

В. Р. ИСРАЕЛЯН

К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ КИСЛОГО СОСТАВА

По изучению физических и химических свойств вулканических стекол в настоящее время накоплен большой материал. Однако, для изучения их строения до сих пор не был применен метод электронографического анализа, который, наряду с другими физико-химическими методами исследований, несомненно, дополнит наши знания в этой области.

В настоящее время известны несколько опытов применения электронографии в области изучения строения искусственных стекол (Афанасьев, 1955; Багдыкьянц, 1955; Багдыкьянц, Алексеев, 1959).

Нами избраны два генетических типа пород вулкана Артени (Арагацское месторождение Армянской ССР): перлиты взрывных выбросов и стекловатые липариты трещинных экструзий, имеющие липаритовый состав (табл. 1).

Таблица 1

Генетический тип	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	п.п.п.
Взрывные продукты	72,65	сл.	13,27	0,60	—	0,41	1,00	3,70	4,40	0,63	4,01
Трещинные экструзии	73,72	сл.	13,77	0,75	сл.	0,25	0,97	3,95	3,95	0,30	3,22

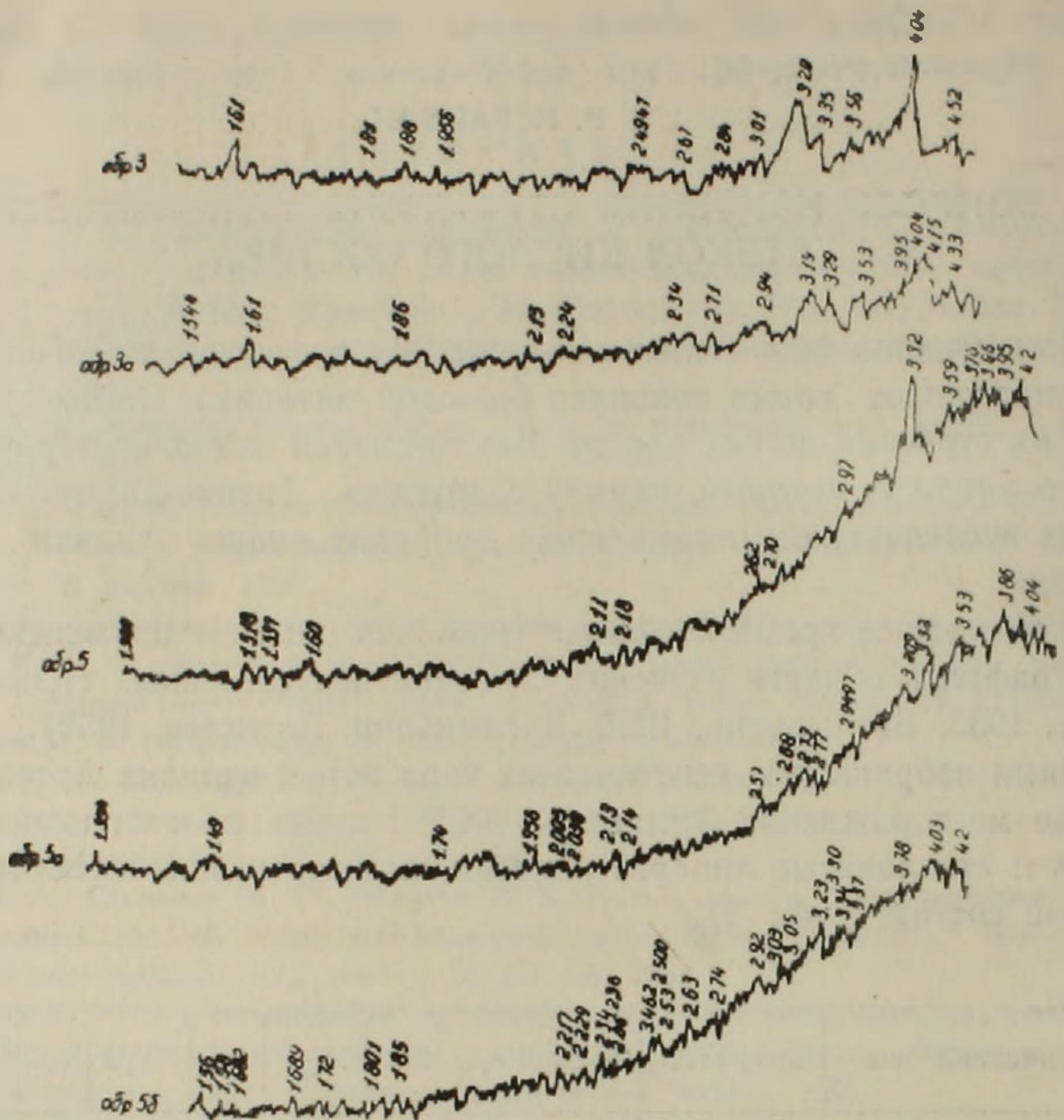
Задача электронографического исследования заключается в определении качества и относительного количества участвующих в строении стекла минералов, определяя их межплоскостные расстояния (d).

Образцы изучались как в естественном виде, так и с нагревом в интервале температур $t^{\circ} = 18-900^{\circ}\text{C}$, со съемкой электронограмм через 100°C , с целью выяснения характера связи воды со стеклом, которого касались почти все исследователи и в настоящее время по этому вопросу существует несколько мнений (Ross, Smith, 1955; Кашкай, Мамедов, 1961; Наседкин, 1963; Захаров, 1964 и др.).

Температурный интервал нами избран исходя из данных термического анализа, показывающего в этих пределах наличие эффектов.

После остывания с образца вновь снималась электронограмма при комнатной температуре. Помимо того, снимались электронограммы с термообработанных (вспученных) образцов. Электронографическое исследование контролировалось рентгенографическим и электронномикроскопическим методами (фиг. 1, 2).

Методика снятия электронограмм без нагрева обычная, на коллодиевых подложках, нанесенных на шайбочки. Для нагрева использо-

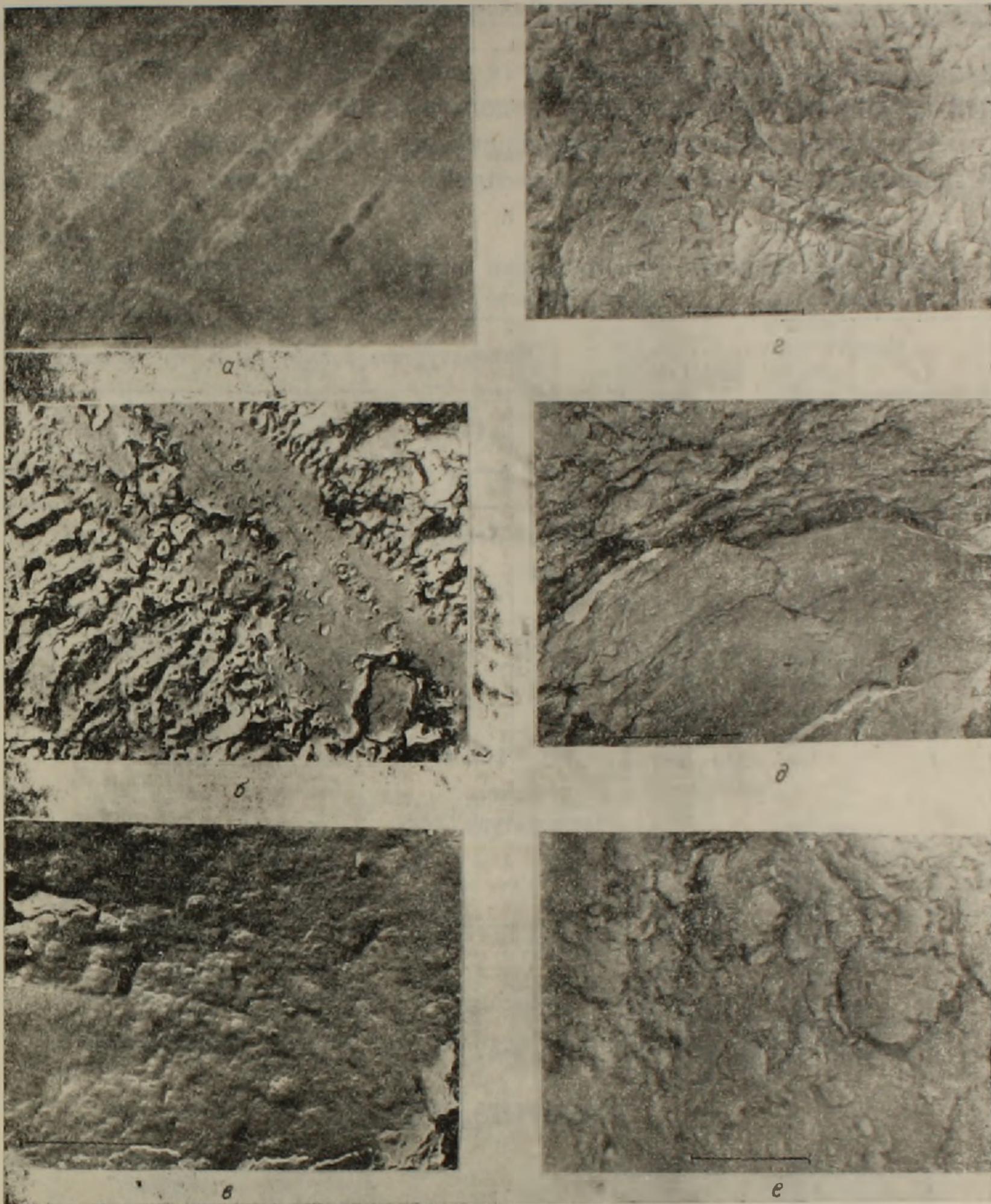


Фиг. 1. Дифрактограммы перлитов, Си—излучение. обр. 3—экструзивный перлит, обр. 3а—экструзивный перлит, вспученный при 1100°C в теч. 150 сек., обр. 5—эксплозивный продукт сухого растирания, обр. 5а—эксплозивный продукт с осадка суспензии, приготовленной для электронографии, обр. 5б—эксплозивный продукт, вспученный при 1020°C в теч. 180 сек.

вались угольные пленки, нанесенные на сеточки. Эталон служил NaCl. Съемка электронограмм перпендикулярная, т. к. образцы рассматриваются как поликристаллические системы, где ожидать какой-либо ориентации или текстурирования невозможно, исходя из теории строения стекла, петрографического и электронномикроскопического анализов.

Эксплозивные продукты образовались в первой фазе извержения вулканов Мец и Покр Артени (Карапетян и др., 1968). Они представлены слоистым, рыхлым, мелкообломочным материалом. Характеризуются повышенной пористостью и содержат незначительное количество минеральных включений.

Породы трещинных экструзий представлены тонкополосчатыми светло-серыми липаритами, отдельные стекловатые прослои которых перлитизированы. Минеральные выделения иногда составляют 10% и представлены олигоклазом, кварцем, чешуйками биотита, роговой обманкой. Эта разновидность, несмотря на низкий коэффициент вспучи-



Фиг. 2. а) Зональная структура, созданная ориентированным распределением пор, почти одинаковых размеров. Средний размер пор $\sim 0,1 \mu$. Более мелкие поры распределены почти равномерно в пространстве между зонами. б) Кроме ориентированных есть и хаотически распределенные поры, почти одинаковых размеров ($0,03 \mu$). Видны микротечения перпендикулярно ориентированные к более однородным. Присутствует обломочный материал. в) Протравленный образец (8 сек. 20% HF) выявляет губчатую структуру, обусловленную тонкой пористостью. Наличие неоднородностей выражено небольшими агрегациями пор. Средний их размер $\sim 0,01 \mu$. г) Отсутствуют всякие ориентации и закономерности. Поры различных размеров ($0,02-0,2 \mu$) распределены хаотически. Обломков почти нет. д) Разделяются две зоны: одна представлена направленным волнообразным микрофлюндом, с небольшим количеством обломков, а вторая, более гладкая, почти без каких-либо намеков на ориентированность. Обломков мало. Скопления и единичные изометрические возвышенности, видимо кристаллиты. Пористость слабо выражена. е) Характерны застывшие «капли» различных форм, с преобладанием округлых. Видно концентрическое строение многоступенчато застывших порций. Пористость почти отсутствует.

вания, рекомендован для получения вспученного материала повышенной прочности и с пониженным водопоглощением.

Из результатов электронографических исследований, приведенных в таблицах 2 и 3, видно, что в взрывных продуктах (табл. 2) са-

Таблица 2

Таблица индексирования электронограмм перлитов из взрывных продуктов при нагреве до 900°C.

№ рефлекса	l	d	Литературные данные по В. И. Михееву			
			1	(hkl)	d	минерал
1	2	3	4	5	6	7

Комнатная температура

1	Ср	3,26	5	—	3,23	μ-тридимит
2	С	2,87	7	—	2,90	ортоклаз
3	Ср	2,00	4	1122	2,00	кварц
4	Сл	1,70	2	2131	1,697	кварц
5	Сл	1,63	2	104	1,63	α-кристобалит
6	Сл	1,26	5	440	1,266	β-кристобалит
7	Сл	1,157	1	3141	1,154	кварц

Температура 200°C

1	Ср	3,28	10	—	3,29	ортоклаз
2	С	2,84	7	102	2,834	α-кристобалит
3	Ср	2,48	8	200	2,481	α-кристобалит
4	Ср	2,016	5	202	2,015	α-кристобалит
5	Сл	1,71	4	—	1,714	альбит
6	Сл	1,64	7	331	1,641	β-кристобалит
7	Сл	1,24	5	2240	1,226	кварц
8	Сл	1,16	2	314	1,161	α-кристобалит

Температура 300°C

1	Сл	3,4141	1	—	3,43	α-тридимит
2	Ср	3,234	5	—	3,23	α-тридимит
3	Ср	3,007	4	—	3,04	микроклин
4	С	2,7656	2	0003	2,77	α-тридимит
5	Сл	2,0975	7	—	2,097	ортоклаз
6	Ср	1,988	1	320	1,99	β-кристобалит
7	Сл	1,753	4	113	1,752	α-кристобалит
8	Сл	1,694	4	203	1,699	α-кристобалит
9	Сл	1,618	5	2131	1,62	α-тридимит
10	Ср	1,496	2	1013	1,500	кварц
11	Сл	1,146	2	2134	1,142	кварц
12	Сл	1,078	8	3142	1,0798	кварц

Температура 400°C

1	Ср	3,30	10	—	3,29	ортоклаз
2	С	2,868	7	—	2,90	ортоклаз
3	Сл	2,12	5	2020	2,123	кварц
4	Ср	2,03	2	1121	2,025	кварц
5	Сл	1,73	4	004	1,726	α-кристобалит
6	Сл	1,657	2	1013	1,656	кварц
7	Ср	1,281	5	322	1,282	α-кристобалит
8	Сл	1,169	4	1014	1,166	кварц
9	Сл	1,10	4	420	1,1076	α-кристобалит

1	2	3	4	5	6	7
Температура 500°C						
1	Ср	3,27	10	—	3,29	ортоклаз
2	С	2,87	7	—	2,90	ортоклаз
3	Сл	2,468	6	—	2,47	ортоклаз
4	С	2,104	2	2021	2,11	α -тридимит
5	С	2,078	5	222	2,07	β -кристобалит
6	Ср	1,824	5	—	1,821	альбит
7	Сл	1,737	4	004	1,726	α -кристобалит
8	Сл	1,660	5	2022	1,668	кварц
9	Ср	1,286	6	1014	1,2852	кварц
10	Сл	1,174	4	215	1,1725	α -кристобалит
11	Сл	1,099	7	116; 403	1,0979	α -кристобалит
Температура 600°C						
1	С	2,101	2	2021	2,11	α -тридимит
2	Ср	1,824	5	—	1,821	альбит
3	Ср	1,287	4	1014	1,287	кварц
4	Ср	1,10	2	3143	1,096	α -тридимит
5	Сл	0,838	1	822; 860	0,839	β -кристобалит
Температура 800°C						
1	Ср	2,790	4	—	2,80	олигоклаз
2	Ср	2,473	4	112	2,461	α -кристобалит
3	С	2,109	2	2021	2,11	α -тридимит
4	Ср	1,826	6	—	1,824	лабрадор
5	Сл	1,719	1	—	1,718	адуляр
6	Сл	1,458	6	422	1,460	β -кристобалит
7	Сл	1,400	2	—	1,402	адуляр
8	Ср	1,289	4	1014	1,287	кварц
9	Ср	1,10	4	120	1,1076	α -кристобалит
10	Сл	0,835	1	822; 660	0,839	β -кристобалит
Температура 900°C						
1	Ср	2,792	4	—	2,80	олигоклаз
2	Ср	2,429	5	—	2,43	олигоклаз
3	С	2,106	2	2021	2,11	α -тридимит
4	Ср	1,826	6	—	1,824	лабрадор
5	Сл	1,715	4	—	1,714	альбит
6	Сл	1,454	6	422	1,460	β -кристобалит
7	Сл	1,409	2	—	1,410	анортит
8	Ср	1,29	4	1014	1,287	кварц
9	Ср	1,099	5	116	1,0954	α -кристобалит
10	Сл	0,836	1	822; 660	0,839	β -кристобалит
Комнатная температура после нагрева						
1	Сл	2,769	2	0003	2,77	α -тридимит
2	С	2,541	9	220	2,53	β -кристобалит
3	С	2,330	1	2020	2,341	кварц
4	Сл	1,943	5	2022	1,95	α -тридимит
5	Ср	1,869	6	212	1,867	α -кристобалит
6	Ср	1,509	5	2022	1,512	кварц
7	Сл	1,411	4	—	1,413	микрклин
8	Сл	1,383	4	511; 333	1,380	β -кристобалит

1	2	3	4	5	5	7
Вспученный при 1020°C, в течении 3 минут, фракция 5—10 мм.						
1	С	4,124	10	0002	4,12	α-тридимит
2	Сл	2,648	6	—	2,645	ортоклаз
3	Сл	2,632	4	—	2,63	микроклин
4	Ср	1,535	8	2131	1,537	кварц
5	Ср	1,530	6	311	1,530	α-ристобалит

Таблица 3

Таблица индирования электрограмм перлитов из трещинных экструзий при нагреве до 900°C.

№ рефлекса	l	d	Литературные данные по В. И. Михееву			
			l	(hkl)	d	минерал
1	2	3	4	5	6	7

Комнатная температура

1	Ср	2,793	4	—	2,80	олигоклаз
2	Ср	2,442	4	—	2,446	альбит
3	Сл	1,983	6	2022	1,99	микроклин
4	Ср	1,690	7	2023	1,69	α-тридимит
5	Ср	1,6188	5	2131	1,62	α-тридимит
6	Сл	1,504	4	—	1,50	альбит
7	Ср	1,253	4	3032	1,254	кварц
8	Ср	1,1459	2	234	1,142	кварц

Температура 200°C

1	Ср	3,293	10	—	2,29	ортоклаз
2	Сл	2,837	7	102	2,834	α-ристобалит
3	Сл	2,461	4	112	2,461	α-ристобалит
4	Сл	2,113	2	2021	2,11	α-тридимит
5	Сл	1,905	6	—	1,908	ортоклаз
6	Ср	1,705	4	—	1,70	олигоклаз
7	Ср	1,637	2	104	1,63	α-ристобалит
8	Сл	1,511	3	2023	1,512	кварц
9	Ср	1,264	5	440	1,266	α-ристобалит
10	Ср	1,152	2	—	1,151	ортоклаз

Температура 300°C

1	С	3,278	10	—	3,29	ортоклаз
2	С	2,837	7	102	2,834	α-ристобалит
3	Ср	2,465	4	112	2,461	α-ристобалит
4	Сл	2,082	1	0004; 2021	2,080	α-тридимит
5	Ср	2,00	4	1122	2,00	кварц
6	Сл	1,712	4	—	1,714	альбит
7	Ср	1,647	7	331	1,641	β-ристобалит
8	Ср	1,270	5	322	1,278	α-ристобалит
9	Сл	1,159	2	2026; 1235	1,153	α-тридимит

1	2	3	4	5	6	7
Температура 400°C						
1	Ср	3,28	10	—	3,29	ортоклаз
2	Сл	2,847	7	102	2,834	α -кристобалит
3	С	2,018	5	202	2,015	α -кристобалит
4	Сл	1,812	3	1122	1,816	кварц
5	Ср	1,722	4	004	1,726	α -кристобалит
6	Сл	1,650	2	—	1,66	микроклин
7	Ср	1,279	5	322	1,2784	α -кристобалит
8	Ср	1,1678	4	—	1,166	анортит
9	Сл	1,095	2	3143	1,096	α -тридимит
Температура 500°C						
1	С	3,298	10	—	3,29	ортоклаз
2	С	2,868	7	—	2,90	ортоклаз
3	Сл	2,0968	2	2021	2,11	α -тридимит
4	Ср	1,932	4	113	1,933	α -кристобалит
5	Сл	1,814	3	—	1,816	кварц
6	Сл	1,729	4	004	1,726	α -кристобалит
7	Сл	1,650	2	—	1,66	микроклин
8	Сл	1,280	5	322	1,282	α -кристобалит
9	Сл	1,174	4	215	1,1725	α -кристобалит
10	Сл	1,097	2	3143	1,096	α -тридимит
Температура 600°C						
1	С	3,324	7	—	3,331	ортоклаз
2	С	2,879	7	—	2,90	ортоклаз
3	Ср	2,096	7	—	2,097	ортоклаз
4	Ср	2,028	4	202	2,036	α -кристобалит
5	Сл	1,821	5	—	1,821	альбит
6	Сл	1,746	3	—	1,745	альбит
7	Сл	1,661	5	2022	1,668	кварц
8	Ср	1,282	5	322; 1014	1,282	α -кристобалит
9	Сл	1,097	2	3143	1,096	α -тридимит
Температура 700°C						
1	Ср	3,301	10	—	3,29	ортоклаз
2	С	2,860	7	—	2,90	ортоклаз
3	Ср	2,095	7	—	2,097	ортоклаз
4	Ср	2,030	4	202	2,036	α -кристобалит
5	Сл	1,820	7	—	1,820	ортоклаз
6	Сл	1,656	2	1013	1,655	кварц
7	Сл	1,286	4	1014	1,287	кварц
8	Сл	1,172	4	215	1,1725	α -кристобалит
9	Сл	1,098	7	116; 403	1,0979	α -кристобалит
Температура 800°C						
1	С	2,854	6	—	2,831	ортоклаз
2	С	2,0968	7	—	2,097	ортоклаз
3	Ср	2,032	4	202	2,036	α -кристобалит
4	Ср	1,817	3	—	1,816	кварц
5	Сл	1,730	4	004	1,726	α -кристобалит
6	Ср	1,286	4	1014	1,287	кварц
7	Сл	1,099	7	403; 116	1,0979	α -кристобалит
Температура 900°C						
1	С	2,103	6	—	2,10	олигоклаз
2	Ср	1,820	7	—	1,820	ортоклаз
3	Сл	1,284	2	—	1,284	адуляр
4	Сл	1,096	2	3143	1,096	α -тридимит

мым сильным по интенсивности являются линии кристобалита, которые и количественно доминируют над остальными модификациями SiO_2 —кварцем и тридимитом. Этого явления надо было ожидать, т. к. из всех участвующих минералов кристобалит является самым высокотемпературным, поэтому и упорядоченность его наиболее дальнего порядка. Кварц и тридимит выражены слабыми, в лучшем случае, средними интенсивностями рефлексов.

Кроме модификаций SiO_2 в строении стекла участвуют также натрий-калиевые полевошпатовые мотивы, упорядоченность которых также весьма ближнего порядка.

В термообработанном образце ($t^\circ = 1020^\circ$ в теч. 3 мин.) картина в общем не меняется, только интенсивность рефлексов α -тридимита несколько увеличивается ($d = 4,12$).

Превращения, наблюдаемые при нагреве, выражаются изменением соотношений кристобалит-кварц-тридимит: при комнатной температуре это соотношение выражается: 3 кварц—2 кристобалит 1 тридимит. С повышением температуры до 200° имеем только кристобалит. В этих температурных интервалах ($85—120^\circ$; $145—165^\circ$; $180—210^\circ$) Н. А. Тудоровская (1955) наблюдала довольно резкие изменения показателя преломления стекла, что она приписала превращениям $\alpha—\beta$ и $\beta—\gamma$ тридимита и $\alpha—\beta$ превращениям кристобалита.

Начиная с 400° до 600° кристобалит доминирует над сильными модификациями, а с 600° до 900° наблюдается примерно равное количество кристобалита и тридимита. Кварц выражен единичными рефлексами. Таким образом, изменения стекла выражены только вариациями модификаций SiO_2 , с усилением того или иного рефлекса.

Аналогичная картина получается при изучении перлитов из трещинных экструзий (табл. 3). Разница заключается лишь в том, что натрий-калиевые полевошпатовые мотивы упорядочения преобладают над таковыми в стекле взрывных продуктов.

Электроннографическое исследование указывает на то, что стекло состоит из различных мотивов упорядочения, соответствующих модификациям SiO_2 и натрий-калиевым, а иногда и кальциевым полевым шпатам. Образование этих неоднородностей, по всей вероятности, является результатом относительно низких температур расплава до его выхода на дневную поверхность. Такое объяснение согласуется с поведением искусственных стекол в состоянии метастабильной ликвации. При низких температурах появляются микроструктурные неоднородности, даже при варке одноминеральных стекол, где образование неоднородностей связано с появлением упорядоченных и неупорядоченных зон.

Высокие температуры, значительно превышающие температуру плавления соответствующих кристаллов и длительные выдержки при этих температурах, гомогенизируют расплав, тем самым препятствуя его кристаллизации (Бобкова, Трунец, 1968).

В вулканических стеклах образованию неоднородностей способст-

вует, также, высокая вязкость, наличие градиента температур в расплаве, что вызывает неравномерное распределение летучих компонентов (фиг. 2).

Отсутствие в образцах, подвергшихся термической обработке, существенных структурных преобразований, а также отсутствие изменений межплоскостных расстояний при нагреве, приводит к мысли, что основной вспучивающий агент—вода, не находится в структурной связи со стеклом.

Наблюдаемые эффекты при термическом и спектроскопическом анализе, в этих температурных интервалах следует приписать удалению воды, находящейся в механической связи, а именно, заключенной в ультрамикраторах (пузырях), размеры которых колеблются в больших пределах: $30\text{Å} > d > 0,7\text{ м}$ (фиг. 2). Удаление воды становится возможным путем разрушения перегородок, чему способствуют повышение давления и понижение предела прочности стекла при температуре его размягчения.

В ы в о д ы

1. Основной вспучивающий агент—вода не находится в структурной связи со стеклом.

2. Идентичность полученных результатов при изучении образцов различных генетических типов указывает на то, что все существующие мотивы, слагающие структуру стекла, образуются до выхода расплава на дневную поверхность.

3. Электронографический метод позволяет получать ценные данные, необходимые при изучении вулканических стекол, причем эти данные хорошо совпадают с результатами рентгенографического исследования.

АИСМ

Поступила 15.VII.1969.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Афанасьев Л. А. Опыты электронографических исследований промышленных стекол. Тр. совещ. по строению стекла, Сб. «Строение стекла». Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
2. Багдыкьянц Г. О. К вопросу об ориентированной структуре стекла. «Строение стекла», Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
3. Багдыкьянц Г. О., Алексеев А. Г. Электронографическое исследование стеклообразного кремнезема и свинцово-силикатных стекол. Сб. «Стеклообразное состояние», Тр. III Всесоюзн. совещания. Изд. АН СССР, М.—Л., 1959.
4. Бобкова Н. М., Трунц И. В. Влияние условий получения расплава на формирование первичной кристаллической фазы. «Оптико-механическая промышленность», 8, 1968.
5. Ванштейн Б. К. Структурная электронография. Изд. АН СССР, М., 1956.
6. Захаров Л. А. К вопросу получения вспученных материалов из обсидианов и перлитов. Тр. НИИ камня и силикатов, вып. I. Ереван, 1964.

7. Кашкай М. А., Мамедов А. И. Перлиты, обсидианы. Изд. АН Аз. ССР, Баку, 1961.
8. Карапетян С. Г., Израелян В. Р., Акопян Г. Г. Влияние генезиса кислых вулканических стекол на их структуру и технологические свойства. «Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла». Изд. «Наука», М., 1969.
9. Наседкин В. В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. Тр. ИГЕМ, вып. 98. Изд. АН СССР, М., 1963.
10. Ross C. S. and Smith R. L. Water and other volatiles in volcanic glasses. Amer-Min., 40, № 11—12, 1955.