

А. И. ЦВЕТКОВ

ВАНАДИЙ В СОСТАВЕ ПИРОКСЕНОВ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 6 II 1948)

Специальными химическими исследованиями Гиллебрандта установлено широкое распространение ванадия в земной коре и показана преимущественная приуроченность этого элемента к основным изверженным породам (8). В этих последних ванадий входит, в частности, в состав пироксенов и находится здесь в трехвалентной форме. Известны отдельные представители природных ванадистых пироксенов, содержащие весьма значительные количества V_2O_3 , по Дельтеру (7) до 4⁰%. В искусственных разновидностях ванадистых пироксенов, например из передельных ванадистых шлаков, зарегистрировано еще большее количество этого окисла, по Д. С. Белянкину и В. В. Лапину (1) до 4,57⁰%, и есть все основания полагать, что цифра эта не является предельной. Поскольку, таким образом, V_2O_3 может быть существенным компонентом в составе пироксенов, представляется весьма важным выяснить количественную сторону этого явления и, в связи с этим, влияние V_2O_3 на оптические свойства пироксенов — основу их диагностики.

Экспериментальное воспроизведение ванадистых пироксенов было осуществлено путем прямого плавления и последующей кристаллизации смесей из химически чистых препаратов: SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 и V_2O_3 . Последняя приготавливалась из V_2O_5 восстановлением водородом при 700° С. Соотношение компонентов в шихте рассчитывалось на диопсид и силикат Чермака $MeOMe_2O_3SiO_2$, где $MeO = CaO$, а $Me_2O_3 = V_2O_3$ или Al_2O_3 . Такой способ комбинирования составов, как показано работами автора (3, 4), значительно облегчал последующее диагностирование пироксена как твердого раствора диопсида и именно силиката Чермака, поскольку химический анализ обнаруживал в пироксене преобладание молекулярного количества CaO над MgO при равенстве молекулярных количеств SiO_2 и $CaO + MgO$.

Если жек диопсиду добавить только окисел R_2O_3 , вопрос о характере растворения его остается открытым; химический анализ пироксена в этом случае дает соотношение MgO , CaO и SiO_2 , отвечающее диопсиду, а между тем R_2O_3 может войти в твердый раствор все же в составе комплекса Чермака за счет комбинирования с соответствующим ему количеством составляющих диопсида по формуле $CaMgSi_2O_6 + 2R_2O_3 = 2(Ca, Mg)R_2SiO_6$.

Были сплавлены и закристаллизованы две серии смесей:

- 1) диопсид + CaV_2SiO_6 (с 5, 10, 15 и 20 мол. % CaV_2SiO_6);
- 2) диопсид + CaV_2SiO_6 + $CaAl_2SiO_6$ (с 5 + 5, 10 + 10, 20 + 20 и 20 + 30 мол. %, соответственно, CaV_2SiO_6 и $CaAl_2SiO_6$).

Вторая серия сплавов была приготовлена с целью проверки влияния глинозема на растворимость в пироксене V_2O_3 , поскольку в литературе имеются высказывания⁽⁵⁾ о том, что глинозем играет отрицательную роль в концентрации ванадия, хотя и возможен в некоторых случаях изоморфизм между V^{3+} и Al^{3+} (например роскоэлит).

Приготовленные смеси трижды переплавлялись с промежуточным измельчением сплавов для обеспечения гомогенизации, и после третьего переплавления сплав медленно, в течение 6—8 час., охлаждался от температуры расплава до приблизительно 1100° , чем достигалась его хорошая кристаллизация. Сплавление производилось в тиглях из железа армко в атмосфере очищенного азота или водорода.

В итоге был получен ряд хорошо закристаллизованных сплавов, в которых пироксены, не содержащие глинозема, имели приблизительно одинаковую фиолетовую окраску вне зависимости от количества V_2O_3 в исходной шихте. Пироксены глиноземистой серии, наоборот, заметно различались по окраске и были в конечных членах серии (наибольшее содержание Al_2O_3 и V_2O_3) зелеными, а по мере уменьшения в шихте содержания Al_2O_3 постепенно сближались по окраске с чисто ванадистыми.

Микроскопическое изучение сплавов показало присутствие в них, наряду с подавляющим преобладанием пироксена, некоторого количества свободной V_2O_3 , увеличивающегося по мере обогащения исходной шихты этой составляющей, и стекла. В одном случае особенно хорошо окристаллизованного сплава (диопсид + 10% CaV_2SiO_6) были обнаружены, кроме того, окерманит ($N_g = 1,631$, $N_p = 1,638$) и псевдоволластонит ($N'_g = 1,652$ и $N'_p = 1,613$) в суммарном количестве не более 1—2%. Псевдоволластонит оказался плеохроичным от бесцветного по N_p до голубого по N_g , что несомненно связано с растворением в нем некоторого количества ванадия.

Таблица 1

Оптические константы синтезированных пироксенов

№. обр	Исходный состав сплава в мол. %			N_g	N_p	$N_g - N_p$	+2V	CN_g
	$CaMgSi_2O_6$	CaV_2SiO_6	$CaAl_2SiO_6$					
1	80	20	—	1,712	1,680	0,032	—	—
2	85	15	—	1,710	1,680	0,030	64	—
3	90	10	—	1,705	1,675	0,030	60	42
4	95	5	—	1,703	1,672	0,031	—	40
5	100	—	—	1,694	1,664	0,030	58	—
6	95	5	5	1,705	1,675	0,030	64	38
7	80	10	10	1,718	1,683	0,035	68	41
8	60	20	20	1,734*	1,693*	0,041	—	44
9	50	20	30	1,734	1,693	0,041	70	45

* Измерены крайние значения светопреломления пироксена, в данном случае довольно интенсивно зонального.

нах серии, где по N_g окраска буро-зеленая, а по N_p травяно-зеленая. Схема абсорбции и здесь $N_p > N_g$.

Оптические константы синтезированных пироксенов даны в табл. 1.

Для выявления зависимости изменения оптики пироксенов от содержания в них V_2O_3 , поскольку сплавы оказались не мономинеральными, было произведено выделение из них чистых пироксенов для химических анализов. Это выделение осуществлено путем последо-

Пироксен в серии сплавов диопсид — CaV_2SiO_6 резко плеохроичен: по N_g — зеленовато-бурый, по N_p — розово-фиолетовый. Схема абсорбции $N_p > N_g$.

Плеохроизм пироксенов, содержащих глинозем, выражен гораздо слабее. Он практически незаметен в образцах с малым содержанием Al_2O_3 и фиксируется лишь в богатых глиноземом и ванадием членах серии.

вательной обработки при нагревании измельченных сплавов во фракции с поперечником зерен 0,05—0,08 мм азотной кислотой (1:5) для растворения свободной V_2O_5 , соляной кислотой (1:3) для разложения силикатных примесей и 10% раствором соды для снятия с пироксена аморфных пленок SiO_2 , образовавшихся от разложения кислотами силикатных примесей. Степень очистки и сохранность пироксена контролировались микроскопически. Результаты химических анализов очищенных препаратов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Химические анализы пироксенов

Окислы	3*		4**		6*		7*		8*	
	CaMgSi ₂ O ₆ — 90 мол. % CaV ₂ SiO ₆ — 10 мол. %		CaMgSi ₂ O ₆ — 95 мол. % CaV ₂ SiO ₆ — 5 мол. %		CaMgSi ₂ O ₆ — 90 мол. % CaV ₂ SiO ₆ — 5 мол. % CaAl ₂ SiO ₆ — 5 мол. %		CaMgSi ₂ O ₆ — 80 мол. % CaV ₂ SiO ₆ — 10 мол. % CaAl ₂ SiO ₆ — 10 мол. %		CaMgSi ₂ O ₆ — 60 мол. % CaV ₂ SiO ₆ — 20 мол. % CaAl ₂ SiO ₆ — 20 мол. %	
	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	в с %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.
SiO ₂	53,50	0,890	53,62	0,896	52,30	0,868	48,80	0,814	44,67	0,748
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	2,70	0,026	4,52	0,044	8,00	0,078
V ₂ O ₅	3,70	0,024	3,06	0,020	3,60	0,024	6,68	0,044	8,63	0,058
FeO	—	—	—	—	—	—	0,48	0,007	0,63	0,008
CaO	25,35	0,452	25,30	0,453	25,20	0,449	24,66	0,441	25,16	0,450
MgO	17,60	0,436	17,76	0,441	16,60	0,410	14,66	0,364	12,53	0,311
Сумма	100,15	—	99,74	—	100,40	—	99,80	—	99,62	—
М о л е к у л я р н ы е %										
CaMgSi ₂ O ₆	94,7	—	95,6	—	89,1	—	80,4	—	70,0	—
CaV ₂ SiO ₆	5,3	—	4,4	—	5,2	—	9,8	—	12,8	—
CaAl ₂ SiO ₆	—	—	—	—	5,7	—	9,8	—	17,2	—

* Анализы В. А. Молевой.

** Анализы автора.

По данным табл. 2 видно, что растворимость V_2O_5 в диопсиде весьма значительна и достигает в предельном случае 8,63%. Особенно интересно, что столь большая растворимость имеет место лишь в присутствии Al_2O_3 . Очевидно, что глинозем в данном случае, вопреки мнению В. В. Щербины⁽⁵⁾, играл положительную роль в концентрации ванадия — обстоятельство, могущее иметь значение и при образовании природных ванадистых пироксенов. Далее видим, что составы пироксенов при относительно малых содержаниях в исходных смесях ванадия и алюминия почти точно отвечают составу этих смесей, а в крайних членах серий резко от них отличаются. В соответствии с данными оптических измерений (табл. 1), показывающими практически одинаковые значения констант для двух последних членов обеих серий, это говорит об ограниченной растворимости V_2O_5 в диопсиде в условиях данных экспериментов. Растворимость V_2O_5 составляет для глиноземного ряда приблизительно 9 вес. % V_2O_5 , или 12,8 мол. % CaV_2SiO_6 , а для безглиноземистого, соответственно, 4 и 5,3%. Между количеством содержащейся в пироксене V_2O_5 и изменением его оптических констант устанавливается таким образом прямая зависимость.

Отмеченное выше изменение окраски пироксенов, связанное с растворением в них глинозема, представляет факт исключительного

интереса, так как оно, вне всякого сомнения, связано с изменением свойств кристаллической решетки. Чтобы более точно охарактеризовать это явление, были построены на основании измерений светопоглощения в различных частях спектра посредством фотометрического окуляра системы Н. М. Меланхолина (2) спектральные кривые поглощения для наиболее сильно различающихся по окраске образцов: 1) предельно богатого глиноземом и 2) содержащего максимальное

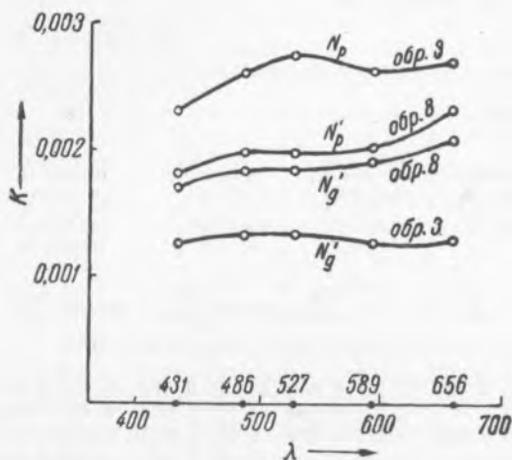


Рис. 1. Кривые светопоглощения пироксенов. Образец 3—94,7 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 5,3 мол. % CaV_2SiO_6 ; образец 8—70,0 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 12,8 мол. % CaV_2SiO_6 , 17,2 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

количество ванадия при отсутствии глинозема. Результаты даны на рис. 1, где по абсциссе отложены длины волн, а по ординате— коэффициент абсорбции K (6).

Конфигурация кривых показывает, что для глиноземистого пироксена происходит увеличение коэффициента абсорбции в красной части спектра и его относительное уменьшение в зеленой, а для чисто ванадистого намечается довольно отчетливо максимум для коэффициента абсорбции именно в зеленой части спектра. Расстояние между кривыми абсорбции по N_p и N_g , соответственно, иллюстрирует разницу в плеохроизме обоих образцов. В итоге получается,

что глинозем, входя в состав ванадистого пироксена, резко ослабляет интенсивность плеохроизма последнего и, кроме того, смещает область поглощения из зеленой части спектра в красную, что, повидимому, и вызывает наблюдающееся визуально изменение фиолетовой окраски на зеленую.

Выводы. 1. V_2O_3 растворяется в диопсиде вместе с CaO и SiO_2 в стехиометрических отношениях силиката Чермака.

2. Диопсид образует ограниченный ряд твердых растворов с CaV_2SiO_6 приблизительно до 6 мол. % последнего, или до 4 вес. % V_2O_3 . Светопреломление при этом увеличивается до 1,712 по N_g и 1,680 по N_p .

3. В присутствии глинозема растворимость V_2O_3 в диопсиде резко возрастает приблизительно до 9 вес. % V_2O_3 , или 12,8 мол. % CaV_2SiO_6 , а светопреломление увеличивается до 1,734 по N_g и 1,693 по N_p .

4. Примеси глинозема смещают область светопоглощения ванадистых пироксенов из зеленой части спектра в красную.

Лаборатория пирохимического эксперимента
Института геологических наук
Академии Наук СССР

Поступило
6 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Д. С. Белянкин и В. В. Лапкин, Зап. Всерос. мин. об-ва, № 2 (1943).
2 Н. М. Меланхолин, Новые приборы для кристаллооптических и петрографических исследований, 1940. 3 А. И. Цветков, Зап. Всерос. мин. об-ва, № 1 (1943).
4 А. И. Цветков, там же, № 3 (1945). 5 В. В. Щербина, Титаномагнетитовые месторождения Урала, изд. АН СССР, сер. уральск., в. 10, 1936, стр. 163. 6 Ф. Ринне и М. Берек, Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа, 1937, стр. 222. 7 С. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, 2, 1, 563, 1914; 2, 2, 337, 1917. 8 W. F. Hillebrandt, Am. J. Sci., (4), 6 (1898).