

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 552.3:666.19

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ
Si–Al–Ti–Fe–Mg–Ca–Na–K–O

© 2019 г. В. А. Кренев¹, *, С. В. Фомичев¹, Е. Н. Печенкина¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: fomichev@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 09.04.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Методами физико-химического моделирования и экспериментального исследования изучены процессы плавления и кристаллизации природной системы Si–Al–Ti–Fe–Mg–Ca–Na–K–O, представляющей собой андезибазальт – среднюю эффузивную породу, содержащую 35–95% стекла. Присутствие вулканического стекла и неравновесность минералов вкрапленников с основным составом андезибазальтов затрудняют получение данных о минеральном составе подобных пород и поведении их расплавов. Приведенные в статье методы, основанные на данных химического анализа, позволяют рассчитать состав расплавов, получаемых в разной атмосфере, что дает возможность выбрать наиболее рациональное использование магматических горных пород в производстве минеральных волокон, каменной керамики и изделий каменного литья.

Ключевые слова: андезибазальт, плавление, химический и минеральный состав

DOI: 10.1134/S0044457X19110096

ВВЕДЕНИЕ

Согласно Петрографическому Кодексу РФ [1], андезибазальты [2] относятся к средним вулканическим породам подотряда нормально- и низкощелочных. Они входят в состав многих магматических формаций в количестве от 5 до 15% [3].

Главными минералами андезибазальтов [4] являются плагиоклазы (Pl) – тектосиликаты с трехмерными каркасами тетраэдров (Si,Al)O₄, представляющие непрерывный ряд твердых растворов альбита NaAl[Si₃O₈] (Ab) и анортита CaAl₂[Si₂O₈] (An) с примесью (до 2–5 об. %) ортоклаза KAl[Si₃O₈] (Ort) [5].

Метасиликаты представлены пироксенами (Px) [6] – породами с непрерывными цепочками кремнекислородных тетраэдров. Они кристаллизуются в ромбической и моноклинной сингонии и являются следующими по распространённости минеральными видами андезибазальтов. Моноклинные Px (клинопироксены, Cpx) представлены минералом авгитом (Aug) Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)₂O₆], а также рядом минералов диопсид (Di) CaMg[Si₂O₆]–геденбергит (Hed) CaFe[Si₂O₆]. Ромбические Px (ортопироксены, Opx) образуют непрерывный ряд твердых растворов, крайними членами которого являются энстатит (En) Mg₂[SiO₆] и ферросилит (Fs) Fe₂[SiO₆].

Орх в андезибазальтах наблюдаются, как правило, только во вкрапленниках и принадлежат обычно гиперстену FeMg[Si₂O₆] (Hyp), реже En и Fs.

Иногда в минеральном составе андезибазальтов присутствует оливин (Ol) [7] – ортосиликат с изолированными кремнекислородными тетраэдрами [SiO₄]^{4–}, представляющий собой непрерывный ряд твердых растворов форстерит (Fo) Mg₂[SiO₄]–фаялит (Fa) Fe₂[SiO₄]. Fa – основной представитель Ol в андезибазальтах.

Второстепенными, но существенными минералами могут быть амфиболы (Amf) [8] – метасиликаты с непрерывными двойными цепочками (лентами) кремнекислородных тетраэдров. В андезибазальтах, как правило, это обыкновенная роговая обманка (Hbl).

Кварц (Q) встречается редко, наблюдаясь в основной массе породы и еще реже во вкрапленниках. При изменении температуры α-Q переходит в β-Q (573°C), β-Q – в тридимит (Trd) (870°C), Trd – в кристобалит (Crb) (1470°C) [9].

Из аксессуарных минералов присутствует титанит CaTi[SiO₄]O (Tnt).

По химическому составу андезибазальты отличаются широкими пределами колебаний порообразующих оксидов (%): SiO₂ 53–57, TiO₂ 0.3–1,

Al_2O_3 12.2–21.9, Fe_2O_3 1.3–9, FeO 1.5–9.5, MgO 1.5–8.3, CaO 3.2–11, Na_2O 2.2–6.5, K_2O 0.1–4.2 [4].

В настоящее время следовало бы отказаться от выражения состава горных пород в виде оксидов и оперировать вместо них элементами, так как фактически указанных сочетаний оксидов не наблюдается. Даже при плавлении силикаты не распадаются на оксиды. Однако способ выражения анализа в концентрациях оксидов вследствие своей простоты и наглядности все еще используется в современных исследованиях [10].

В России андезибазальты развиты в Балтийском щите, на Урале, Алтае – Саянской складчатой области, в Кузнецком Алатау, Охотско-Чукотской вулканической зоне, Восточном Сихотелинском вулканическом поясе, на Камчатке и в других районах [4].

Андезибазальты применяются в качестве строительного материала. Они также используются для получения щебня, бутового камня, облегченных бетонов. Степень проницаемости и коэффициент насыщения делают возможным их применение в гидротехническом строительстве. Андезибазальты пригодны для получения пористого полукристаллического материала – газокамне-стекла [4].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследований являлся образец андезибазальта с северо-восточного склона Урала, химический анализ которого был выполнен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой (ICP) на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash Corporation) в сертифицированном аналитическом центре АО “Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии”. Состав образца, %: SiO_2 55.22, TiO_2 1.21, Al_2O_3 15.04, Fe_2O_3 3.43, FeO 7.06, MgO 4.24, CaO 9.12, Na_2O 4.18, K_2O 0.50, что соответствует пределам граничных значений содержания порообразующих оксидов семейства андезибазальтов [4].

Определение процентного содержания минералов в шлифах было выполнено планиметрическим методом с помощью поляризационного микроскопа Альтами ПОЛАР 3. Исследованный образец содержал Pl, Crx, Opx, Ol, Trd, Tnt.

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D8 Advance (θ – 2θ -геометрия, CuK_α -излучение) в диапазоне углов 2θ 10° – 70° с шагом 0.01° и выдержкой не менее 0.5 с в точке. Анализ дифрактограмм с помощью программного обеспечения Bruker Diffrac Suite EVA (база данных PDF2 2012 г.) подтвердил наличие в образце Ab, An, Aug, Di, En, Trd и Tnt.

Следует учитывать, что химический анализ соответствовал содержанию в породе не только андезибазальта, но и кварцевого стекла.

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное изучение фазового состава расплавов системы Si–Al–Ti–Ca–Mg–Fe–Na–K–O и процессов их кристаллизации представляет трудную задачу в связи с высокими температурами процесса, длительным временем установления равновесия, одновременной кристаллизацией из расплава трех-четырех фаз со значительным перекрытием областей их образования в широком интервале температур (1000 – 1400°C) [11].

Следует отметить, что выражение “плавление” не совсем корректно. В рассматриваемых интервалах температур некоторые минералы не плавятся, а растворяются в расплаве легкоплавких минералов. Более корректным является выражение “формирование расплава”.

В настоящее время возможности вычислительной техники, расширение баз термодинамических данных [12–14], а также создание новых программ для моделирования равновесных фазовых состояний сложных гетерогенных систем [15–17] позволили физико-химическому моделированию стать наиболее оперативным способом получения количественной информации о процессах плавления и кристаллизации магматических горных пород.

Расчеты, основанные на данных о химическом составе андезибазальта с вулканическим стеклом, были выполнены с помощью программного комплекса СЕЛЕКТОР-С.

Имеющиеся сегодня термодинамические данные достаточно точны, чтобы со значительной уверенностью моделировать равновесия в таких сложных системах. Кроме того, при отсутствии данных о теплоемкости отдельных минералов программы вычислительного комплекса СЕЛЕКТОР-С позволяют выполнять их оценку на основе экспериментальных величин приращения энтальпии [18], а также аппроксимации зависимости изобарной теплоемкости от температуры на основе степенного полинома с аргументами различных степеней в сочетании с аппроксимацией симплекс-методом Нелдера–Мида [19].

Модель для расчета равновесных составов продуктов нагревания в разных атмосферах была построена на основе базы данных [13] и включала газовую фазу (O_2 , H_2 , Ar), твердые однокомпонентные фазы Ab, An, Ort, Aug, Di, Hed, En, Hup, Fs, Fo, Fa, Q, Trd и Tnt, а также их твердые растворы.

Модели твердых растворов в ПК СЕЛЕКТОР-С делятся на две основные группы: идеальные растворы и модели, рассчитываемые с помощью

симметричного формализма. В особую группу выделена модель Pl, основанная на данных [13].

Условия равновесия в излившихся и быстро затвердевших вулканических породах не достигаются [20], а устанавливаются в земной атмосфере (в присутствии кислорода воздуха). Интервал температур, в котором образуется андезибазальт, достаточно широк (900–1300°C), поэтому ход кристаллизации твердых растворов может привести к существенным различиям в минеральном составе. Например, Ol в условиях высоких температур существует в виде расплава, степень кристаллизации которого оказывает существенное влияние на равновесное содержание Нур.

Рассчитанный фазовый состав продуктов нагревания андезибазальта на воздухе (окислительная среда), в атмосфере водорода (восстановительная) и аргона (инертная) приведен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав является первичным признаком вещественного состава минералов. Он определяет количество элементов, слагающих породу, а минеральный – соотношения соединений, образуемых этими элементами при определенных условиях протекания процесса кристаллизации.

Подавляющее большинство минералов, слагающих андезибазальты, представляет собой серии твердых растворов (изоморфных смесей), благодаря чему они являются устойчивыми фазами в различных физико-химических условиях.

Породообразующие элементы играют различную роль в формировании минерального состава андезибазальта. Si является основной составляющей всех породообразующих минералов андезибазальта; Al входит в состав Pl, Ort, Aug; Ti образует минерал Tnt; Fe(III) и Fe(II) находятся в составе Aug, Hed, Нур, Fs, Fa; Mg входит в состав Aug, Di, En, Fo; Ca содержится в An, Aug, Di, Hed, Tnt; Na присутствует в Ab, а К входят в состав Ort. Следует подчеркнуть, что Fe – это единственный элемент, который присутствует в составе магматических горных пород в двух степенях окисления, что определяет его разнообразное влияние на формирование их состава [21, 22].

Основной целью исследования являлось изучение распределения компонентов между фазами, образующимися при нагревании андезибазальта в широком интервале температур в разных атмосферах.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, суммарное содержание тектосиликатов (Pl) при нагревании в окислительной и инертной атмосфере увеличивается от 36–38 до 59%, а в восстановительной атмосфере остается постоянным (59%).

Общее содержание метасиликатов (Срх) при нагревании в O₂ и Ar снижается во всем температурном интервале от 34–36 до 16%. В атмосфере H₂ содержание Срх составляет 17–16%.

При температуре 800°C в атмосфере O₂ и Ar содержание Орх одинаково и составляет 15%. В интервале 900–1000°C это количество увеличивается до 18% в атмосфере O₂ и 17% в атмосфере Ar. В интервале 1100–1300°C содержание Орх в O₂ и Ar снижается от 14 до 3%. При 1400°C в атмосфере O₂ содержится 1% Орх, а в Ar Орх отсутствуют.

В исследованном интервале температур Ol (ортосиликаты) во всех атмосферах присутствуют только в виде расплава. При 1000°C в O₂ и H₂ Fa присутствует в количестве 1%. При 1100°C Fa содержится в количестве 6% только в атмосфере H₂, а в атмосфере O₂ и Ar появляется Fo в количестве 4%. В интервале 1200–1400°C Fa содержится во всех атмосферах, а его количество возрастает от 10 до 15%. При 1200°C Fo в расплаве отсутствует во всех атмосферах, а в интервале 1300–1400°C он вновь появляется во всех атмосферах в количестве 1 и 2%.

Такое “поведение” Ol при нагревании андезибазальта объясняется тем, что между Ol и Рх существуют реакционные взаимоотношения [23]. Ol кристаллизуются при более высокой температуре, чем Рх, и, взаимодействуя с расплавом, замещают из него SiO₂, переходя в соответствующий Рх. Однако для протекания такой реакции необходимо время, и если охлаждение происходило быстро (именно так и происходит с эффузивными породами, к которым относится андезибазальт), кристаллы Ol могли сохраниться несмотря на то, что SiO₂ в магме хватило бы для полного превращения всего Ol в Рх. Кроме того, вследствие кристаллизации Ol из расплава удаляется большое количество Mg и Fe, что приводит к изменению состава кристаллизующихся в дальнейшем Рх. В составе Рх (Aug и других) важную роль играют Ca и Al, которые представляют главные компоненты Pl, сопровождающих Ol и Рх в рассматриваемой породе. Ранняя кристаллизация An обедняет расплав Ca и Al, необходимыми для образования Aug, поэтому вместо последнего может кристаллизоваться Нур. Таким образом, Ol и An оказывают противоположное влияние на процесс кристаллизации расплава.

В окислительной атмосфере при 800°C продукты нагревания андезибазальта содержат Q, а в инертной – Trd, который присутствует в интервале 900–1400°C во всех атмосферах в количестве от 2 (1100°C, восстановительная атмосфера) до 8% (900°C, восстановительная атмосфера).

Содержание Tnt постоянно (3%) во всем интервале температур (800–1400°C) и во всех атмосферах (O₂, H₂, Ar).

Таблица 1. Минеральный состав продуктов нагревания андезитобазальта (с учетом содержания вулканического стекла) в разных атмосферах, %

Минералы	Температура, °С																					
	800			900			1000			1100			1200			1300			1400			
	O ₂	H ₂	Ar	O ₂	H ₂	Ar	O ₂	H ₂	Ar	O ₂	H ₂	Ar	O ₂	H ₂	Ar	O ₂	H ₂	Ar	O ₂	H ₂	Ar	
Плагиоклазы, Pl	38	59	36	43	59	43	49	60	48	56	58	54	57	59	58	59	59	59	59	59	59	59
NaAl[Si ₃ O ₈], Ab	14	35	12	20	35	19	21	28	20	8	7	8	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—
Ab-расплав	—	—	—	—	—	—	5	8	5	25	28	24	34	34	34	35	35	35	35	35	35	35
CaAl ₂ [Si ₃ O ₈], An	21	21	21	20	21	21	20	21	20	16	16	16	7	7	7	—	—	—	—	—	—	—
An-расплав	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	3	12	14	13	21	21	21	21	21	21	21
KAl[Si ₃ O ₈], Ort	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ort-расплав	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Клинопироксены, Срх	34	17	36	29	17	31	25	17	27	20	18	21	20	17	17	16	16	16	16	16	16	16
aMg[Si ₂ O ₆], Di	6	5	6	5	5	6	5	5	6	6	5	6	4	3	4	—	—	—	—	—	—	—
Di-расплав	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	1	8	9	7	16	16	16	16	16	16	16
CaFe[Si ₂ O ₆], Hed	4	5	4	5	6	5	6	6	6	5	5	5	4	2	2	—	—	—	—	—	—	—
Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al) ₂ O ₆], Aug	24	7	26	19	6	20	14	6	15	8	6	9	4	3	4	—	—	—	—	—	—	—
Ортопироксены, Орх	15	21	15	18	21	16	18	19	17	14	13	14	7	7	8	3	2	3	1	—	—	—
Mg ₂ [Si ₂ O ₆], En	1	3	1	2	3	1	2	3	2	2	3	2	2	3	2	1	1	1	1	—	—	—
FeMg[Si ₂ O ₆], Нур	12	10	13	12	10	12	11	9	11	9	6	9	4	3	5	2	1	3	—	—	—	—
Fe ₂ [Si ₂ O ₆], Fs	2	8	—	4	8	3	5	7	4	3	4	3	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—
Оливины, Ol	—	—	—	—	—	—	1	1	—	4	6	4	10	11	10	15	15	15	16	16	17	17
Mg ₂ [SiO ₄], Fo-расплав	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	4	—	—	—	1	1	1	2	2	2	2
Fe ₂ [SiO ₄], Fa-расплав	—	—	—	—	—	—	1	1	—	—	6	—	10	11	10	14	14	14	14	15	15	15
Кварц, Q	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Тридимит, Trd	—	—	10	7	8	7	4	4	5	3	2	4	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5
Титанит, СаТi[SiO ₄]O, Tnt	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Результаты выполненных исследований показали, что для расширения возможностей рационального использования сырья конкретного месторождения необходимо иметь достоверные данные о его химическом и минеральном составе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе многолетних наблюдений установлено, что для петрургии и производства минеральных волокон целесообразно использовать магматические горные породы, у которых отношение суммы содержания оксидов $[\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2]$ к сумме $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}]$ (коэффициент кислотности K) должно составлять для петрургии 1.50–1.80, а для получения волокон 2.00–2.35. Значение K рассматриваемого нами образца андезибазальта равно 2.51, т.е. порода не может быть использована ни для целей петрургии, ни для получения волокон без модифицирования ее состава. Предложенные нами энергосберегающие методы модифицирования состава габбро-базальтовых пород [24], основанные на процессах кристаллизационной и гравитационной дифференциации расплавов магматических пород и частичном отборе расплава на начальной стадии плавления шихты, могут быть применены к андезибазальтам, что позволит создать энергосберегающие технологии переработки рассматриваемого сырья как для целей петрургии, так и для получения минеральных волокон.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Петрографический Кодекс России. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования / Под ред. Богатикова О.А., Петрова О.В., Морозова А.Ф. СПб.: ВСЕГЕИ, 2009. С. 96.
- Емельяненко П.Ф., Яковлева Е.Б. Петрография магматических и метаморфических пород. М.: Изд-во МГУ, 1985. С. 248.
- Магматические формации СССР / Под ред. Массейтиса В.Л. Л.: Недра, 1979. Т. 1. С. 319. Т. 2. С. 279.
- Магматические горные породы / Под ред. Богатикова О.А. Т. 1. Ч. II. М.: Наука, 1983. С. 399.
- Минералы (справочник). Т. V. Вып. 1. М.: Наука, 2003. С. 584.
- Минералы (справочник). Т. III. Вып.1. М.: Наука, 1972. С. 875.
- Минералы (справочник). Т. III. Вып. 2. М.: Наука, 1981. С. 484.
- Минералы (справочник). Т. III. Вып. 3. М.: Наука, 1981. С. 395.
- Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2010. С. 736.
- Babievskaya I.Z., Drobot N.F., Fomichev S.V. et al. // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 12. P. 1334. [Бабиевская И.З., Дробот Н.Ф., Фомичев С.В. и др. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1476.]
- Vychinskii V.A., Fomichev S.V., Chudnenko K.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. P. 854. [Вычинский В.А., Фомичев С.В., Чудненко К.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 925.]
- Berman R.G. // J. Petrol. 1988. V. 29. № 2. P. 455.
- Holland T.J.B., Powell R. // Am. Mineral. 1992. V. 77. P. 53.
- Holland T.J.B., Powell R. // J. Metamorph. Geol. 1998. V. 16. № 3. P. 309.
- Ariskin A.A. Volcanol. Geotherm. Res. 1999. V. 90. P. 115.
- Авченко О.В., Чудненко К.В. Александров И.А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М.: Наука, 2009. С. 229.
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. С. 287.
- Vychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Mukhetdinova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 12. P. 1471. [Вычинский В.А., Тупицын А.А., Мухетдинова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1205.]
- Vychinskii V.A., Tupitsyn A.A., Mukhetdinova A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 12. P. 1511. [Вычинский В.А., Тупицын А.А., Мухетдинова А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 12. С. 1639.]
- Йодер Г.С., Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. М.: Мир, 1965. С. 248.
- Рашин Г.А. // Изв. АН СССР. Геология. 1961. № 11. С. 160.
- Рашин Г.А. Возможности управляемого минералообразования в петрургии. Проблемы каменного литья. Вып. 2. Киев: Изд-во АН УССР, 1968. С. 12.
- Хэтч Ф., Уэллс А. Петрология магматических пород / Пер. с англ. под ред. Петрова В.П. М.: Мир, 1975. С. 508.
- Krenev V.A., Dergacheva N.P., Fomichev S.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 4. P. 374.