

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Г. А. РАШИН, Р. В. АКОНЯН

К ВОПРОСУ О РОЛИ Na_2O В ФОРМИРОВАНИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА БАЗАЛЬТОВОГО ЛИТЬЯ

Развитие камнелитейного производства в Армении основывается на широком распространении на ее территории базальтов и андезитобазальтов. Одной из существенных особенностей химического состава этих эффузивных пород, отличающих их от базальтового петруггического сырья, применяемого на заводах нашей страны, является повышенное содержание окислов щелочных металлов, главным образом окиси натрия. Если в ровенских и берестовецких базальтах, являющихся наиболее разработанным камнелитейным сырьем, содержание Na_2O не превышает 2,8%, а сумма щелочных окислов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) 3,5%, то в наиболее распространенных базальтах Армении содержание щелочных окислов составляет соответственно: 4,25 и 5,29 в базальтах района гор. Камо, 3,55 и 5,39 в базальтах Лорийского плато, 2,93 и 3,81 в базальтах бассейна р. Ахурян, 3,16 и 4,50 среднее для базальтов, 3,19 и 5,63 в андезитобазальтах обл. горы Арагац, 2,66 и 4,21 в андезитобазальтах вулкана Галгат, 4,03 и 6,52 в андезитобазальтах Гегамского нагорья, 3,58 и 5,81 среднее для четвертичных андезитобазальтов.

Эти различия, по нашему мнению, могут отразиться на ряде ведущих факторов камнелитейного производства: на вязкости и на литейных качествах петруггического расплава, на его кристаллизационной способности, а также на фазовом составе, получаемых искусственных камней. В этой связи оправдана постановка вопроса об особой роли Na_2O при минералообразовании в плавленных базальтах.

Влияние повышенного содержания Na_2O на фазовый состав каменистого литья рассматривалось нами на плавленных образцах некоторых базальтов Армении. Химический состав исследованных проб приводится в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав проб

№№ проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O , K_2O
16,7	44,35	1,24	15,78	0,01	0,14	10,45	15,70	2,70 0,86
16,5	41,51	1,45	15,82	0,00	0,00	5,70	22,60	3,22 0,70
16,4	47,61	1,60	17,30	1,00	1,00	9,60	10,30	3,00 0,98
16,1	50,00	1,60	18,93	1,00	0,00	6,04	8,97	4,00 0,90
					5,			

Из всех проб были получены однородные стекла, которые кристаллизовались при температурах 900, 950, 1000, 1050, 1100 и 1150. Продолжительность кристаллизации при каждой температуре составляла 30 минут, 1, 3, 6 и 12 часов. Кристаллические образцы были подвергнуты микроскопическому изучению. Таким образом влияние относительного содержания Na₂O на фазовый состав силикатных камней оценивалось при различной степени неравновесности процессов минералообразования.

Конечно, на минеральный состав кристаллических образцов влияют все особенности их химического состава и, в первую очередь, различная кислотность проб. Однако, по складывающимся количественным взаимоотношениям между плагиоклазами и пироксенами, а также по характеристикам плагиоклазов можно оценить специфическое влияние изменяющегося содержания Na₂O [1]. С этой целью в таб-

Таблица 2

Сравнение наблюдаемых и расчетных минеральных составов силикатных камней

№№ проб	Количество минералов (в вес %)						Характеристика плагиоклазов по	
	плагиоклаз		пироксен		магнетит		наблюдениям (н.)	расчету (р.)
	н.	р.	н.	р.	н.	р.		
16/7	15-20	54	50-55	24	4-5	4	Лабрадор 68	Лабрадор 71
16/5	25-30	55	45-50	39	—	4	Лабрадор-битовинит	Андезит 47
16/4	30-35	59	30-35	22	—	4	Лабрадор-битовинит	Андезит-лабрадор
16/1	45-50	67	8-12	16	3-5	4	Битовинит 79	Андезит 46

Таблица 3

Оптические характеристики плагиоклазов и пироксенов

№№ проб	Пироксены		c:Ng	2V	Плагиоклазы	
	показатели преломления (±0,002)				показатели преломления (±0,001)	
	Ng	Np			Ng	Np
16/7	1,728	1,707	13	—	1,569	1,562
16/5	1,749	1,725	46	62°	1,571	1,563
16/4	1,737	1,714	13	62°	1,570	1,562
16/1	1,718	1,697	14	—	1,576	1,565

лицах 2 и 3 характеризуется минеральный состав образцов, закристаллизованных при 1100—1150. При этом в табл. 2 наблюдаемые минеральные составы сравниваются с нормативно-расчетными составами, ожидаемыми при равновесных условиях минералообразования.

Можно считать, что в примерах таблиц 2 и 3 силикатные камни получены при достаточно благоприятных условиях для минералообразования: близость температуры процесса к температуре максимальной кристаллизационной способности плагиноклазов и значительная выдержка для более совершенной кристаллизации. Но и при этих условиях наблюдается резкое расхождение между фактическим и ожидаемым равновесным количеством плагиноклазов, между измеряемым и расчетным номером плагиноклазов. Можно видеть, что увеличение относительного содержания Na_2O способствует уменьшению первого расхождения и усугубляет второе. Если при кристаллизации пробы 16.7 плагиноклаз образуется только при отжиге стекла выше 1100° ; пробы 16.5 при отжиге выше 1050° , то для наиболее богатой Na_2O пробы 16.1 устанавливается сравнительно широкий температурный интервал кристаллизации плагиноклазов: от 1000° и выше. При кристаллизации последней пробы при 1150° в течение 6–12 часов количество четко индивидуализированных призматических зерен плагиноклаза достигает 50% и близко к максимально возможному. Этим подчеркивается благоприятное влияние катиона Na^+ на большее проявление в 4-й координации и, следовательно, на образование полевых шпатов. Причем относительно высокий номер наблюдавшихся плагиноклазов отражает процесс „натягивания“ кальция в алюмосиликаты. Подобное благоприятное влияние Na^+ на проявление алюминия в четверной координации и большее участие кальция в построении плагиноклазов наблюдалось нами при петрографическом и рентгеновском исследовании опытных образцов светлокаменного литья. Образцы имели следующие химические составы:

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O
55.6	5.6	7.3	30,0–26,9	0–4,0
57.6	3,6	7.3	30,9–26,9	0–4,0

Для оценки влияния содержания Na_2O на фазовый состав силикатных камней часть CaO замещалась на 2–4% Na_2O . Кристаллизация образцов происходила по типовому режиму камелитейного производства. Исследования показали, что в исходных бесщелочных образцах плагиноклаз не кристаллизуется, а оптическая характеристика образующегося диопсида указывает на наличие в нем значительной (до 20%) изоморфной примеси $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, т. е. проявления части алюминия в шестерной координации. В то же время в отливках с 2% Na_2O наблюдались мелкие пластинки плагиноклаза, а для 2-го состава с 4% Na_2O устанавливается присутствие 8–10% олигоклаз-видеизина ($N_g = 1,553 \pm 0,002$; $N_p = 1,545 \pm 0,002$).

Расхождения между наблюдаемыми и расчетными номерами плагиноклазов (табл. 2) отражают влияние, оказываемое катионом Na^+ на полимеризацию и строение силикатных расплавов и, особенно на их вязкость при температуре ликвидуса. В этой связи увеличение содержания Na_2O обуславливает большую незавершенность реакционных

процессов в системе анортит-альбит, чем вызывается и относительное завышение номера плагиоклаза и значительное увеличение количества остаточного стекла. Последнее, судя по показателям преломления, обогащено альбитовой составляющей. Так, в образцах проб 16/4 и 16/1, закристаллизованных при 1050—1150°, количество остаточного стекла достигает 30—35% и в формировании этого стекла главная роль отводится нормативному $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (25—30%), не нашедшему проявления в кристаллических фазах камня. Подобное отрицательное влияние Na_2O на кристаллизационную способность петруггических расплавов наблюдалось одним из авторов при разработках различных видов натрийсодержащего светлокаменистого литья на основе системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Минеральный состав и структуры образцов обнаруживают высокую чувствительность к условиям кристаллизации, причем эта чувствительность возрастает для более натрийсодержащих проб. Образцы, полученные при кристаллизации стекол 16/1 при температуре 1100° и 1150°, сложены хаотически расположенными призматическими зернами плагиоклаза, интерстиции между которыми выполнены ксеноморфными образованиями пироксена, магнетитом и остаточным стеклом. Из того же стекла, закристаллизованного при 900° и 950°, образуются почти мономинеральные камни, в сложении которых принимают участие пироксены двух генераций. Пироксены первой генерации более железистые, они представлены пластинчатыми зернами, плеохроирующими в буро-зеленоватых тонах. Пироксены второй генерации бесцветные или светлоселеные, чаще всего образуются в виде радиально-лучистых сростков.

Таким образом, если для более высокотемпературных образцов влияние Na_2O , способствующее неравновесной кристаллизации, проявляется главным образом в увеличении количества остаточного стекла, то при более низких температурах кристаллизации, во-первых, также образуются остаточное стекло, в котором фиксируется почти весь нормативный альбит, а во-вторых, за счет нормативного анортита развивается глиноземсодержащий пироксен, включающий значительную изоморфную примесь $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

Все эти наблюдения указывают на то, что при минералообразовании в натрийсодержащих петруггических расплавах сочетаются и переплетаются две противоречивые стороны влияния катиона Na^+ . При этом главным является специфичность энергетической характеристики этого элемента, когда при процессах упорядочения и полимеризации стимулируется образование более сложных алюмокремнекислородных анионных группировок, допускается формирование более протяженных структурных единиц в ближнем порядке силикатного расплава или стекла. В таких условиях, с одной стороны, алюминий проявляется и как бы закрепляется в тетраэдрическом координационном окружении в алюмосиликатных группировках и еще при предкристаллизационном упорядочении создаются предпосылки для образования по-

левых шихтов, в том числе кальцийсодержащих. С другой стороны, значительно возрастает степень полимеризации в строении расплава или стекла. Этим усугубляется неравновесный характер процессов минералообразования и в большей степени начинают проявляться кристаллизационные преимущества силикатов с более простым кристаллохимическим строением. Последнее, в свою очередь, способствует большему проявлению алюминия в шестерной координации, образованию глиноземсодержащих авгитов, в том числе обогащенных кальцием. В зависимости от условий кристаллизации эти противоречивые влияния по-разному отражаются на конечных продуктах минералообразования: в более высокотемпературных образцах проявляется воздействие катиона Na^+ на образование плагиоклазов, в более низкотемпературных образцах большее развитие получают явления неравновесного образования мономинеральных камней, сложных глиноземсодержащим авгитом. Общим для всех условий кристаллизации является преимущественное проявление нормативных алюмосиликатов натрия в остаточном стекле, чем обуславливается неполная кристаллизация петруггических изделий.

Известно, что одним из требований, предъявляемых к камнелитейным изделиям является их возможно полная кристаллизация. В этом отношении более натрийсодержащие материалы должны рассматриваться как отрицательные, особенно при производстве изделий, условием службы которых является их поликристалличность. В то же время подобная роль окиси натрия при формировании фазового состава и структуры каменного литья не должна истолковываться однозначно как основание для отказа от использования натрийсодержащего петруггического сырья. Необходимо иметь в виду благоприятное влияние Na_2O на плавление петруггических шихт, на качество камнелитейного расплава, на образование "длинных" расплавов с большой инерцией по отношению к некоторым структурно невыгодным процессам неравновесной кристаллизации, на кристаллизацию минералов второй главы кристаллохимии силикатов, на образование структурно более простых силикатов магния и железа. Эти разнообразные проявления особой роли катиона Na^+ при кристаллизации многокомпонентных расплавов могут быть существенными при решении отдельных конкретных задач разработки новых технических силикатных материалов с определенными полезными качествами в условиях их службы. Да и преимущественное проявление натрийсодержащих минералов в остаточном стекле может быть использовано при получении стеклокристаллических материалов (ситаллов), когда цементация субмикроскопических кристаллических образований натрийкремнистым стеклом может значительно повысить химическую устойчивость изделий (Китайгородский, 1963).

Сложное и противоречивое влияние окиси натрия является весьма существенным фактором при разработке производства каменного литья из базальтов и андезит-базальтов Армении. При получении пол-

нокристаллических изделий стеклообразующая роль Na_2O может быть в значительной степени нейтрализована подпихтовкой базальтов доломитов или серпентинитом с увеличенным относительного содержания щелочноземельных окислов. При разработке стеклокристаллических материалов повышенное содержание Na_2O в базальтах Армении может выгодно их отличать от других видов петругрического сырья.

ИИИКС

Поступило 10.III.1965

Կ. Ա. ԲԱՇԵՆ, Խ. Վ. ՇԱԿՈՒՅԱՆ

Na_2O -ի ԳԵՐԸ ԲԱԶԱԼՏԱՅԻՆ ՉՈՒՎԱՅՔԻ ԶԱԶԱՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ՉԵՎԱՎՈՐՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ս լ մ

Հաշտատանի բազալտների և տեղեկիտա-բազալտների բիմիական կազմի հիմնական առանձնահատկություններից մեկը ալկալիաչին մետաղների, զրլ-խաժորտպես մատրիումի օքսիդի բարձր պարունակությունն է, որով վերահիշյալ ապարները տարբերվում են մեր երկրում օգտագործվող պետրոլիտիական հումքից: Այս տարբերությունները մեր կարծիքով կարող են ազդել բարածույման արտադրության մի շարք կարևորագույն գործոնների՝ մածուցիկության, պետրոլիտիական հալոցքի որակի, նրա բյուրեղացման հատկության և վերջապես, ստացվող արհեստական բարի միներալոգիական կազմի վրա:

Իհաաբկումները ցույց են տալիս, որ նատրիում պարունակող պետրոլիտիական հալոցքներում միներալոգիացման ժամանակ գրեթեբոլոր են նատրիումի կատիոնի ազդեցության էրկու հակասական կողմերը: Այս դեպքում գլխավորը էներգիայի ցուցանիշներն են, որոնք կանոնավորման և պոլիմերիզացման պրոցեսում պատճառ են հանդիսանում ալկալի բարդ սխիլիաալյումենոթիլաժանային անիոնային խմբավորումների՝ ապակու կամ սխիլիաաալին հալոցքի մոտակա կարգում ալկալի երկարաձգված ստրուկտուրային միավորների գոյացմանը: Այսպիսի պայմաններում ալյումինիումը, մի կողմից հանդես գալով ալյումինոսխիլիաաալին խմբավորումներում, արդեն նախարյուրեղացման կարգավորման ժամանակ նախադրյալներ է ստեղծում զաշտային շարանների առաջադրման համար, մյուս կողմից զգալիորեն աճում է հալոցքի և ապակու պոլիմերիզացման աստիճանը, որը ալկալի է խախտում միներալոգիացման պրոցեսի հավասարակշռությունը, սա էլ իր հերթին նպաստում է ալկալի պարզ ստրուկտուրա ունեցող սխիլիատների ալյումինիում պարունակող ալգիտների աաաաաաաաաա:

Բյուրեղացման բուրք պայմաններում նատրիումի ալյումինոսխիլիաաաաաաաաաա կուտակվում են մնացորդային ապակու մեջ, որը հանգեցնում է արտադրանքի ոչ յրիվ բյուրեղացմանը: Նատրիումի այս հատկությունը կարող է օգտագործվել բարձր բիմիական կալյունություն ունեցող սխիլիատների սաաաաաաա համար:

Երիվ բյուրեղացին նյութեր սաաաաաաա համար նատրիումի՝ ապակի աաաաաաաաաա հատկությունը կարելի է զգալի շափով շեղորացնել զոլումիսի կամ սերպենտինիտի խաանուրյների միջոցով:

ЛИТЕРАТУРА

1. Рашина Г. А. О колебаниях в составе плагиоклазов в андезит-базальтовых породах. Зап. Всесоюз. минер. общ., 91, вып. 3, 1962.
2. Китингородский И. И. Всес. Хим. общ. им. Л. И. Менделеева, в. № 2, 1963.