

А. С. ПОВАРЕННЫХ

К ВОПРОСУ О СЖИМАЕМОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОМ РАСШИРЕНИИ МИНЕРАЛОВ

До недавнего времени такие свойства минералов, как сжимаемость под большим давлением и термическое расширение, почти совершенно не привлекали внимания минералогов и по существу никогда ими не изучались.

За последние десятилетия, в связи с разработкой теории магматического и метаморфического процессов минералообразования и исследованием их парагенезисов, вопросы сжимаемости и термического расширения минералов приобрели известный интерес, как об этом свидетельствуют работы Д. С. Коржинского (1940), В. С. Соболева (1949) и других советских ученых.

В настоящий момент величины термического расширения и сжимаемости экспериментально определены уже для значительного числа важнейших минеральных видов. Однако какой-либо систематизации минералов на основании этих свойств, также как попытки их объяснения, до сих пор сделано не было.

Мы полагаем, что в связи с успешным развитием кристаллохимии, оплодотворяющим современную минералогию, уже теперь (если использовать также некоторые химические вещества) может быть дана более или менее удовлетворительная расшифровка вышеупомянутых свойств минералов.

Данная статья посвящена этому вопросу, причем мы стремились избежать выражения сжимаемости и расширения через другие свойства минералов, как это нередко еще делается в отношении ряда прочих их свойств, поскольку такой способ не обеспечивает решения основной задачи, а приводит лишь к выявлению взаимосвязей между отдельными свойствами минералов, что фактически равносильно выражению одного неизвестного через другое. Основная же задача состоит в установлении зависимости между свойствами минерала и его природой, которая заключается в особенностях строения и состава минерала.

Только на этой почве, по нашему мнению, можно придти к познанию сущности того или иного свойства, что позволит делать соответствующие предсказания в отношении тех минералов, для которых отсутствуют непосредственные измерения.

1. СЖИМАЕМОСТЬ

Сжимаемостью называется свойство минерала уменьшаться в объеме под влиянием гидростатического давления без разрушения его кристаллического строения.

Сжимаемость представляет собой величину, обратную объемной упругости минерала, и выражается посредством коэффициента сжимаемости β , определяемого по формуле:

$$\beta = -10^6 \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T \text{ см}^2/\text{кг},$$

где V — объем минерала; P — давление, в $\text{кг}/\text{см}^2$; t — температура (25—30°). Иначе говоря, коэффициент сжимаемости есть отношение уменьшения объема минерала при увеличении давления на 1 $\text{кг}/\text{см}^2$ к первоначальному его объему.

С увеличением давления сжимаемость уменьшается, но в общем незначительно. С повышением температуры сжимаемость возрастает. В условиях низких температур (от 0 до 100°С) (это увеличение для минералов не превышает 4—5% (Берч и др., 1949). При более высоких температурах (что представляет интерес для минералогии) сжимаемость не изучалась, но, вероятно, она много выше. В дальнейшем все приводимые нами данные относятся к нормальной температуре (25—30°).

Рассматриваемое свойство не имеет какого-либо диагностического значения в минералогии. Оно фактически было обнаружено лишь в самое последнее время благодаря успехам в развитии техники получения высоких давлений. Но сжимаемость минералов представляет известный теоретический интерес, так как раскрывает поведение последних в условиях тех колоссальных давлений, которые господствуют в земной коре на больших глубинах, и проливает свет, как показал Д. С. Коржинский (1940), на устойчивость некоторых минеральных парагенезисов абиссальных магматических пород.

Не касаясь, однако, здесь этих важных и малоизученных проблем, мы кратко остановимся на анализе тех, пока еще сравнительно немногочисленных фактических данных о сжимаемости минералов, которые известны к настоящему времени.

Сжимаемость простых веществ с металлической связью резко уменьшается с повышением валентности и уменьшением радиусов составляющих атомов, т. е. по периодам менделеевской таблицы слева направо. Так как в этом же направлении уменьшается разность атомным и ионным объемами элементов, которую Г. Коппе (Корре, 1941) называет «электронным объемом», то можно сказать, что сжимаемость металлов падает пропорционально уменьшению этой разности ($r_a^3 - r_i^3$), что видно из табл. 1. Конечно, зависимость эта только приблизительная и для атомов с различным строением наружных слоев электронной оболочки она неодина-

Таблица 1
Сжимаемость некоторых металлов и их атомные и ионные радиусы

Металлы	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Сжимаемость $\times 10^6 \text{ см}^2/\text{кг}$	36,3	5,81	?	0,81	0,62	0,53	0,80	0,59	0,55	0,53	0,73	1,69
$r_a^3 - r_i^3$	9,36	6,87	4,14	3,06	2,37	2,08	2,24	1,60	1,53	1,43	1,75	2,32

кова. Наибольшей сжимаемостью отличаются щелочные металлы ($\beta = 8,8-71$), наименьшей — переходные металлы семейства железа и платины ($\beta = 0,27-0,6$). Самой малой сжимаемостью среди простых веществ характеризуется алмаз ($\beta = 0,18$).

Сжимаемость минералов с ионными и ионно-ковалентными структурами тем меньше, чем выше заряды (валентности) и координационные числа ионов и чем меньше расстояния между ними и «рыхлость» структуры минерала. Термином «рыхлость» или «ажурность» структуры минерала мы обозначаем близость ее к типу каркасных структур, характеризующихся сочленением координационных узлов через общие вершины, обуславливающим неплотное выполнение пространства атомами и часто наличие крупных полостей. Сюда же мы относим и структуры с остаточной или гидроксильной связями между комплексами, обычно значительно удаленными друг от друга. Таким образом, минералы с наиболее плотно упакованными структурами, с высокой энергией «кристаллической решетки» являются наименее сжимаемыми. К последним относятся, например, корунд, рутил, гранаты, магнетит и другие. Наоборот, наиболее сильно сжимаемыми являются минералы, состоящие из крупных малозарядных ионов, например, — селитра, галит, сильвин, квасцы и др. (табл. 2).

Таблица 2

Сжимаемость некоторых минералов
(по Берчу и др., 1949) *

Минералы	Сжимаемость $\times 10^6$ см ² /кг	Минералы	Сжимаемость $\times 10^6$ см ² /кг	Минералы	Сжимаемость $\times 10^6$ см ² /кг
Алмаз	0,18	Циркон	0,86	Куприт	1,94
Корунд	0,34	Оливин	0,79—0,91	Ортоклаз	2,12
Рутил	0,51	Сидерит	1,00	Флогопит	2,34
Берилл	0,54	Энстатит	1,01	Тенардит	2,37
Пироп	0,55	Авгит	1,02	Гипс	2,50
Магнетит	0,55	Апатит	1,09	Кварц	2,71
Ильменит	0,56	Флюорит	1,25	Аргентит	3,27
Альмандин	0,57	Сфалерит	1,30	Селитра	3,92
Периклаз	0,59	Актинолит	1,30	Галит	4,26
Гематит	0,60	Кальцит	1,37	Графит	5,00
Гроссуляра	0,60	Антимонит	1,50	Сильвин	5,62
Андрадит	0,67	Арагонит	1,55	Квасцы	6,42
Пирит	0,68	Барит	1,76	Сера	8,20
Жадент	0,75	Галенит	1,87	Арсенолит	9,47
Цинкит	0,78	Микроклин	1,92	Лед	12,0

* Эти данные в связи с трудностью измерения нельзя еще считать исключительно точными, поэтому в других источниках встречаются несколько отличающиеся цифры.

Зависимость сжимаемости от валентности ионов показана на примере некоторых бинарных соединений. В табл. 3 помещены данные, из которых видно, что с увеличением валентности сжимаемость соответственно уменьшается. Существуют попытки выразить эту зависимость в математической форме, как, например, у Г. Винклера (Winkler, 1950), однако даже для бинарных соединений типа AX предлагаемая формула не является строгой. По-видимому, к этому эффекту одновременно присоединяется действующее

в том же направлении повышение степени ковалентности связи (ср., например, коэффициенты сжимаемости TiC и SiSi), но подобрать примеры для окончательного подтверждения этого в настоящей момент трудно, в связи со скудностью данных по измерению сжимаемости соединений и минералов.

Связь сжимаемости соединений с валентностью

Таблица 3

Соединения	NaCl	(CaS)	KCl	(BaS)	(LiF)	MgO	(TiC)	CuCl	ZnS	(SiSi)
Межатомные расстояния	2,81	2,81	3,14	3,19	2,01	2,10	2,16	2,34	2,35	2,34
Валентность	1	2	1	2	1	2	4	1	2	4
Сжимаемость $\times 10^6$ см ² /кг . . .	4,26	2,32	5,62	2,95	1,53	0,60	0,48	2,51	1,30	0,31

Примечание. В табл. 3, 4 и 5 данные взяты из справочника Берча; в скобках — искусственные соединения.

Табл. 4 иллюстрирует связь сжимаемости с координационным числом ионов в соединениях. Хотя обратная зависимость их выявлена здесь вполне отчетливо, она, вероятно, все же несколько сглажена у двух первых пар минералов за счет влияния повышенной ковалентности связи в CuCl и ZnO.

Связь сжимаемости соединений с координационным числом

Таблица 4

Соединения	NaF	CuCl	MgO	ZnO	(TiCl)	(KBr)	(TiBr)	(RbBr)
Межатомные расстояния	2,31	2,34	2,10	1,96	3,32	3,29	3,44	3,43
Координационное число	6	4	6	4	8	6	8	6
Сжимаемость $\times 10^6$ см ² /кг . . .	2,11	2,51	0,60	0,78	4,90	6,70	5,30	7,93

Зависимость сжимаемости соединений от межатомных расстояний ясна из табл. 5 и не требует дополнительных комментариев.

Связь сжимаемости соединений с межатомными расстояниями

Таблица 5

Соединения	(LiF)	NaF	NaCl	(NaBr)	(KBr)	(RbBr)	(RbI)
Межатомные расстояния	2,01	2,31	2,81	2,98	3,29	3,43	3,66
Сжимаемость $\times 10^6$ см ² /кг . . .	1,53	2,11	4,26	5,07	6,70	7,93	9,56

Влияние типа структуры на сжимаемость минералов сказывается весьма отчетливо. Минералы обладающие координационными или островными структурами, ведут себя примерно аналогичным образом, как более или менее плотноупакованные. Напротив, минералы с цепными и особенно «рыхлыми» слоистыми и каркасными структурами дают очень высокие

коэффициенты сжимаемости. Чрезвычайно показательны в этом отношении полевые шпаты, сжимаемость которых много выше, чем у близкого к ним по химическому составу, но более компактного жадеита. Замечательно также, что каркасный минерал кварц, полости в структуре которого не заняты ионами щелочных элементов, как у полевых шпатов, способен сжиматься значительно сильнее последних. По-видимому, благодаря, главным образом, каркасной структуре, куприт имеет сжимаемость, равную сжимаемости полевых шпатов, в то время как, например, флюорит и сфалерит, обладающие близкими к последнему «молекулярными» объемами (Ормонт, 1950), имеют сжимаемость в 1,5 раза меньшую, чем у него.

Особенное действие на увеличение коэффициента сжимаемости оказывает наличие слабых остаточных (вандерваальсовских) связей, что характерно преимущественно для минералов со слоистыми (гальк, графит и др.) и некоторыми цепными или кольцевыми структурами (теллур, селен, сера).

Анизотропия строения в минералах вызывает соответствующую анизотропию сжимаемости, которая оказывается заметно различной в разных направлениях. При этом сжимаемость минералов с цепными структурами значительно выше в поперечном направлении, чем вдоль цепного мотива. Параллельно последнему, у некоторых минералов, как, например, у теллура, возникает даже удлинение (при общем значительном сжатии), что вызывается распрямлением винтовых «ломаных» цепочек, составленных из его атомов, под воздействием равномерного давления в перпендикулярном направлении (табл. 6).

Таблица 6

Анизотропия сжимаемости некоторых минералов средних сингоний

Минералы	Сжимаемость, $\times 10^6$ см ² /кг			Примечания
	линейная		объемная	
	с	⊥ с		
Корунд *	0,12	0,11	0,34	
Берилл	0,21	0,17	0,54	
Турмалин	0,49	0,17	0,82	
Кальцит	0,82	0,27	1,36	
Висмут	1,62	0,67	2,97	
Мышьяк	2,70	0,23	3,16	
Графит	~5,00	-0,25	~4,50**	Слоистые структуры со слабыми связями между слоями
Касситерит	0,10	0,19	0,48	
Рутил	0,11	0,20	0,51	
Кварц	0,72	0,99	2,71	Каркасная структура Цепная структура со слабыми связями между цепями
Теллур	-0,42	2,80	5,18	

* Синтетический сапфир,

** Данные из работы Винклера; остальные — из справочника Берча.

Сжимаемость минералов со слоистыми и субслоистыми структурами также значительно больше поперек слоев, чем параллельно им. В одноосных минералах, для большинства которых слои перпендикулярны оси симметрии, сжимаемость вдоль этой оси имеет максимальное значение (табл. 7).

Таблица 7

Анизотропия сжимаемости некоторых минералов низших сингоний

Минералы	Сжимаемость, $\times 10^4$ см ² /кг				Примечания
	линейная			объемная	
	a	b	c		
а) Ромбические					
Топаз	0,22	0,15	0,24	0,61	Остаточная связь между кольцами
Барит	0,50	0,68	0,58	1,76	
Целестин	0,64	0,46	0,46	1,56	
Сера	3,4	3,1	1,7	8,2	
б) Моноклинные					
Сподумен	0,18	0,25	0,20	0,70	Каркасная структура
Ортоклаз	1,01	0,56	0,47	2,12	

Как показывают данные табл. 6 и 7, эффекты анизотропии сжимаемости отчетливо заметны не только на одноосных, но и на менее симметричных минералах, сжимаемость которых различна по всем трем направлениям.

Выше, в определении, мы указали на отсутствие разрушения кристаллического строения минерала при его сжатии. Однако это не означает, что структура минерала остается неизменной. Наоборот, под большим давлением, как показывают наблюдения над галоидами К и Rb и селенидами и теллуридами Rb, Zn и Hg и другими соединениями (Берч и др., 1949), происходят структурные (полиморфные) превращения, которые сопровождаются повышением координационного числа (например, для KBg, RbBg и RbS от 6 к 8, а для ZnSe, HgSe, AgJ от 4 к 6). Понятно, что вновь образующиеся структуры являются более компактными и удельный вес таких соединений возрастает. В связи с этим представляет интерес новая модификация кремнезема, полученная недавно Л. Коус (Coes, 1953) под давлением выше 35 000 ат, которая имеет удельный вес 3,01 (вместо 2,65 для кварца).

Так как с увеличением давления координационные числа повышаются, следовательно, устойчивость некоторых минералов с низкими координационными числами атомов падает. Наиболее важными среди последних являются алюмосиликаты (главным образом, полевые шпаты, фельдшпатоиды, слюды), содержащие Al в четверной координации, которые с глубиной сменяются силикатами алюминия, где Al находится в шестерной координации. Устойчивость и развитие с глубиной (абиссофильность) таких силикатов алюминия, как дистен, гранаты, цизит и др., уже неоднократно отмечались (Коржинский, 1940; Соболев, 1949).

В заключение мы считаем необходимым дать систематику минералов по их объемной сжимаемости. Поскольку сжимаемость резко (и не линейно) возрастает с уменьшением валентности и увеличением размеров атомов, выбор соответственной шкалы и ее интервалов несколько затруднителен. В первом приближении шкалу можно принять пятиступенчатой, в которой ступени составляют ряд геометрической прогрессии следующего вида: $n = 0,2 \cdot 2^n$, где n — порядковый номер ступени шкалы, а 0,2 — коэффициент сжимаемости алмаза.

Таблица 8

Шкала сжимаемости минералов

Ступени	Границы ступеней $\beta \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{кг}$	Примеры минералов (в порядке увеличения β)
Очень слабо сжимаемые	0,2—0,4	Алмаз, осмий, иридий, корунд, платина
Слабо сжимаемые	0,4—0,8	Касситерит, рутил, берилл, пироп, магнетит, ильменит, альмандин, золото, железо, периклаз, гематит, гроссуляр, топаз, андрадит, пирит, сподумен, медь, жадеит, кобальтин, цинкит
Умеренно сжимаемые	0,8—1,6	Турмалин, марказит, циркон, оливин, арсенопирит, серебро, сидерит, гиперстен, авгит, апатит, доломит, флюорит, халькопирит, актинолит, родохрозит, сфалерит, кальцит, антимонит, арагонит целестин, кальциоплагноклаз
Сильно сжимаемые	1,6—3,2	Стронцианит, барит, натроплагноклаз, ангидрит, галенит, церуссит, микроклин, куприт, англезит, витерит, ортоклаз, флогопит, тенардит, кераргирит, гипс, кварц, бромирит, сурьма, висмут, мышьяк
Очень сильно сжимаемые	3,2—6,4	Аргентит, висмутин, селитра, иодирит, галит, графит, теллур, нашатырь, сильвин, квасцы

Предлагаемая систематика приведена в табл. 8. Она охватывает не все минеральные виды; за ее пределами остаются такие чрезвычайно сильно сжимаемые минералы, как сера, арсенолит, селен и лед.

2. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

Расширение минералов, как и вообще всех твердых веществ, с повышением температуры может быть охарактеризовано коэффициентом объемного расширения α , определяемого по формуле:

$$\alpha = 10^6 \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \text{ град}^{-1},$$

где V — объем минерала; T — температура, P — давление (1 ат). Практически коэффициент объемного расширения определяется как отношение приращения объема минерала при увеличении его температуры на 1°C к первоначальному его объему.

С повышением температуры коэффициент расширения не остается постоянным, а в большинстве случаев весьма заметно увеличивается, так что средние коэффициенты расширения, вычисленные для разных интервалов температуры, обычно сильно отличаются друг от друга. Так, например, средний коэффициент расширения корунда в интервале от 20 до 600° ($\alpha_{20-600^\circ} = 141$) в десять раз больше среднего коэффициента расширения его в интервале от 20 до 100° ($\alpha_{20-100^\circ} = 14,0$). Еще большая разница для тех же температурных интервалов наблюдается для коэффициента расширения

кальцита ($\alpha_{20-100^\circ} = 8$; $\alpha_{20-600^\circ} = 114$) (Берч и др., 1949, стр. 45). В связи с этим в разных справочниках по физическим величинам мы часто находим весьма различные значения коэффициентов термического расширения для одного и того же минерального вида, в зависимости от того, для какого температурного интервала они были вычислены.

Коэффициент объемного расширения минерала равен сумме трех его коэффициентов линейного расширения, т. е. $\alpha = 3\lambda$. Для минералов кубической сингонии все три коэффициента линейного расширения равны друг другу, для минералов менее симметричных они различны. Как показал еще Е. С. Федоров (1901), положение и относительная величина коэффициентов линейного расширения минерала даются эллипсоидом его термического расширения, ориентировка осей которого в отношении элементов симметрии минерального индивида подчиняется тем же правилам, что и ориентировка эллипсоидов других векториальных его свойств (сжимаемости, теплопроводности, светопреломления и др.).

Поскольку термическое расширение минералов и их сжимаемость не только взаимно противоположны по своему эффекту, но и тесно связаны друг с другом, так же, как связаны противоположные в своем действии на материальные тела температура и давление, — есть все основания предполагать, что главные факторы, определяющие свойства расширения и сжимаемости минерала, будут одинаковыми.

В самом деле, изменение коэффициента расширения минералов с металлическими связями (табл. 9) в общих чертах почти в точности повторяет порядок изменения их коэффициентов сжимаемости, а для анизотропных (Zn, Cd, Bi, As, Te и др.) сохраняются даже близкие величины отношений по разным осям. Следовательно, в первом приближении будет справедливым вывод, что коэффициент термического расширения простых веществ с металлической связью зависит от валентности и радиуса составляющих атомов, уменьшаясь с увеличением первой и уменьшением

Таблица 9

Объемное термическое расширение некоторых металлов

Металлы	Коэффициент объемного рас- ширения $\alpha \cdot 10^6 \cdot \text{град}^{-1}$	Атомный радиус	Валентность
Натрий	213	1,86	1
Магний	77	1,60	2
Алюминий	69	1,43	3
Медь	51	1,28	1
Цинк	83	1,38	2
Галлий	54	1,28	3
Германий	24	1,22	4
Железо	36	1,27	3
Кобальт	36	1,25	3 (?)
Никель	42	1,24	2
Мышьяк	35	1,21	3
Висмут	41	1,55	3
Теллур	52	1,36	2

Примечание. Данные из работы В. Вустера (Wooster, 1949) для 40° .

второго. Причем, как и в случае сжимаемости минералов, здесь следует иметь в виду, что более или менее сравнимые цифры получаются только для тех из них, составляющие атомы которых имеют одинаковое строение внешних слоев электронной оболочки. Несомненно, что на термическое расширение минералов с металлическими связями оказывают влияние и такие трудноучитываемые факторы, как степень ковалентности связи, разность между атомным и ионным объемами элемента, а также наличие остаточной связи, значение которой возрастает с появлением дискретных атомных групп в структуре (как, например, у As, Sb, Te и др.).

Переходя к минералам с ионной и ионно-ковалентной связью, мы не находим, однако, уже такого сходства в действии определяющих факторов расширения и сжатия, как для металлов. Это отчетливо вырисовывается даже при первом сопоставлении величин объемного расширения минералов, приведенных в табл. 10, с соответствующими цифрами их сжимаемости (см. табл. 2). Действительно, если такие минералы, как, например, корунд, гранаты, магнетит и другие, принадлежат к типу очень слабо или слабо сжимаемых, то по свойству объемного расширения они оказываются уже в числе минералов промежуточных. Наоборот, сильно сжимаемые полевые шпаты с «рыхлыми» каркасными структурами относятся к группе слабо расширяющихся от нагревания. Такого же рода изменения устанавливаются для кварца, кальцита и ряда других минералов.

Таблица 10

Объемное термическое расширение некоторых минералов

Минералы	Коэффициент расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	Минералы	Коэффициент расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	Минералы	Коэффициент расширения $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$
Алмаз	6	Ортоклаз	16	Альмандин	25,2**
Берилл	6,1	Рогообманка	16	Пираргирит	34
Циркон	7	Сфалерит	18	Арагонит	36
Муллит	7	Гематит	19	Кварц	36
Касситерит	9	Эпидот	19	Халькопирит	42
Фенакит	9,8**	Оливин	19	Галенит	45
Топаз	10	Цинкит	19,7*	Киноварь	45
Борацит	11,7**	Турмалин	20	Флюорит	48
Шпинель	12	Гроссуляр	20,7**	Пирротин	53
Кальцит	13	Периклаз	21	Гипс	58
Кальциопла- гиоклаз № 95	13	Магнетит	21	Брусит	67*
Натроплагно- клаз № 1	14	Пирит	21	Сильвин	81
Корунд	14	Ставролит	21,2**	Галит	96
Авгит	15	Графит	23,6***	Селитра	107
Диопсид	15	Везувин	24,2**	Барит	162,6**
Хромит	15	Пироп	24,9**	Сера	195*

* Данные из работы Вустера.

** Данные из Технической энциклопедии, $t = 40^\circ$.*** Данные из справочника Берча, $t = 18^\circ$; остальные — из справочника Берча, $t = 20-100^\circ$.

Причина этого заключается в том, что влияние валентности и межатомных расстояний на расширение остается таким же, как и при сжатии, а влияние координационного числа оказывается при термическом расширении противоположным.

Зависимость расширения от координационного числа отмечалась В. Вустером (Wooster, 1949), который пытался учесть его в виде так называемого «электростатического пая». Однако в заимствованной им у Г. Мегоу формуле (Wooster, 1949, стр. 33), выражающей связь коэффициента расширения вещества с координационным числом составляющих его атомов, не было учтено действие остальных факторов, что обуславливает совершенно ограниченное ее значение. Более обстоятельно зависимость коэффициента расширения кристаллических тел от межатомных расстояний, валентности и координационного числа рассмотрена Г. Винклером (Winkler, 1950).

Влияние валентности ионов на термическое расширение простейших минералов и химических соединений показано в табл. 11, из которой видно обратное отношение между ними.

Таблица 11

Связь объемного расширения соединений с валентностью

Соединения	NaCl	(CaS)	(LiF)	MgO	CuCl	ZnS	(SiSi)
Межатомные расстояния	2,81	2,84	2,01	2,10	2,34	2,35	2,34
Валентность	1	2	1	2	1	2	4
Коэффициент объемного расширения $\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹	1,20	51	102	40	66	21	10,5

Примечание. В табл. 11 и 12 данные взяты из работ Винклера и Вустера.

Влияние координационного числа (к. ч.) на термическое расширение минералов и бинарных искусственных соединений иллюстрируется табл. 12 отчетливо подчеркивающей симпатную зависимость между ними. При этом ясно видна большая разница при переходе от к. ч. 4 к к. ч. 6, чем при переходе от к. ч. 6 к к. ч. 8, как это и следует из общеизвестных пространственных соотношений.

Противоположное действие координационного числа на сжимаемость и расширение минералов легко понять, если принять во внимание, что в первом случае его повышение приводит к более плотным укладкам атомов препятствующим дальнейшему сжатию вещества. Очевидно, что при нагревании такие тесно упакованные атомные постройки будут давать, при одной и той же амплитуде теплового колебания атомов, значительно больший эффект расширения, чем постройки с низким координационным числом (ажурные), затрудняющим многосторонний контакт атомов друг с другом. Это в одинаковой степени распространяется и на минералы с металлическими связями (Pt, Au, Cu и др.), что мы выше специально не отмечали, так как большинство из них обладает одинаковой плотнейшей упаковкой атомов.

Именно этим и объясняется, что гранаты, обладающие высокой координацией катионов, отличаются малой сжимаемостью и большим коэффициентом объемного расширения. Для барита и целестина, координационные числа Ba и Sr в которых равны 12, это различие выступает еще рельефнее.

Таблица 12

Связь объемного расширения соединений с координационным числом

Соединения	NaF	CuCl	MgO	ZnO	CaO	ZnS	(TlCl)	(KBr)	(TlBr)	(RbBr)
Межатомные расстояния	2,31	2,34	2,10	1,96	2,40	2,35	3,32	3,29	3,44	3,43
Координационное число	6	4	6	4	6	4	8	6	8	6
Коэффициент объемного расширения $\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹	108	66	40	20	63	21	168	120	171	114

Отмеченное В. С. Соболевым (1949) аномальное поведение циркона, нам думается, следует искать в метамиктном состоянии последнего. Как известно, нарушение правильности кристаллической решетки минерала (например, при переводе кварца в состояние стекла) резко уменьшает его коэффициент расширения и увеличивает сжимаемость, что и наблюдается у циркона. Этот вывод было бы интересно проверить на других минералах, подвергшихся метамиктному разрушению.

Между термическим расширением и межатомными расстояниями существует такая же прямая зависимость, как и в случае сжимаемости, и в иллюстрации ее, нам думается, нет надобности.

Итак, объемное термическое расширение ионных и ионно-ковалентных минералов тем значительнее, чем меньше заряды (валентности) ионов и чем больше их координационные числа, расстояния между ними и «рыхлость» структуры минералов.

Влияние «рыхлости» структуры на увеличение коэффициента расширения минералов, несомненно, заметно нейтрализуется обратным изменением координационного числа. В самом деле, возникновение цепных, слоистых и, особенно, каркасных структурных мотивов связано с наличием низкой координации атомов, т. е. «рыхлость» структуры достигается ценой снижения координационного числа, что приводит нередко к противоположному, в отношении термического расширения минералов, действию.

Именно в этом заключается причина более низкого коэффициента расширения полевых шпатов, кварца, борацита и некоторых других минералов чем это соответствует их структурному мотиву, что легко подтверждается сравнением сжимаемости и расширения этих минералов по отношению к алмазу¹. Так, сжимаемость кварца в 15 раз, а ортоклаза почти в 12 раз выше, чем сжимаемость алмаза, тогда как объемное расширение их, соответственно, только в 6 и 2,7 раза выше.

Очевидно, что пониженное координационное число сказывается и на расширении минералов со слабыми остаточными связями, как это видно на примере графита, мышьяка, теллура и серы. У тех же минеральных видов (например, у гипса, брусита и др.), где координационное число ионов достаточно высокое, величина коэффициента расширения заметно больше.

Анизотропия термического расширения минералов иллюстрируется табл. 13 и 14. Сравнение с соответствующими таблицами предыдущего раз-

¹ Коэффициент объемного расширения куприта, каркасная структура которого сочетается с исключительно низким координационным числом меди, в два с лишним раза меньше, чем у алмаза (Техническая энциклопедия, 1930).

Таблица 13

Анизотропия термического расширения некоторых минералов средних сингоний

Минералы	Коэффициент расширения			Примечания
	Линейный $\lambda \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$		Объемный $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	
	$\parallel c$	$\perp c$		
Корунд	6	4	14	Слоистые структуры со слабыми (гл. обр. остаточными) связями между слоями
Турмалин	8	6	20	
Кальцит	21	-4	13	
Графит	26	-1,2	23,3*	
Мышьяк	29	3	35	
Висмут	17	12	41	
Портландит	33	10	53	
Брусит	45	11	67	
Касситерит	3,9	3,2	10,3**	
Рутил	9,2	7,1	23,4**	
Берилл	0,7	2,7	6,1	
Кварц	8	14	36	
Теллур	-2	27	52	Цепные структуры со слабыми связями между цепочками
Селен	18	74	110***	

* Данные из работы Винклера, $t = 18^\circ$.** Данные из Технической энциклопедии, $t = 40^\circ$.*** Данные из книги Славинского, $t = 18^\circ$; остальные — из справочника Берча и работы Вустера, $t = 20-100^\circ$.

Таблица 14

Анизотропия термического расширения некоторых минералов низших сингоний

Минералы	Коэффициент расширения			Примечания
	Линейный $\lambda \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$			
	$\parallel a$	$\parallel b$	$\parallel c$	

а) Ромбические

Топаз	4,8	4,1	5,9	14,8*	Остаточная связь между кольцами
Хризоберилл	6,0	6,0	5,2	17,2*	
Сера	67	78	20	165**	

б) Моноклинные

Авгит	(3)	8	4	15**	Каркасные структуры
Оливин	4	8	7	19**	
Кальциоплагио- клас № 95	5	2	6	13**	
Ортоклас	19	-1	-2	16**	

* Данные из работы Вустера, $t = 40^\circ$.** Данные из справочника Берча, $t = 20-100^\circ$.

дела показывает, что для многих минералов сохраняется в общем довольно близкое совпадение относительных размеров осей эллипсоидов термического расширения и сжимаемости. Однако в силу указанных выше причин очень большого сходства, конечно, быть не может и оно уменьшается с уменьшением анизотропии строения минералов. Но даже для таких, обладающих сравнительно сильной анизотропией структуры минералов, как кальцит и ортоклаз, мы обнаруживаем заметное расхождение и вместо небольшого расширения по некоторым из осей находим сжатие.

Наилучшее совпадение ориентировки эллипсоидов термического расширения и сжимаемости наблюдается, главным образом, для тех минералов, дискретные комплексы в которых удерживаются слабыми остаточными связями, как это имеет место, например, у слоистых — графита, мышьяка, висмута и др., или у цепных — селена, теллура и т. п. У такого рода минералов направление слабейших связей (перпендикулярное цепному или слоистому мотиву) отвечает направлению как наибольшей сжимаемости, так и наибольшего термического расширения индивида.

Таблица 15

Шкала объемного термического расширения минералов

Ступени	Границы ступеней $\alpha \cdot 10^6 \text{ град}^{-1}$	Примеры минералов (в порядке увеличения α)
Очень слабо расширяющиеся	6—12	Алмаз, берилл, циркон, касситерит, фенацит, топаз, борацит, шпинель
Слабо расширяющиеся	12—24	Кальцит, плагиоклаз, корунд, хромит, авгит, диопсид, роговая обманка, ортоклаз, сфалерит, гематит, эпидот, оливин, кобальтин, турмалин, гроссуляр, левьянскит, периклаз, магнетит, пирит, ставролит, рутил, графит, платнерит
Умеренно расширяющиеся	24—48	Везувиян, пироп, альмандин, тетраэдрит, платина, сидерит, магнетит, пираргирит, мышьяк, железо, арагонит, кварц, золото, медь, висмут, халькопирит, галенит, серебро, киноварь, флюорит
Сильно расширяющиеся	48—96	Теллур, пирротин, гипс, сенармонтит, брусит, сильвин, кераргирит, галит
Очень сильно расширяющиеся	96—192	Селитра, селен, арсенолит, целестин, барит, нашатырь, сера

Примечание. Данные, за небольшим исключением, относятся к температурному интервалу 20—100° (Берч и др., 1949).

Напротив, если связи между дискретными комплексами мало отличаются по характеру и прочности от связей в самом комплексе, как, например, у цепных — рутила, касситерита и др., или у кольцевых — берилла, турмалина и т. п., то часто ориентировка осей эллипсоидов этих свойств оказывается обратной, и для одноосных минералов (например, рутила,

касситерита) сплюснутому эллипсоиду сжимаемости соответствует слабо вытянутый эллипсоид термического расширения, или наоборот (например, у берилла). В этих случаях ведущую роль играют уже прочнейшие связи, реакция которых на сжатие и термическое расширение различна.

Как и для сжимаемости, мы считаем необходимым в целях приблизительной оценки расширения минералов от нагревания дать систематику последних по величине их коэффициента расширения. Поскольку зависимость между термическим расширением минералов и определяющими его факторами носит нелинейный характер, мы выбираем (как и для свойства сжимаемости) пятиступенчатую шкалу, ступени которой выражаются рядом геометрической прогрессии, первым членом которой является коэффициент объемного термического расширения алмаза. Эта прогрессия имеет следующую формулу: $n = 6 \cdot 2^n$, где n — порядковый номер ступени шкалы, а 6 — коэффициент расширения ($\alpha \cdot 10^6$) алмаза.

Предлагаемая систематика минералов по их термическому расширению приведена в табл. 15.

В заключение необходимо отметить, что анализ сжимаемости и термического расширения минералов под углом зрения их природы позволяет установить главнейшие факторы, определяющие эти свойства. При этом выясняется своеобразная роль координационного числа катионов, которое оказывает на эти свойства противоположное влияние и, по существу, является ведущим в различии между ними, несколько сглаживающемся с увеличением межатомных расстояний и «рыхлости» структуры минералов.

ЛИТЕРАТУРА

- Берч Ф., Шерер Д., Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Изд. иностр. лит., 1949.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, вып. 12, 1940.
- Ормонт Б. Ф. Структуры неорганических веществ. ГИТТЛ, 1950.
- Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Metallurgizdat, 1952.
- Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. Гос. унив., 1949.
- Техническая энциклопедия, 5, 1930.
- Федоров Е. С. Курс кристаллографии. СПб., 1901.
- Соес L. A new dense crystalline silica. Science, 118, № 3057, 1953.
- Корре Н. Kompressibilität und Elektronvolumen. Zeit. f. anorg. u. allg. Chemie, 246, H. 1—2, 1941.
- Winkler H. G. F. Struktur und Eigenschaften der Krystalle. Berlin, 1950.
- Wooster W. A. A text.-book on crystal physics. Cambridge, 1949.