анатаз) стабильность можно описать последовательностью “рутил > брукит > анатаз”, тогда как структурная сложность, рассчитанная из уравнений (1–3), соответствует ряду (I_G , бит/атом; $I_{G, \text{total}}$, бит/ячейку): брукит (1.585; 38.039) > рутил (0.918; 5.510) = анатаз (0.918; 5.510).

НУКЛЕАЦИЯ, ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПЛОТНОСТЬ

В рамках классической теории нуклеации [18] для роста кристалла необходимо преодолеть активационный барьер образования критического зародыша, описываемый величиной ΔG^* :

$$\Delta G^* = (4\pi r_c^2 \gamma)/3, \quad (5)$$

где γ — поверхностная энергия зародыша, r_c — радиус критического зародыша сферической формы, равная

$$r_c = -2\gamma/\Delta\mu, \quad (6)$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов жидкой и кристаллической фазы на единицу объема. Таким образом,

$$\Delta G^* = (16\pi\gamma^3)/(3(\Delta\mu)^2), \quad (7)$$

что значит, что величина активационного барьера нуклеации пропорциональна кубу величины поверхностной энергии и обратно пропорциональна квадрату разности химических потенциалов. Учитывая, что величина γ пропорциональна величине $\rho^{2/3}$, где ρ — физическая плотность вещества, можно ожидать, что при прочих равных условиях метастабильная фаза с меньшей плотностью будет иметь более низкий активационный барьер по сравнению со стабильной фазой. Однако метастабильная фаза по определению имеет более высокую энергию, что приводит к тому, что $\Delta\mu^{\text{стаб}} > \Delta\mu^{\text{мета}}$, что повышает величину ΔG^* для метастабильных модификаций. Принимая во

внимание, что $\Delta\mu$ определяется степенью пересыщения, нетрудно заключить, что кристаллизация метастабильной фазы будет происходить при высоких пересыщениях, которые могут быть созданы кинетически — путем быстрого охлаждения расплава, раствора или даже газа, что и имеет место в минеральных системах при метастабильной кристаллизации. При этом скорость нуклеации (количество образующихся критических зародышей за единицу времени в единице объема) задается уравнением:

$$R = A_0 \exp((- \Delta G^*/(k_B T)), \quad (8)$$

где k_B — константа Больцмана, T — абсолютная температура, A_0 — предэкспоненциальный фактор, который имеет разный вид в различных теориях нуклеации.

Таким образом, несмотря на то, что метастабильная фаза имеет более высокую энергию по сравнению со стабильной, при высоких пересыщениях ее кристаллизация оказывается более предпочтительной ввиду ее более низкой поверхностной энергии, обусловленной более низкой плотностью. Можно также предположить, что аналогичные предпочтения имеют место и в низкоэнергетических низкотемпературных процессах, где энергии недостаточно для того, чтобы преодолеть более высокий активационный барьер (по всей видимости, именно так обстоит дело в процессах диа- и эпигенеза осадочных пород).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше рассуждения позволяют дать физическое обоснование эмпирическому правилу Гольдсмита. Высокоэнтропийные полиморфные модификации обладают, как правило, пониженной сложностью (или более высокой симплексией по Гольдсмиту) и пониженной плотностью. Последняя, в свою очередь, обуславливает пониженные значения поверхностной энергии и низкие величины активационного барьера нуклеации. В условиях сильного пересыщения, создаваемого определенной кинетикой природного процесса (например, быстрым охлаждением), образуются метастабильные фазы с пониженной сложностью и повышенной энтропией, которые в дальнейшем могут преобразовываться в термодинамически стабильные полиморфы. Это имеет место для упомянутых выше санидина и высокомагнезильного кальцита как метастабильных модификаций, со временем трансформирующихся в стабильные микроклин и доломит.

В качестве примера рассмотрим остwaldовский кристаллизационный каскад в системе $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [19]: боталлакит → атакамит → клиноатакамит. Как было показано нами ранее [20], в этой последовательности фаз информационная

сложность кристаллических структур не понижается (I_G , бит/атом; $I_{G, \text{total}}$, бит/ячейку): 2.725; 49.050 $\rightarrow$ 2.725; 98.100 $\rightarrow$ 3.281; 118.116. Метастабильный характер боталлакита и атакамита подтверждается и значениями свободной энергии Гиббса, которая в указанном ряду фаз понижается [19]: $-1322.6 \pm 3.6 \rightarrow -1335.1 \rightarrow -1341.8$ кДж/моль. Поведение физической плотности в данном ряду согласуется с общей моделью, предложенной выше (ρ , г/см³): 3.60 $\rightarrow$ 3.76 $\rightarrow$ 3.78. Таким образом, первая выпадающая из раствора фаза в остwaldовской системе $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (боталлакит) обладает наименьшей плотностью и наибольшей простотой, после чего она перекристаллизуется в более плотные и более сложные атакамит и клиноатакамит. Отметим, что анализ только симметрии дает противоречивые результаты, поскольку она меняется от моноклинной (боталлакит) до ромбической (атакамит) и затем опять к моноклинной (клиноатакамит). Вместе с тем информационные оценки по формулам (1–3) дают более адекватные меры сложности, поскольку учитывают не только симметрию, но и размеры элементарной ячейки.

Важно отметить, что природные процессы гораздо более сложны по сравнению с разобранным выше случаем гомогенного зародышеобразования в рамках классической теории нуклеации. Как и связь структурной сложности полиморфных модификаций с температурой, правило Гольдсмита представляет собой эмпирическое обобщение или тенденцию, которые могут нарушаться ввиду действия тех или иных факторов. В частности, поверхностная энергия кристаллов в общем случае анизотропна, т.е. имеет разные значения для различных простых форм. Более подробный анализ рассмотренных закономерностей и исключений из правила Гольдсмита будет опубликован в отдельной работе обзорного характера.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-17-00038, <https://rscf.ru/project/19-17-00038/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холодов В.Н. Проблема доломитообразования на современном этапе развития литологии / Эволюция карбонатакопления в истории Земли. М.: Наука, 1987. С. 3–23.
2. Коссовская А.Г., Дриц В.А. Вопросы кристаллохимии и генетической классификации слюдястых минералов осадочных пород / Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. С. 71–95.
3. Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper // Z. Phys. Chem. 1897. Bd. 22. S. 289–330.
4. Zimmermann H.W. Ostwald's Rule and the Principle of the Shortest Way // Z. Physik. Chem. 2010. V. 224. P. 929–934.
5. Santen van R.A. The Ostwald step rule // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5768–5769.
6. Goldsmith J.R. A “simplicity principle” and its relation to “ease” of crystallization // J. Geol. 1953. V. 61. P. 439–451.
7. Morse J.W., Casey W.H. Ostwald processes and mineral paragenesis in sediments // Amer. J. Sci. 1988. V. 288. P. 537–560.
8. Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // Acta Crystallogr. 2012. V. A68. P. 393–398.
9. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Miner. Mag. 2013. V. 77. № 3. P. 275–326.
10. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Akse-nov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikarovskii T.L., Starova G.L. Structural and chemical complexity of minerals: an update // Mineral. Mag. 2022. V. 86. P. 183–204.
11. Krivovichev S.V. Structural complexity and configurational entropy of crystalline solids // Acta Crystallogr. 2016. V. B72. P. 274–276.
12. Hornfeck W. On an extension of Krivovichev's complexity measures // Acta Crystallogr. 2020. V. A76. P. 534–548.
13. Kaußler C., Kieslich G. CrystIT: Complexity and configurational entropy of crystal structures via information theory // J. Appl. Crystallogr. 2021. V. 54. P. 306–316.
14. Fultz B. Phase Transitions in Materials (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press, 2020.
15. Strens R.G.J. Symmetry-entropy-volume relationships in polymorphism // Mineral. Mag. 1967. V. 36. P. 565–577.
16. Jenkins H.D.B., Glasser L. Standard Absolute Entropy, S_{298}° , Values from Volume or Density. 1. Inorganic Materials // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 8702–8708.
17. Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллогр. 2011. Т. 56. С. 1019–1028.
18. Kashchiev D. Nucleation. Basic Theory with Applications. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
19. Pollard A.M., Thomas R.G., Williams P.A. Synthesis and stabilities of the basic copper(II) chlorides atacamite, paratacamite, and botallackite // Mineral. Mag. 1989. V. 53. P. 557–563.
20. Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Williams P.A. Structural complexity and crystallization: the Ostwald sequence of phases in the $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ system (botallackite–atacamite–clinoatacamite) // Struct. Chem. 2017. V. 28. P. 153–159.

METASTABLE CRYSTALLIZATION AND STRUCTURAL COMPLEXITY OF MINERALS

Academician of the RAS **S. V. Krivovichev**^{a,b,#}

^a*Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russian Federation*

^b*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation*

[#]*E-mail: s.krivovichev@ksc.ru*

The physical basis has been elaborated for the Goldsmith's rule that states that the 'ease' of crystallization of minerals is related to the simplicity (or simplicity) of their crystal structures. It has been shown that high-temperature polymorphs of minerals possess high entropies and, as a rule, low complexity and low density. The latter results in the low values of surface energy of nuclei and low values of nucleation energy barrier, leading to the preferential crystallization of metastable polymorphs with simple structures. This effect is especially meaningful for high supersaturations created by kinetics of natural processes (including rapid cooling of melts and solutions).

Keywords: metastable crystallization, structural complexity, entropy, surface energy, density, Goldsmith rule, Ostwald rule