

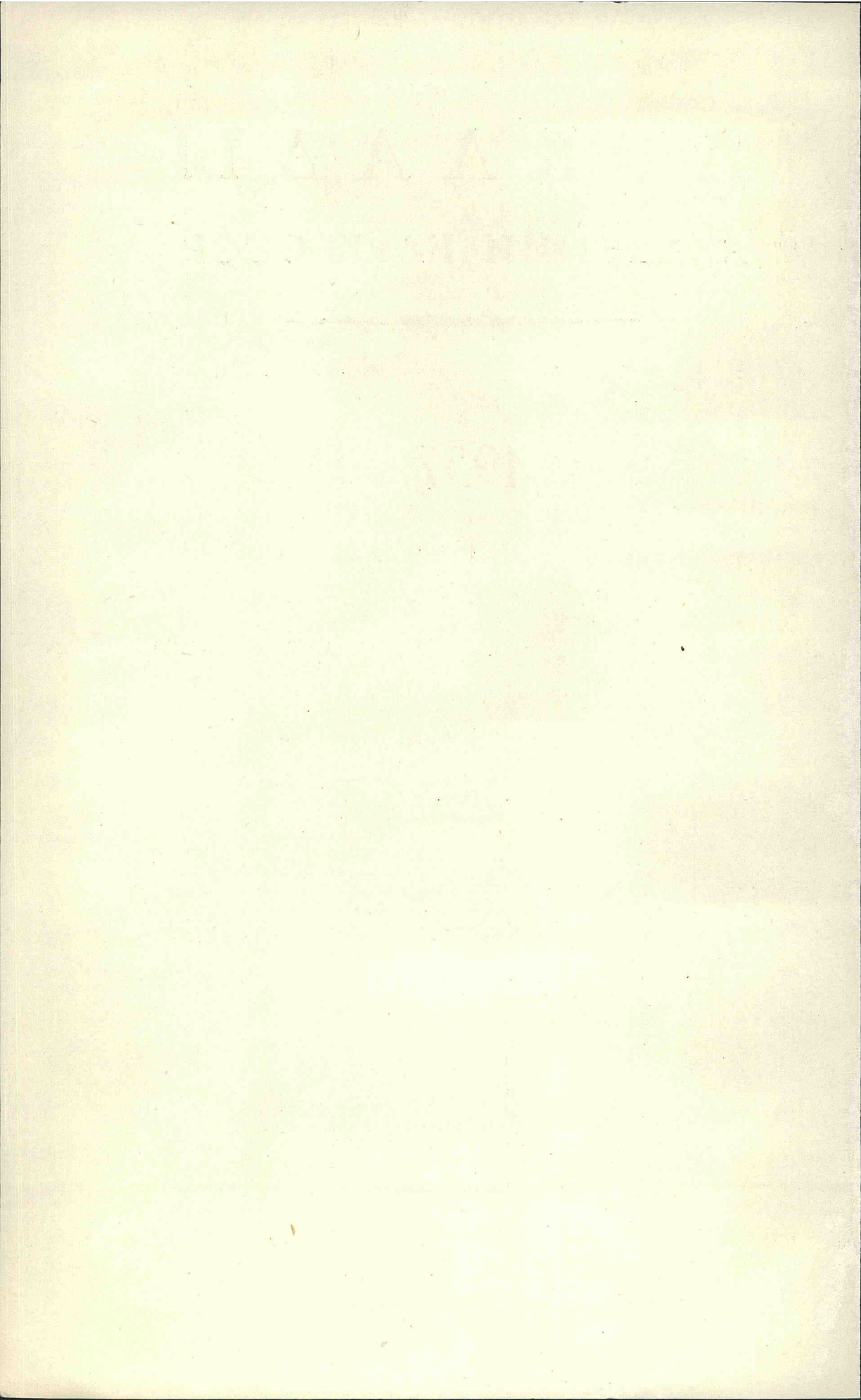
Д О К Л А Д Ы

АКАДЕМИИ НАУК СССР

*To dear Mr. H.T. Hall
from author
12/XI 1957 A.P. Romanovskiy*

1957

Том 112 № 6



резах удается выделить отражающие площадки, намечающие поверхность подсолевого ложа на глубинах порядка 5000 м.

Тектонический уступ, пространственное положение которого показано на рис. 1, является погребенным. В интервале мезозойских отложений он постепенно, снизу вверх, переходит в пологую моноклираль, а последняя, по крайней мере на уровне неогеновых и четвертичных отложений, — в горизонтальное залегание пластов. Можно предположить, что в теле докембрийского фундамента, на стыке двух плит (Среднерусской и Прикаспийской*), этому уступу отвечает древний шов, вдоль которого происходили поднятия и опускания смежных территорий.

Нижеволжский разведочный геофизический трест
и Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
28 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Л. Козлов, В. М. Шипелькевич, Сов. геол., № 4 (1945).
² А. П. Павлов, Бюлл. МОИП, № 4 (1896). ³ Э. Э. Фотиади, Восточная нефть, № 9 (1940). ⁴ Н. С. Шатский, Бюлл. МОИП, отд. геол., 30, № 5 (1955).
⁵ О. А. Шванк, Разведочная и промысловая геофизика, Обмен производственным опытом, № 4 (1952).

* Термин «Прикаспийская плита» заимствован у Н. С. Шатского (4).

А. С. ПОВАРЕННЫХ
ЗАВИСИМОСТЬ ТВЕРДОСТИ МИНЕРАЛОВ ОТ СОСТОЯНИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 15 XI 1956)

В основных работах по исследованию твердости минералов и искусственных кристаллов (2, 6, 7) были выяснены главные закономерности изменения этого свойства в зависимости от кристаллохимических факторов. Так, было установлено, что для кристаллов, обладающих одинаковыми простыми структурами (главным образом, координационного и островного типа) твердость уменьшается с увеличением межатомных расстояний и возрастает с увеличением валентности и координационных чисел атомов. При этом в основном предполагалось (7, 6), что силы химической связи в рассматриваемых кристаллах относятся к чисто ионным. Правда, В. М. Гольдшмидт (2) косвенно учитывал изменение природы связей, когда говорил о поляризации ионов. Он сделал вывод, что замещения, приводящие к увеличению поляризации ионов в кристалле понижают его твердость. Однако, теоретически это не было им обосновано.

В настоящее время общепризнано, что между ионным и ковалентным типами связи в кристаллах существуют непрерывные переходы и что подавляющее большинство соединений относится по состоянию связи к промежуточному типу.

Пользуясь величинами электроотрицательностей элементов для соответствующей валентности, можно на основании их разностей с помощью простой номограммы (5) вычислить приближенное значение состояния связи в простейших соединениях со структурами координационного типа.

Чтобы выяснить, в каком направлении действует на твердость изменение состояния связи, нужно проследить ее влияние в чистом виде. Для этого

Таблица 1

Соединения	NaCl	AgBr	BaO	MgSe	SrO	MgS	MgO	BeO*
Межатомные расстояния в Å	2,81	2,88	2,77	2,73	2,58	2,60	2,40	2,40
Степень ковалентности связи в %	32	54	15	72	17	65	28	74
Твердость по Моосу	2,5—2,6	2,5—3	3,0	4,0	3,5	4,8	5,5**	7,5

* Координационное число BeS = 4

** Значение твердости по А. Г. Бетехтину (1).

необходимо подобрать такие пары минералов или кристаллов, у которых все остальные параметры (т. е. межатомные расстояния, валентность и координационные числа атомов) были бы одинаковы. Такие примеры в мире кристаллов, естественно, весьма ограничены. В табл. 1 приведено несколько пар кристаллов с одинаковыми структурами, у которых это требование выполнено в максимально возможной степени.

table 1 observes that crystals with symmetrical covalent

Из данных табл. 1 вытекает, что кристаллы с существенно ковалентным состоянием связи являются более твердыми, чем те, в которых преобладает связь ионная. Причем относительная разница возрастает с увеличением валентности составляющих атомов и уменьшением межатомных расстояний (различие в твердости MgO и BeS несколько сглажено за счет снижения координационного числа Be).

Приблизительные расчеты показывают, что для минералов, построенных из двухвалентных элементов изменение состояния связи на 50% сопровождается следующими изменениями твердости: 1) при межатомных расстояниях 2,50—2,80 Å — на 1 балл; 2) при межатомных расстояниях 2,10—2,50 Å — на 1,5—2 балла шкалы Мооса. Разумеется, что для минералов со структурами координационного типа, состоящих из трех- и четырехвалентных элементов такое изменение должно быть соответственно еще более значительным.

Это действие состояния связи на твердость минералов и кристаллов проявляется всегда и накладывается на действие всех других определяющих твердость факторов. Так, например, повышение твердости кристаллов с увеличением валентности составляющих катионов несомненно

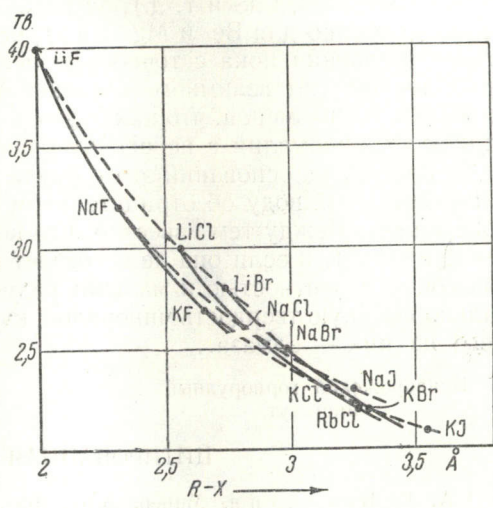


Рис. 1

усиливается одновременно с возрастающей в них степенью ковалентности связи, поскольку электроотрицательность катионов с повышением валентности увеличивается.

Ход изменения твердости кристаллических веществ с изменением межатомных расстояний также под влиянием изменения состояния химической связи не остается одинаковым. В случаях, когда вместе с увеличением межатомных расстояний ковалентность связи падает (что наблюдается в рядах аналогичных соединений при замещении катионов) уменьшение твердости идет более быстро, чем когда ковалентность связи возрастает (что происходит в рядах аналогичных соединений при замещении анионов).

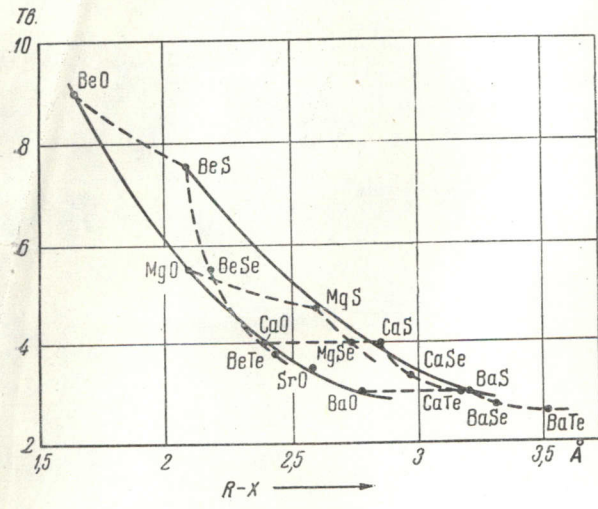


Рис. 2

Это различие в ходе изменения твердости иллюстрируется двумя графиками (рис. 1 и 2), построенными для соединений, состоящих из одновалентных и двухвалентных элементов. Твердости некоторых минералов и кристаллов, например периклаза, кальцооксида, галита, LiF, NaBr, KJ, по сравнению с величинами, принятыми В. М. Гольдшмидтом (2), немного исправлены на основании данных минералогических справочников (1,9) и

работ по измерению микротвердости (^{3,8}). Сплошными линиями показано изменение твердости первого типа, пунктирными — второго.

Обращает на себя внимание резкий перелом в ходе изменения твердости второго типа, характерного только для солей двухвалентных металлов (точки BeS, NgS, CaS и т. д.), за которым следует более интенсивное изменение (особенно для Be- и Mg-солей), чем изменение первого типа. Природа этого нарушения пока с точностью неизвестна, но скорее всего связана с проявлением сил взаимного отталкивания анионов, возрастающих с увеличением их размеров, что как будто подтверждается постепенным сглаживанием этих аномалий с переходом к более крупным катионам (Ca, Sr, Ba).

Вероятно, на основании этого факта В. М. Гольдшmidt пришел к вышеупомянутому выводу об отрицательном влиянии поляризации на твердость кристаллов. Между тем известно, что ковалентная связь значительно прочнее ионной (⁴), и если она не встречает каких-либо помех, то в сочетании с высокой валентностью и малыми размерами атомов обеспечивает максимально высокую твердость минералов, как это мы видим на примере твердшего из них — алмаза.

Криворожский горнорудный
институт
Institute

Поступило
11 VIII 1956

Literature

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ² В. М. Гольдшmidt, Основные идеи геохимии, в. 1 (1933). ³ С. Д. Дмитриев, Тр. Совещ. по микротвердости, Изд. АН СССР, 1951. ⁴ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ⁵ А. С. Поваренных, Зап. Всесоюз. минер. общ., 84, в. 4 (1955). ⁶ В. С. Соболев, Введение в минералогии силикатов, Львов, 1949. ⁷ А. Е. Ферсман, Геохимия, 3, 1937. ⁸ E. O. Bernhardt, Zs. f. Metallkunde, 33, N. 3 (1941). ⁹ C. Palache, H. Berman, C. Frondel, Dana's System of Mineralogy, N. Y., 1—2, 1944—1951.

