

УДК 553.535.08

Р.В. АКОПЯН, О.П. ГУЮМДЖЯН, А.А. АВАКЯН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}
 В НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Исследованы относительное распределение и взаимное влияние ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} в многокомпонентной системе $SiO_2 - Al_2O_3 - R_2O - Fe_2O_3 - MgO - CaO$ в неравновесных условиях минералообразования.

Установлено, что относительное распределение иона железа между оксидами и силикатами, ионов натрия и кальция между пироксеном и плагиоклазом зависит от состава и условий кристаллизации расплавов. Выявлен антагонизм между ионами Na и Fe^{3+} при их участии в строении силикатных расплавов. Присутствие в расплаве большого количества окиси кальция способствует вхождению окиси железа в пироксен. Распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} между оксидами и силикатами, между оливином и пироксеном связывается с энергетической неэквивалентностью этих катионов.

В процессе минералообразования в многокомпонентных силикатных расплавах происходит дифференциация камнеобразующих элементов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , зависящая от степени равновесности процесса кристаллизации и от химического состава расплава. При этом имеет место вариантность минералообразования [1].

В настоящей работе приводятся результаты исследования относительного распределения ионов железа, магния, кальция и натрия между основными минеральными составляющими искусственных материалов, их взаимное влияние при вхождении в структуру формирующихся фаз. С этой целью изучены пять составов в системе $Ab - An - Di$. В исходные смеси вводились в различных количествах окислы железа. Химический состав исследуемых расплавов приводится в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых расплавов

Номера расплавов	Содержание окислов, %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O
I	54,90	16,24	3,96	2,20	12,20	7,00	3,50
II	52,90	16,82	5,80	2,40	11,00	7,90	3,18
III	51,20	18,86	6,90	3,40	9,80	8,52	2,42
IV	46,98	19,84	7,90	10,90	10,90	9,40	1,58
V	43,40	22,60	8,60	4,90	8,70	13,50	1,30

Исследованная Боуэном для природных пород область $Ab - An - Di$ [2] не включает ионы железа. Наши исследования показали, что присутствие железа в

расплавах влияет на фазовый состав камней, на качественные характеристики и порядок выделения минералов.

Относительное распределение железа между окислами и силикатами, ионов натрия и кальция между пироксеном и плагноклазом зависит от состава и условий кристаллизации расплава. Благодаря малому ионному радиусу, большому значению электроотрицательности, ион железа обладает высокой прочностью связи с кислородом, в результате чего он более, чем остальные ионы, склонен образовать окисные комплексы в виде магнетита, что и наблюдалось нами при кристаллизации всех исследуемых расплавов при высоких температурах. При понижении температуры проявляется неравноценность трех- и двухвалентных ионов железа при их участии в образовании магнетита и пироксена. Если ионы магния и двухвалентного железа в силу близкого значения их ионных радиусов в больших пределах изовалентно замещают друг друга, то трехвалентный ион железа, сильно отличающийся от иона магния по энергетическим и геометрическим характеристикам, при гетеровалентном изоморфизме способен замещать в пироксенах магниевые комплексы в виде кальциевой молекулы $CaFe_2SiO_6$.

При исследовании процесса кристаллизации расплавов, содержащих ионы трехвалентного железа совместно с ионом натрия, проявляется антагонизм при их участии в строении расплавов. Катионы натрия в силу их малой электроотрицательности усиливают степень полимеризации расплава. Катионы трехвалентного железа, благодаря их сильному полю, деполимеризуют структуру силикатного расплава, стремясь к обособлению в виде магнетита. В расплавах IV и V их обособленность возрастает настолько, что ионы железа выделяются в виде магнетита уже при залке этих расплавов. Выделение магнетита увеличивает вязкость остаточного расплава, что способствует неравновесному минералообразованию с расширением поля кристаллизации пироксена при уменьшении количества полевого шпата.

В соответствии с теорией Белова Н.В. [3] о соразмерности между размером катионов и анионных комплексов возрастание количества крупных катионов кальция благоприятствует укрупнению анионных комплексов при замещении части ионов кремния на трехвалентное железо. Это создает большие возможности растворения молекулы $CaFe_2SiO_6$ в пироксенах. Присутствие в расплавах большого количества окиси кальция способствует вхождению окиси железа в пироксен, о чем свидетельствует уменьшение количества кристаллизующегося магнетита.

С целью изучения взаимного влияния катионов при их вхождении в пироксен из мономинеральных образцов, кристаллизованных при $1050^{\circ}C$ в течение 6 часов, были выделены пироксены. Так как образцы, кроме пироксена, содержали около 20% стеклофазы, то для растворения и удаления ее образцы измельчались, просеивались через сито с 600 отверстиями на cm^2 . Прошедшая через сито фракция с помощью магнита очищалась от магнетита. Оставшийся препарат подвергался химической обработке горячей соляной кислотой (1:1) в течение 1,5–2 часов. Чистота зерен проверялась под бинокуляром, затем в иммерсионных препаратах определялись показатели преломления. После этого производился химический анализ и рассчитывались нормативные составы пироксенов. Петрохимический пересчет химического состава пироксена на нормативные молекулы производился по нормативно-молекулярному методу Ниггли следующим методом. Все количество Na_2O рассчитывалось на жадеитовую молекулу, по остатку Al_2O_3 определялось количество минала $CaAl_2SiO_6$. Количество $CaFe_2SiO_6$ рассчитывалось по всей окиси трехвалентного железа, а $CaFeSi_2O_6$ – по закиси железа. Остаток CaO определил количество диопсидовой составляющей пироксена $CaMgSi_2O_6$, а остаток MgO рассчитывался на энстатитовую молекулу $Mg_2Si_2O_6$ (табл. 2).

Расчетные нормативные составы пироксенов свидетельствуют о различной их способности к захвату в свою решетку компонентов Чермака. При увеличении в

составе пироксена железистой молекулы $CaFe_2SiO_6$ увеличивается возможность изоморфного вхождения в него алюминия в составе кальциевой молекулы Чермака $CaAl_2SiO_6$. Эти наблюдения полностью согласуются с данными Сегнита Е.Р. [4], указывающего на то, что на сродство пироксена к алюминию большое влияние оказывает природа катионов, входящих в состав пироксена. Одновременно с увеличением содержания молекулы $CaFe_2SiO_6$ уменьшается возможность вхождения в пироксен натриевой молекулы $NaAlSi_2O_6$. В таких расплавах $NaAlSi_2O_6$, соединяясь с $CaAl_2SiO_6$ и кремнеземом, кристаллизуется в виде полевых шпатов по следующей схеме:

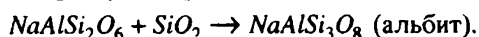
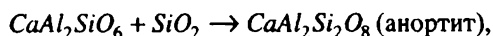


Таблица 2

Нормативно-молекулярные составы

Номера образцов	Нормативные исходные молекулы					
	$NaAlSi_2O_6$	$CaAl_2SiO_6$	$CaFe_2SiO_6$	$CaFeSi_2O_6$	$CaMgSi_2O_6$	$Mg_2Si_2O_6$
I	7,3	18,6	7,6	6,8	56,9	3,1
II	6,5	19,6	8,1	7,1	55,0	3,7
III	6,0	20,8	9,2	8,5	40,9	14,6
IV	5,3	22,1	9,8	9,9	52,6	0,3
V	3,4	23,9	10,8	9,9	46,5	5,5

Здесь проявляется специфичность энергетической и геометрической характеристик наиболее электроотрицательного катиона натрия в образовании и устойчивости более полимеризованных и сложных алюмокремнекислородных анионных мотивов с образованием плагиоклазов, в то время как трехвалентное железо проявляется в магнетите или пироксене.

Таким образом выявляется неравноценная возможность изоморфного вхождения в решетку диоксида ионов алюминия и натрия в присутствии ионов железа, когда обогащение пироксена трехвалентным железом благоприятствует вхождению в его решетку алюминия в виде компонента $CaAl_2SiO_6$ и ограничивает вхождение ионов натрия в виде комплекса $NaAlSi_2O_6$.

Неравномерное распределение ионов магния и железа между оксидами и силикатами, между оливином и пироксеном, наблюдаемое в породах основного и ультраосновного составов [5], связывается с разнообразными проявлениями энергетической неэквивалентности этих катионов. Обогащение исследуемых пироксенов энстатитовой молекулой можно объяснить энергетическими преимуществами в условиях быстрого охлаждения катиона магния перед катионом двухвалентного железа.

НПФ "К и С", ЕГУ, ИГ НАН РА

Поступила 19.02. 1998

ЛИТЕРАТУРА

1. Аюбян Р.В., Гююмджян О.П. Минералообразование в системе $SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - MgO - CaO - R_2O$ в зависимости от неравновесности процесса. – Уч. записи ЕГУ, 1997, № 2.
2. Заварицкий А.Н., Соболев В.С. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. М.: Госгеолтехиздат, 1961.

3. Белов И.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, М., 1961.
4. Segnit E.K. Some Data on Synthetic Aluminous and other Pyroxenes. – Mineralogical Magazin, 1953, v. 30, No 223.
5. Лебедев В.И. Основы энергетического анализа геохимических процессов, М., 1957.

Ռ. Վ. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Հ.Պ. ԳՈՒՅՈՒՄՋՅԱՆ, Ա.Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ

Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ԻՈՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՈՐՈՇ ՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ՀԱԼՈՑՔՆԵՐՈՒՄ

Ամփոփում

Ուումնասիրված է *Ab – An – Di* համակարգի հալոցքում միներալագոյացնող կատիոնների փոխադարձ ազդեցությունը:

Հայտնաբերված է, որ երկաթի բաշխումը օքսիդների և սիլիկատների միջև, իսկ նատրիումի և կալցիումի բաշխումը պիրոքսենի և պլագիոկլազի միջև կախված է հալոցքի բաղադրությունից և բյուրեղացման պայմաններից:

Հայտնաբերված է սիլիկատային հալոցքում *Na* և Fe^{3+} իոնների փոխազդեցությունը:

Պարզվել է, որ կալցիումի օքսիդի մեծ քանակությունը հալոցքում նպաստում է, որ երկաթի օքսիդը մտնի պիրոքսենի մեջ:

Mg և *Fe* իոնների ոչ հավասարաչափ բաշխումը օքսիդների և սիլիկատների, ինչպես նաև օլիվինի և պիրոքսենի միջև բացատրվում է տարրերի էներգետիկ հատկությունների տարբերությամբ: