

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. Манвелян, А. В. Абрамян

Исследование процесса обжига плавленного
и стекловидного базальта с точки зрения
окислительно-восстановительных процессов

Силикатообразование происходит в вполне определенном порядке [1, 2, 3, 4]. При этом из недосыщенных кремнекислотой силикатных расплавов первым выделяется оливин, затем алюмосиликат натрия — нефелин, далее лейцит и только самыми последними — силикаты кальция — монтичеллит и мелелит [3, 4, 5, 6, 7].

Во всех изверженных горных породах FeO является постоянным спутником и часто заменителем MgO . Fe^{+2} имеет почти одинаковый ионный радиус с Mg^{+2} и легко замещает ее в кристаллической решетке. Замечено, что значительное содержание в магме закиси железа приводит к предельному насыщению некоторых минералов, а также появлению новых минералов, в которых FeO является ведущим. Как замечено, вообще отношение $\text{Mg}:\text{Fe}$ при процессе силикатообразования имеет большое значение. Другим важным моментом для силикатообразования является отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeO}$. Наличие Fe^{+3} в магме определенно меняет состав образующихся минералов. В щелочных породах Fe^{+3} образует двойные силикаты и химически часто замещает окись алюминия [1, 2].

Важным моментом является также соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ в породах, которое принято называть степенью окисляемости горных пород. Это соотношение имеет прямую зависимость от термодинамических величин (температуры, давления) и среды, в условиях которой происходит силикатообразование [8, 9, 10].

В табл. 1 приведены данные о степени окисления ряда горных пород.

Эти данные показывают, что:

1. Базальты, образовавшиеся в разных местах земного шара, имеют разную степень окисления.
2. Базальты являются более окисленными породами, чем диабазы и габбро.
3. Базальты ереванского месторождения по степени окисления близки к средним базальтам по Дели [11].

При плавке и перекристаллизации базальтов значение степени окисления в зависимости от окислительной или восстановительной спо-

способности окислителя или восстановителя, а также температуры и давления, меняется различно. Минералы, в состав которых входят элементы, имеющие переменную валентность, как при плавке базальта, так и при его кристаллизации, должны подвергаться изменению. При таких условиях происходит также разрушение отдельных минералов и образование новых.

Таблица 1

Степень окисления базальтов и габбро

Компоненты	Габбро ср. из 4 анализов по Дзиги (11)	Диабазы ср. из 25 анализов по Дзиги	Базальты дна Тихого океана по Вашингтону	Базальты дна Атлантического океана по Вашингтону	Базальты, ср. из 151 анализа по Дзиги*	Базальт срединного моря, ср. из 20 анализов
Fe_2O_3	3,16	4,55	3,88	4,44	5,37	4,59
FeO	5,95	6,73	6,23	5,73	6,37	5,35
Fe_2O_3 , FeO (весовой)	0,53	0,67	0,62	0,77	0,85	0,85

Базальты содержат 10–15% окислов железа, часть которых находится в виде свободных окислов — магнетита (Fe_3O_4), а также гематита, а другая часть в основном входит в состав силикатов.

В числе таких минералов, содержащих окись и закись железа, можно указать: магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ —31% FeO и 69% Fe_2O_3), оливин ($\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ обычно—8–12% и даже до 20% FeO), авгит [$(\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{FeO}) \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ около 16% FeO , а в ферроавгите еще больше], из пироксенов — гиперстен ($\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ обычно около 14% FeO , а в случае феррогиперстена значительно больше), геденбергит ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ около 29% FeO), из биотитов базальты могут содержать сидерофилит ($\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ около 37% FeO), анит ($\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, около 42% FeO); из амфиболов (роговых обманок) — базальтическая роговая обманка (окси-горнблендит) $\text{Ca}_2\text{Fe}''\text{Fe}'''\text{Si}_8\text{O}_{24}$, $\text{NaCa}_2\text{Fe}_3''\text{Fe}'''\text{AlSi}_8\text{O}_{24}$, $\text{NaCaFe}''\text{Fe}'''\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$, $\text{CaFe}''\text{Fe}_4'''\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$ и др.

Если представить, что при плавке базальта происходит полное окисление закиси железа в указанных минералах в окись, то нужно предполагать, что наряду с изменением физико-химических свойств в отдельных случаях должно происходить также и образование новых минералов. Эти изменения будут влиять на ход перекристаллизации сплава. Плавка базальта происходит в восстановительных условиях (плавка базальта с применением угольных электродов, мазутная или газовая плавка). Поэтому часть трехвалентного железа при этом переходит в двухвалентное.

* По данным других авторов степень окисления базальтов получается более низкой — 0,73.

При восстановительных процессах восстановление в отдельных случаях может продолжаться до образования металлического железа, а также восстановления кремнезема с образованием ферросилиция.

До сего времени исследование перекристаллизации различными исследователями велось путем нагревания литых переохлажденных образцов, а в редких случаях и пластинок, причем почти не ставился вопрос о действии газовой среды на изменение минералогического состава образца или на ход кристаллизации.

Л. А. Ротиняц и А. В. Абрамян в своем исследовании [12] затрагивали вопрос влияния окисления и восстановления на процесс плавки и перекристаллизации плавленых базальтовых пластинок. Ими путем изучения плавленых базальтовых пластинок в различных газовых средах была установлена возможность перекристаллизации при несколько низких температурах и получены новые виды кристаллов по всей толщине и поверхности пластинки. Влияние окислительных и восстановительных газов на процесс перекристаллизации стекол изучено также М. А. Безбородовым и Ф. А. Курлянкиным [13]. Ими также установлено благоприятное влияние восстановительных газов на ход кристаллизации кварцевого стекла.

Перекристаллизация образцов различного веса и толщины не может происходить в такой же степени, в какой происходит в случае пластинок. Это по всей вероятности объясняется тем, что только незначительная масса образца имеет непосредственное соприкосновение с воздухом или газом, а остальная часть (больше 90%) не входит во взаимодействие, защищаясь поверхностным слоем образца.

Если увеличить поверхность путем измельчения образца в порошок, то роль действия газовой среды на процесс перекристаллизации переохлажденной массы становится более заметной, чем для той же массы в виде литых образцов.

Долголетние опыты плавки и перекристаллизации литых без присадок базальтовых изделий показали, что кристаллизация обычно начинается с поверхности образца и постепенно, в зависимости от температуры и времени, распространяется во внутрь образца. С такой же последовательностью происходит в основном переход мелкокристаллической структуры в крупнокристаллическую (не считая отдельных случаев образования островков крупных кристаллов внутри образца, которые соединяются с развивающейся от поверхности общей крупнокристаллической массой).

Если взамен объемистых образцов брать зерна или порошкообразный переохлажденный базальт, то он более активно и полнее может войти во взаимодействие с газом и в результате может полностью выявить тот комплекс изменений, который проявляется незначительно при обжиге отдельных видов литых образцов.

В процессе кристаллизации различных изверженных горных пород, действию отдельных газов придается большое значение [12, 13, 14, 15, 16, 17, 18]. Кристаллизация горных пород происходит в условиях га-

зовых выделений. Нами сделана попытка изучить влияние некоторых газов с точки зрения окисления и восстановления при различных температурах на процесс перекристаллизации переохлажденных базальтовых масс, имеющих большую поверхность соприкосновения с газом без применения давления.

Экспериментальная часть

Изучение процесса обжига порошкообразного, естественного и стекловидного базальтов (полученных после плавки и быстрого охлаждения) в разных газовых средах производилось в трубчатой электропечи с регулирующим автотрансформатором типа ЛАТР. Измерение температуры производилось платино-платинородиевой термопарой. Скорость поднятия температуры в электропечи равнялась 10—12°C в минуту, продолжительность нагрева до желаемой температуры обжига при всех случаях исследований принята равной 3 часам.

В электропечь помещалось три образца. После достижения желаемой температуры она поддерживалась постоянной в течение одного часа.

Пробы для исследования были изготовлены следующим образом: определенное количество (около 50 г) измельченного порошка (прошедшего через сито в 4900 отв/см²) перемешивалось с 15—20% воды и трамбовалось в железной лодочке. После сушки при комнатной температуре образцы были сняты из формы и помещены в электропечь для обжига. Кроме того, был проведен ряд опытов с воздушно сухим порошком без применения воды и без трамбования. Порошкообразные пробы в электропечь были помещены в фарфоровых или железных лодочках или трубочках.

Обжиг указанных проб изучался в средах: водорода, азота, воздуха, кислорода и углекислого газа.

Изучение проводилось при температурах 700, 800, 900, 1000, 1100 и 1200°C в течение одного часа для каждого образца. Необходимые для исследования газы были получены из соответствующих газовых баллонов. Перед пропусканьем в электропечь все газы очищались пропусканьем через соответствующие растворы поглотителей (см. фиг. 1) и высушивались крепкой серной кислотой.

Результаты макроскопического исследования обожженного, стекловидного и порошкообразного базальтов приведены в табл. 2. Кроме вышеуказанных опытов, был поставлен ряд исследований в измененных средах. Так, образцы, обожженные в среде воздуха при 900—1000°C, при тех же температурных условиях были обожжены в среде кислорода, и т. д. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Образцы, обожженные в различных газовых средах, были исследованы также с точки зрения изменения валентности железа. Как было указано, изменение валентности железа приводит к изменению состава ряда минералов, входящих в состав базальта. В свою очередь та-

Таблица 2

Результаты макроскопического исследования обожженного порошкообразного стекловидного базальта в различных газовых средах

Изотерма °С	Воздух	Углекислый газ	Водород	Азот	Кислород
700 °С	По внешнему виду и цвету образцы не меняются, остаются сероватыми, масса рыхлая, частицы порошка не связываются от незначительного механического усилия. При создании воздушного сквозняка в трубчатой печи неокисленная масса частично окисляется и принимает оранжевый цвет, частично уплотняется, но опять остается механически не прочной.	По внешнему виду и цвету образцы меняются. Становятся более плотными, но рыхлыми; при недостатке углекислого газа образцы частично принимают красноватый цвет.	Цвет образцов не меняется, образцы становятся более плотными и нехрусткими. Ногтем нельзя царапать. Структура образцов медкозернистая (в отличие от исходного порошка).	Образцы светложелтого цвета, обожженные и уплотненные.	При 500° в течение одного часа образцы не подвергаются поверхностным изменениям. При 600° принимают бледножелтый цвет. Местами, особенно под донышком, красноватый. При 700° принимают темноохровый цвет, более плотны, почти нехрупки, поверхность блестящая. Твердость по шкале Мооса около 3.
800 °С	Образцы более плотные, при 700°. От слабых механических усилий не разрушаются. Цвет образцов охровый. При сквозняке образцы принимают темнокрасный цвет. Твердость по Моосу около 3. Образцы не хрупкие, поверхность гладкая.	Образцы принимают темнокрасный цвет. Твердость образцов около 5 по Моосу. При распылке продукта в лодочке (т. е. без составления смеси с водой) при той же температуре обжига, уплотнение не происходит.	Образцы принимают плотную, черную, мелкозернистую структуру, напоминающую фарфоровидную. Поверхность образцов гладкая, без морщин и трещин. Твердость по шкале Мооса равна около 7. При малом количестве пропускаемого водорода образцы принимают смешанный красновато-черный оттенок.	Структура зернистая. Цвет оранжево-телесный. Твердость равна около 3 (по Моосу). Масса плотная, но механически не прочная.	Образцы имеют коричневый цвет, более плотные, масса зернистая, ногтем не царапается, поверхность гладкая. Твердость по Моосу равна около 5.

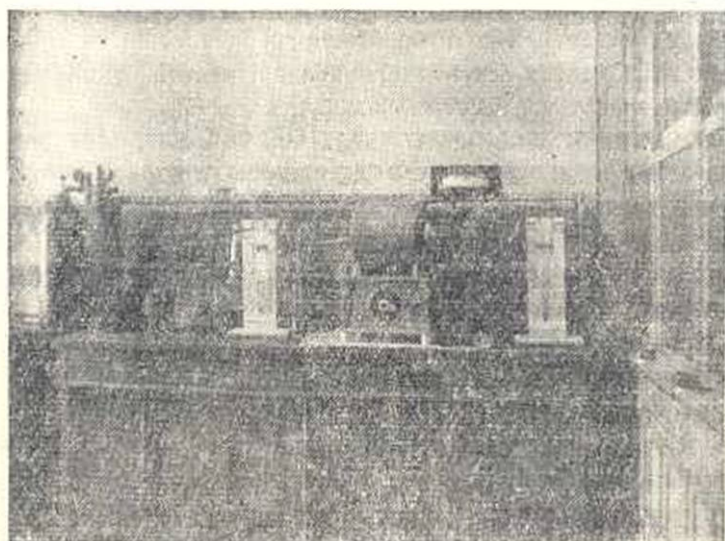
Изотерма °C	В о з д у х	Углекислый газ	В о д о р о д	А з о т	К и с л о р о д
900°C	Образцы цвета мумии, плотнее, чем при предыдущих опытах. Твердость равна около 4 по Моосу.	Плотная и твердая структура. Местами, особенно в сторону подачи углекислого газа, имеют черный цвет. Внутри образцов (в изломе) образуется черного оттенка центральный канал (по оси образца), напоминающий образцы, обожженные в среде водорода.	Образцы по виду напоминают предыдущие. При быстром охлаждении или нагревании деформируются и дают трещины; частицы порошка частично сплавляются и спаяны одна с другой.	Плотная, твердая масса желтовато-красного цвета.	Твердая масса, твердость равна около 6 по шкале Мооса. Поверхность гладкая, структура зернистая.
1000°C	Изменения те же, что и при предыдущем опыте, только происходит незначительное уплотнение и усадка образца.	Образцы принимают грязножелтый цвет. В изломе образцов имеется канал черного цвета.	Черная фарфоровидная масса, частички сплавлены и образован общий агрегат.	Цвет образцов бледно-красноватый. Подовая часть образцов черного цвета. Масса плотная и твердая. Твердость равна 6 по Моосу.	Более твердые, чем предыдущие, красновато-темнокоричневого цвета. Структура уплотненная, масса зернистая.
1100°C	Масса красноватого цвета, уплотненная и частично сплавленная. Твердость образцов почти равна 6 (по Моосу).	Цвет образцов каштановый; твердость равна около 6 (по Моосу).	Черная масса с окрашенным оттенком. На поверхности образцов заметны морщины. Замечается частичное сплавление.	Красно-коричневая масса. В изломе образцов по оси виден канал черного цвета по длине с желтым оттенком.	Появляются частичные деформации поверхности образцов. Местами видно сплавление массы, заметна усадка массы.
1200°C	Идет частичное сплавление массы. Образцы имеют бурый цвет, замечаются деформации.	Начинается частичное сплавление массы по поверхности.	При 1200°C масса начинает расплавляться и постепенно превращается в зеленовато-черную стекломассу.	При температурах выше 1200° образцы расплавляются и превращаются в черную, губчатую стекломассу.	При 1200° образцы частично расплавляются и превращаются в вязкую, напоминающую черную шлаковидную легкую массу.

кое изменение влияет также на ход кристаллизации переохлажденной жидкости, задерживая или ускоряя ход кристаллизации.

Таблица 3

В среде углекислого газа	В среде водорода	В среде азота
Обожженные в воздушной среде образцы имели красноватый оттенок; в среде углекислого газа не меняют цвет даже после полного охлаждения, но в горячем состоянии (после немедленного снятия из закалочной печи) образцы имели черноватую окраску	Образцы, обожженные в воздухе, при восстановлении в среде водорода теряют свой прежний цвет и в дальнейшем принимают черную окраску, свойственную восстановленным образцам. С изменением среды (вода, од — воздух) цвет образцов всегда меняется	Образцы, обожженные в воздушной среде или восстановленные в среде водорода, не меняются как по внешнему виду, так и по цвету

В наших опытах при обжиге образцов восстановительная среда создавалась только в атмосфере водорода. При этом определенные количества окиси и закиси железа восстанавливаются до металлического состояния. Реакция восстановления окиси железа до металлического протекает с промежуточным образованием закиси.



Фиг. 1. Общий вид аппаратуры для перекристаллизации порошкообразного базальта в разных газовых средах.

В базальте часто встречается магнетит ($F_2O_3 \cdot F_2O_3$). В Ереванском базальте содержание его доходит до 2%. Надо предполагать, что восстановление этого соединения приводит сначала к образованию закиси железа, а потом, при наличии достаточного количества водорода, из закиси может образоваться элементарное железо.

В базальтах закись железа в основном (около 70%) находится в силикатных молекулах. Водород, непосредственно диффундируя в частицы сложных силикатов, взаимодействует как с закисью железа, так и с окисью и, восстанавливая их (даже до состояния металла) в определенных условиях переводит железосодержащие силикаты в безжелезистые.

Причину изменения цвета и физико-химических свойств обожженных образцов порошкообразной базальтовой массы в различных газовых средах следует искать в происходящих во время опыта окислительно-восстановительных процессах.

Для проверки вышеуказанного нами были проведены серия опытов по изучению действия водорода при различных температурах на измельченный естественный базальтовый порошок, прошедший через сито в 4900 *отв/см²*.

Полученные после этих процессов образцы были подвергнуты макроскопическому и микроскопическому исследованиям. Для выяснения возможности взаимодействия водорода и кислорода с окисью и закисью железа, находящихся в силикатных молекулах естественного базальта, опыты в водородной и кислородной среде проводились с продолжительностью до 8 часов.

В табл. 4 приведены результаты макроскопического исследования продуктов измельченного базальта, подвергнутых действию водорода и кислорода.

На шлифе естественного ереванского базальта под микроскопом очень четко замечается сеть плагиоклазов, авгита, оливина и магнетита (фиг. 2).

При нагревании же образцов до 1100°C происходит разрушение структуры базальта и при этом под микроскопом замечается появление ряда коричневых точек, основная масса же плагиоклазов остается почти без изменения. При более высоких температурах на общем фоне стекломассы видны отдельные кристаллические частицы и местами видны неразрушенные осколки минералов (фиг. 3).

Черные точки не исчезают даже при температуре 1250—1300°; они сливаются со стекломассой только после нагревания при 1300° в течение 1—2 часа (фиг. 4).

В атмосфере водорода измельченные и слегка утрамбованные образцы естественного порошкообразного базальта после нагревания свыше 900° изменяются как по цвету, так и по структуре. В этих образцах с повышением температуры нагрева замечается постепенное слияние нескольких черных зерен в одну общую массу, занимающую довольно большую площадь.

Как минералы, так и указанные черные точки в базальте после нагревания образца в атмосфере водорода отделяются друг от друга более резко и приобретают ясные и четкие контуры (фиг. 5).

Темноцветные минералы, содержащиеся в естественном порошкообразном базальте в виде точек, после прокаливания в водородной

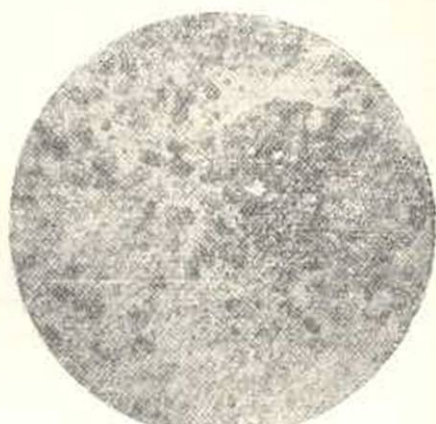
Таблица 4

Результаты макроскопического исследования обожженного естественного порошкообразного базальта

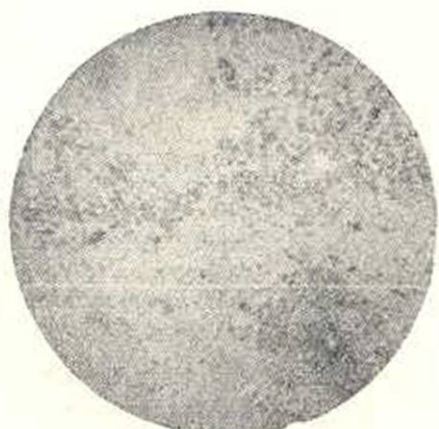
Температура в °C	В водородной среде	В кислородной среде	Образцы, приготовленные из смеси измельченного естественного базальта с графитом (до 2%) в водородной среде
700	Внешних изменений не замечается.	Хрупкая, зернистая масса красновато-телесного цвета. В общей массе замечаются отдельные черные точки.	Внешних изменений не замечается.
800	Естественный серый цвет образцов слегка меняется в сторону телесного. Образцы содержат черные точки. Масса хрупкая, рассыпающаяся без механических усилий.	Хрупкая, зернистая масса красновато-телесного цвета, напоминающая по внешнему виду арктический туф.	Масса образцов хрупкая. Образцы содержат черных точек больше, чем безграфитовые образцы.
900	Масса принимает черноватый оттенок, местами похожий на туф. В окисленном образце черные точки увеличиваются.	Масса образцов несколько более крепкая, чем при 800°C. Количество черных точек уменьшается. Образец не рассыпается.	Слабо черный фон образцов местами принимает телесный цвет. Зерна мелкие, увеличивающиеся при дальнейшем охлаждении и выдержке на воздухе.
1000	Не имеется разницы между окисленными и неокисленными образцами.	Масса образцов становится более плотной и твердой, одновременно монолитной. Площадь, занимаемая черными точками, уменьшается еще больше. По внешнему виду напоминает арктический туф.	Получается черная плотная масса. Частицы местами только принимают телесный цвет.
1100	Черная монолитная плотная масса, напоминающая среванский черный туф. Твердость по шкале Мооса равна примерно 5.	Плотная, нехрупкая масса. Образцы похожи на предыдущие.	Черная плотная и твердая масса. Твердость равна около 5.
1150	Черная, полублестящая расплавленная пористая масса.	Получается однородное черное стекло без пузырьков.	—

Фиг. 2. Ув. $\times 34$

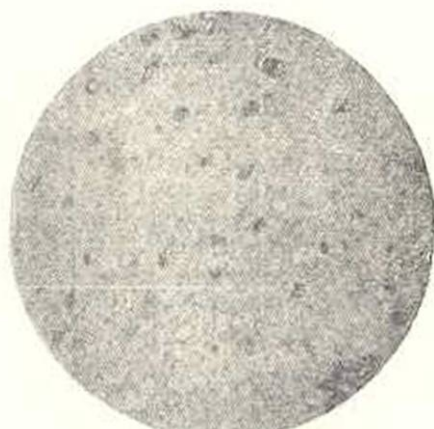
Кристаллическая структура естественного ереванского базальта

Фиг. 3. Ув. $\times 105$

Микроструктура обожженного естественного порошкообразного базальта в среде кислорода.

Фиг. 4. Ув. $\times 105$

Микроструктура обожженного естественного порошкообразного базальта в среде кислорода при $t = 1200^\circ$.

Фиг. 5. Ув. $\times 140$

Уменьшение черных минералов в порошкообразном естественном базальте в атмосфере водорода при 1150° .

среде почти исчезают. В шлифах замечалось повышение угла погасания авгита и оливина. Так, например, для авгита вначале угол погасания равнялся 36° , а после прокаливания $40,2^\circ$.

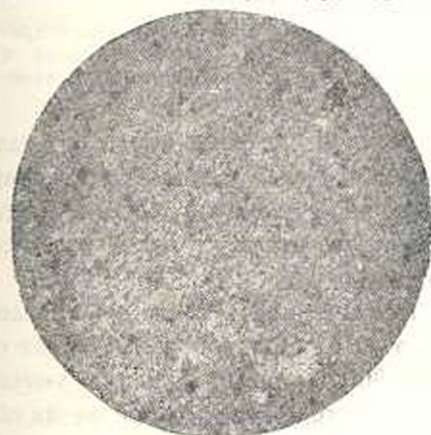
Опыты, проведенные в восстановительных условиях, привели к разрушению железосодержащих минералов авгита, оливина и магнетита. При перекристаллизации в восстановительной базальтовой массе обнаруживается образование свободного железа.

Когда процесс электроплавки базальта с применением угольных электродов производят продолжительно, то в процессе перекристаллизации такой восстановительной и переохлажденной массы образуется очень мелкая кристаллическая структура, переход которой в крупно-

кристаллическую происходит с большим трудом. Замечается также значительное уменьшение количества плагиоклазов по сравнению с исходным природным базальтом.

При процессе прокаливания порошкообразных базальтов выше 800°C образцы принимают структуру, близкую к туфам. В водородной атмосфере стекловидный порошкообразный базальт принимает вид, напоминающий ереванский черный туф, а в атмосфере кислорода — розовый или красный туф. Естественный базальт в порошкообразном состоянии, обработанный в среде кислорода, по внешности напоминает арктический туф, а образцы, обожженные в других средах (углекислого газа, воздуха), приобретают розовато-серый цвет. При более высоких температурах (до 1220°) и продолжительности нагрева от одного до полутора часа в среде водорода замечается почти полное расплавление измельченного базальта и превращение его после охлаждения в черную, блестящую однородную стекломассу без пузырьков и включений (фиг. 6).

При постепенном охлаждении до 1000° со скоростью 10° в минуту переохлажденная стекломасса кристаллизуется, давая зональную кристаллическую структуру (фиг. 7).



Фиг. 6. Ув. $\times 140$

Вид базальтовой стекломассы.



Фиг. 7. Ув. $\times 140$

Зональная перекристаллизация порошкообразного стекловидного базальта в среде водорода при $1220-1150^{\circ}$ в течение 90 минут.

Исследование показало, что поверхность образца имеет мелкозернистую структуру, внутренняя же масса остается почти неперекристаллизованной. В изломе образца сохраняется стекломасса, и только местами замечаются отдельные сферолитовидные образования диаметром в 1—2 мм. На границе разделения мелкокристаллической и стекловидной частей под микроскопом видны отдельные сферолитовидные и палочкообразные кристаллы, имеющие различно расположенные направления и в отдельных случаях скрещенные; в таком виде они образуют плотную сеть отдельных кристаллических образований (фиг. 8).

В части стекломассы наблюдаются отдельные сферолитовидные

образования, в центрах которых ничего не замечается; наряду с этим наблюдаются также отдельные палочкообразные кристаллические образования, направленные главным образом от центра к периферии. На участке разделения кристаллов и стекломассы видны отдельные зоны или полоски листовидных кристаллов (фиг. 9).



Фиг. 8. Ув. $\times 196$

Развита сеть палочкообразных кристаллов и образование мелкокристаллической структуры базальта в среде водорода при 1230–1160°.



Фиг. 9. Ув. $\times 170$

Палочкообразные и листообразные кристаллические образования базальта в среде водорода при 1200–1150° в течение 90 мин.

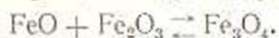
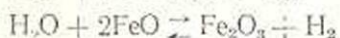
При перекристаллизации стекловидного, расплавленного базальта в атмосфере водорода, кроме указанных кристаллических образований, наблюдается еще один новый скрытый вид образования, имеющий мелкозернистую структуру желтовато-серого цвета (фиг. 10).



Фиг. 10. Ув. $\times 175$

Мелкокристаллическая структура перекристаллизованного базальта в среде водорода при 1200–1150°; большой сферолит, образовавшийся из палочкообразных и листообразных кристаллов.

Процесс восстановления окислов железа в температурном интервале от 800 до 900°C при значительно уменьшенном потоке водорода является обратимым и пары воды, полученные при восстановительном процессе, вновь вступая в реакцию, несколько окисляют восстановительные продукты, замедляя этим полный процесс восстановления окислов железа по реакциям:



При обжиге измельченного стекловидного базальта в среде воздуха или кислорода происходит окисление закисного железа в окисное. Вероятно, окисление закисного железа в базальтовой стекломассе в

отдельных случаях происходит в две стадии: 1-ая до образования Fe_2O_4 , 2-ая до полного окисления имеющегося закисного железа в окись по реакции:



Для уточнения обратимости реакций и степени превращения закисного железа в окисное и наоборот обожженные в среде кислорода образцы были вторично обожжены в среде водорода, и определены содержания закисного железа. При таком попеременном воздействии кислорода и водорода образцы принимали в соответствующей среде внешний вид, цвет, твердость, а также подвергались структурному изменению. Окисленные или восстановленные образцы до 1000° изменяют свой первоначальный вес от $\pm 0,36$ до $\pm 0,4\%$, а при более высоких температурах (1100° и выше) и при воздействии кислорода и водорода, первоначальные веса образцов изменяются от $\pm 0,7$ до $\pm 0,8\%$. Таким образом, в среде кислорода реакция окисления закисного железа $4\text{FeO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ перемещается в сторону образования Fe_2O_3 .

В табл. 5 приведены результаты окисления закисного железа в окисное в разных средах и при разных температурах.

Таблица 5

Компоненты	Ереванский естествен- ный ба- зальт	Восстановл. стекломассы (расп. в графит тигле)	Окисленные образцы в ат- мосфере		
			воздуха при 500°C	воздуха при 1000°C	воздуха при 1100°C
Fe_2O_3 в $\%$	4,59	1,88	3,24	4,40	6,50
FeO в $\%$	5,35	6,28	5,06	4,10	2,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$	0,85	0,30	0,65	1,07	3,25

В табл. 6 приведены результаты восстановления окисного железа в атмосфере водорода при разных температурах.

Таблица 6

Компоненты	Стекломасса расплавл. в обычных условиях в силикатных тиглах	Образцы, обожженные при		
		900°C	1000°C	1100°C
Fe_2O_3 в $\%$	8,16	6,70	4,60	4,02
FeO в $\%$	2,00	3,25	5,03	5,51
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$	4,08	2,00	0,90	0,71

Из приведенных в табл. 5 и 6 данных видно, что при низких температурах обжига измельченного базальта в среде кислорода или воздуха независимо от продолжительности нагрева полного окисления

железа не достигается. Следовательно, при каждой температуре будет устанавливаться равновесие между окисью и закисью железа и соответственно этому будут меняться образующиеся силикаты.

После воздействия кислорода, образцы вторично были обожжены при 1100° в среде водорода. Было замечено сильное почернение всей массы как снаружи, так и в объеме (судя по излому). Как черные образцы (водородная среда), так и красные (кислородная среда) были подвергнуты месячному воздействию холодной соляной кислоты (разбавленной 1:1) и было установлено, что обе разновидности очень прочны и стойки.

Частичное окисляющее воздействие на базальтовую измельченную стекломассу оказывает и углекислый газ, особенно при наличии достаточного количества его и удалении образующейся закиси углерода.

Реакция окисления углекислым газом имеет место только при температуре выше 1000°C при постоянном притоке CO₂.



Образцы базальтовой стекломассы, окисленные углекислым газом, принимают кирпично-красный цвет. Необходимо отметить, что действие углекислого газа как окисляющего реагента является значительно слабым, чем воздуха.

Для дальнейшего изучения окислительно-восстановительных процессов обжиг образцов был произведен и в азоте. В среде азота образцы как макроскопически, так и микроскопически почти не подвергаются заметным изменениям. При сравнительно высоких температурах — выше 1100°C — в атмосфере азота отмечается незначительное внешнее изменение и уплотнение образцов; поверхность становится слегка красновато-коричневой, а в изломе, в центральной части образца, по всей длине видна жила новообразования желтого цвета с черноватым оттенком. Изменение цвета базальтового порошка в атмосфере азота несколько напоминает, в смысле почернения, изменение, происходящее в атмосфере водорода. Происходит незначительное восстановление трехвалентного железа, что по всей вероятности происходит за счет его частичной диссоциации. В настоящее время нами проводятся исследования количественного изучения указанного явления.

Изучение окислительно-восстановительных процессов, происходящих при обжиге базальтовой стекломассы или измельченного естественного базальта показывает, что при восстановительных процессах замечается более эффективное образование кристаллов, облегчается как уплотнение массы, так и перегруппировки частиц, даже при более вязких состояниях, чем при окислительных процессах, что, по видимому, связано с изменением температуры плавления минералов и вязкости образующихся расплавов.

Выводы

1. Изучено влияние окисления и восстановления на процесс плавки и перекристаллизации базальта. Установлено, что образцы базальта в восстановительной среде или образцы из восстановительных сплавов быстрее и лучше подвергаются перекристаллизации, чем в окислительной среде. Перекристаллизованные в восстановительной атмосфере (в среде водорода) образцы приобретают более плотную и мелкокристаллическую структуру и имеют черный цвет.

2. Повышенное содержание закисного железа (FeO) в базальтовой порошкообразной стекломассе или низкая степень окисления базальтов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} < 0,8 \div 0,7$) положительно влияют на ход перекристаллизации образцов.

3. Виды образующихся кристаллов, скорость кристаллизации, а также состав образующихся соединений зависят от среды, в которой производится процесс плавки и перекристаллизации базальта.

4. При процессе прокаливания естественного порошкообразного базальта или при перекристаллизации базальтовой порошкообразной стекломассы проходят некоторые химические изменения в базальте, в результате чего замечаются также и внешние изменения:

А) Стекловидный порошкообразный базальт при температуре выше 90°C в атмосфере:

а) водорода — принимает вид, напоминающий ереванский черный туф;

б) кислорода — вид розового или красного туфа.

Б) Ереванский базальт в порошкообразном состоянии при температурах выше 900°C в атмосфере:

а) водорода — напоминает черный аванский туф,

б) кислорода — розовый арктический туф.

Образцы, обожженные в других средах (углекислого газа, воздуха), приобретают бледнорозово-сероватый цвет.

5. При изучении процесса перекристаллизации стекловидного порошкообразного базальта или при нагревании естественного порошкообразного базальта установлено значение реакций, которые могут идти в двух направлениях:

а) в виде окислительно-восстановительных реакций с газами отдельных составленных частей породы или стекломассы;

б) в виде реакции разрушения и образования силикатных новообразований.

6. В среде кислорода происходят процессы окисления и восстановления соединений железа, особенно при высоких температурах. Во всех случаях при одной и той же температуре замечается установление определенного равновесного состояния между окисью и закисью железа. Установлено также, что процессы окисления и восстановления железа являются обратимыми и зависят от среды, температуры и продолжительности обжига.

ՀԱԼՎԱԾ ԵՎ ԱՊԱԿԵՆՄԱՆ ԲՍՁԱԼՏԻ ԹՐԾՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՈՒ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՏԵՍԱՆԿՅՈՒՆՈՎ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հալվածում արվում է բնական, ինչպես և հալված ու արագ սառեցված ապոկեիտոյու գրուժյամբ բաղադրի նմուշները ջրածնի, օդի, թթվածնի, ածխածնի, գազի և ազոտի միջավայրերում ջերմության 700, 800, 900, 1000, 1100 և 1200°C-ում մեկական ժամ տեղադրյալով թրծելու պրոցեսի ուսումնասիրությունը:

Մակրոսկոպիկ և միկրոսկոպիկ ուսումնասիրության արդյունքները բերված են աղյուսակներ 1, 2, 3 ու 4-ում և 2—10-րդ միկրոսկոպիկարներում:

Հալվածում հատկապես ուշադրություն է դարձված ուսումնասիրվող նմուշներում տարբեր գազերի շնորհիվ առաջացած երկաթի միացությունների՝ երկաթի արժեքականության փոփոխության տեսակետից և դրա հետ կապակցված բաղադր ապակիների կառուցվածքային փոփոխությունները վրա:

Երկաթի օքսիդները փոփոխման արդյունքները՝ ըստ դադարի միջավայրի և ջերմաստիճանի բերված են 5 և 6 աղյուսակներում:

Ուսումնասիրված գազերի ազդեցությունը բաղադրների հալման ու վերաբյուրեղացման պրոցեսների վրա, վերականգնման ու օքսիդացման տեսակետից, ցույց է տալիս, որ՝

1. Վերականգնված հալացքից ստացված նմուշները և կամ վերականգնող միջավայրում ուսումնասիրվող նմուշներն ալիել արագ և լավ են վերաբյուրեղանում, քան օքսիդացված հալացքից ստացված կամ օքսիդացնող միջավայրում վերաբյուրեղացվող նմուշները. վերականգնող միջավայրում ուսումնասիրված նմուշները լինում են ալիել խիտ ու մանր բյուրեղային և բնորոշում են սևին մոտ գույն:

2. Երկաթային օքսիդի բարձր պարունակությունը կամ բաղադր օքսիդացման ցածր աստիճանը՝ $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} < 0,7 - 0,8$ փուլու գրուժյամբ բաղադր-ապակիների վերաբյուրեղացման բնթացքի վրա դրական կերպով է ազդում:

3. Ստացված բյուրեղական տեսակները, վերաբյուրեղացման արագությունը, ինչպես և առաջացած միացությունների բաղադրությունները որոշակիորեն կախված են վերաբյուրեղացման միջավայրից:

4. Ինչպես բնական, այնպես էլ ապակեման բաղադրի փոշիները վերաբյուրեղացնելիս տեղի են ունենում նշ միայն մակրոսկոպիկ փոփոխություններ, այլև կառուցվածքային և քիմիական բաղադրության փոփոխություններ:

Ա. Փոշի գրուժյամբ բաղադր-ապակին 900-ից բարձր ջերմաստիճանում թրծելիս՝

ա) ջրածնի միջավայրում ստանում է Երևանի սև տուֆի տեսքը և գույնը:

բ) Թթվածնի միջավայրում՝ վարդագույն կամ կարմիր տուֆի գույն.

Բ. Բնական բազալտը 900-ից բարձր ջերմաստիճաններում՝

ա) ջրածնային միջավայրում հիշեցնում է Ալմանի սև առեֆը.

բ) Թթվածնի միջավայրում՝ Արթիկի վարդագույն տուֆը:

Մյուս միջավայրերում թրծված նմուշներն ստանում են միջանկյալ գորշ-վարդագույն տեսք:

6. Վերաբյուրեղացման ժամանակ տեղի ունեցող քիմիական և ակուստիկական փոփոխությունները կարող են բնթանալ երկու ձևով.

ա) ապարը կամ ապակին կազմող բազալտի մասերը տարբեր գույների հետ օքսիդացման և վերականգնման ակուստիկական միջոցով.

բ) սիլիկատային նորաստացումների քայքայման և առաջացման ակուստիկական միջոցով:

6. Թթվածնի և կամ ջրածնի միջավայրում, հատկապես բարձր ջերմաստիճաններում, տեղի է ունենում երկաթի միացությունների օքսիդացման և կամ վերականգնման պրոցեսներ (միջավայրից կախված): Բոլոր դեպքերում էլ միևնույն ջերմաստիճանների պայմաններում գիտվում է երկաթի օքսիդի և երկաթային օքսիդի որոշ հալասարակչություն վրձանի Հաստատված է նաև, որ երկաթի օքսիդացման և վերականգնման պրոցեսը զարձակ է և կախված է միջավայրից, ջերմաստիճանից և թրծման տևողությունից:

ЛИТЕРАТУРА

1. Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных горных пород. АН СССР, 1950, стр. 333—335.
2. Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского госунта, 1949, стр. 264.
3. Гинзберг А. С. Экспериментальная петрография. Изд. Ленинградского госунта, 1951.
4. Гинзберг А. С. Экспериментальные исследования в современной петрографии. Уч. зап. Лен. пед. инст., т. 54, 1947.
5. Билибин Ю. А. О кристаллизации недосыщенной магмы. Пробл. сов. геол., т. 7, № 11, 1937.
6. Белянкин Д. С. Последовательность кристаллизации полевых шпатов в гранитных породах. (К критике диаграммы состояния полевых шпатов, предложенной Фоктом). Изв. Сиб. Политехн. инст., отд. техн., ест. и мат. наук, 1914, 22 вып., стр. 159—273.
7. Боуэн Н. Л. Эволюция изверженных горных пород. Гос. научн.-тех. горно-геол.-нефт., изд. 1934, Москва.
8. Щербина В. В. Окислительные и восстановительные реакции в магме. Сборн. посвящен ак. Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рожд. и 45-летию научн. деятельности. Изд. АН СССР, 1916, стр. 251—256.
9. Щербина В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов. ДАН СССР, 1939, т. 22, № 8, 508—511.
10. Кеннеди Дж. К. Равновесие между летучими и окислами железа в изверженных породах. Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. Сборн. статей. Изд. И. А., Москва, 19 0, стр. 112—132.
11. Дэли К. А. Изверженные горные породы и их происхождение. ГОНТИ, М.—Л., 1936.

12. Ротинянц Л. А. и Абрамян А. В. Исследование условий кристаллизации и отжига плавленного Тохмахангельского базальта. Журнал „Мин. сырье“, № 10, 1936, стр. 45—57.
13. Безбородов М. А. и Курлянкин Ф. А. Влияние газовой среды на кристаллизацию кварцевого стекла. Ак-у Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения и 45-летию научн. деятельности. Изд. АН СССР, 1946, стр. 536—543.
14. Тавата-Козо. Journ. Americ. Ceramic. Soc. Vol. 9, 823, 1926.
15. Тавата-Козо. Journ. Americ. Ceramic. Soc. Vol. 10, 6, 1927.
16. Червинский П. Н. Влияние восстановительных и окислительных процессов на систему $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ —оливин-пироксен при высокой температуре. ДАН СССР, 1949, том LXV, № 2, стр. 211—213.
17. Эйтель В. Физическая химия силикатов. ОНТИ-Химтеорет. Ленинград, 1936.
18. Нигли П. Магма и ее продукты. Перевод с немецк. докт. Н. В. Белова под ред. ак. Д. С. Белянкина. Госгеолгизд. М.—Л., 1946.