

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

Т Р У Д Ы
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 138. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 41). 1951

А. И. ЦВЕТКОВ

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ
В ГРУППЕ БЕСЩЕЛОЧНЫХ ПИРОКСЕНОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А. И. ЦВЕТКОВ

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В ГРУППЕ БЕСЩЕЛОЧНЫХ
ПИРОКСЕНОВ

ВВЕДЕНИЕ

Минеральные составные части магматических пород, равно как и технических их аналогов — технических каменных продуктов, представляют собой фазы, образовавшиеся в результате тех или иных физико-химических процессов. Изучение состава этих фаз в петрографической практике производится обычно весьма схематично. Как правило, петрографы, а отчасти и технологи наибольшее внимание обращают на общее содержание компонентов этих систем (валовой состав), а химическому составу отдельных фаз не уделяют должного внимания, ограничиваясь в большинстве случаев видовым определением минералов, позволяющим быстро находить место данной породы или данного технического продукта в существующих классификационных системах. Единственным исключением являются, пожалуй, плагиоклазы, для которых трудами преимущественно русских ученых (Е. С. Федоров, 1893; В. В. Никитин, 1923; А. Н. Заварицкий, 1943) разработана довольно точная методика оптического определения состава (соотношения компонентов изоморфной смеси из альбита и анортита).

Между тем, знание не химического состава породы в целом, а главным образом состава слагающих данную систему фаз, позволяет говорить о механизме процесса их выделения, вскрыть природу этого процесса и воздействовать на него в желаемом направлении в заводской практике. Кроме того, необходимо иметь в виду, что практическая значимость породы также в конечном счете зависит от слагающих ее фаз, состав и структурные взаимоотношения которых могут существенно меняться в зависимости от условий образования данного объекта, при сравнительно незначительном изменении общего его химического состава или даже при отсутствии изменения его. Таким образом, недооценка значения точного состава выделившихся в породе фаз наносит ущерб как петрографической теории, так и производственной практике.

Наиболее удобный и быстрый способ определения химического состава порообразующих минералов состоит в измерении под микроскопом их оптических свойств. Метод этот, дающий однозначные ответы для стехиометрически постоянных минералов, в случае изоморфных смесей требует предварительного установления зависимости оптических свойств от соотношения компонентов, образующих смесь. Для многих групп минералов.

представляющих собою такие смеси и в то же время являющихся весьма существенными порообразующими минералами, исчерпывающей характеристики подобной зависимости, полностью удовлетворяющей петрографа, до настоящего времени не установлено, хотя в этом направлении и велись работы. Это сильно затрудняет определение состава данных минералов, так как вынуждает выделять их из породы для непосредственного химического анализа, что далеко не всегда возможно. Поэтому усилия петрографов должны быть направлены на преодоление этих затруднений.

Особенной неопределенностью химического состава, а потому и трудностью его определения по оптическим свойствам, характеризуется чрезвычайно крупная группа порообразующих минералов — пироксенов, составляющая, как известно, вместе с родственными им амфиболами до 16,8% состава земной коры.

Сложность состава в этой группе особенно велика для моноклинных пироксенов. Она обусловлена здесь возможностью образования метасиликатов отдельных двухвалентных металлов (Mg, Fe, Ca, Mn, Zn) двойных солей, например $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3$ или $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$, возможностью образования двойных силикатов щелочных и трехвалентных металлов типа $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ и широким изоморфизмом этих соединений в отношении друг друга, доходящим для отдельных рядов до неограниченной растворимости. Кроме того, состав многих представителей этой группы не укладывается в рамки намеченной схемы изоморфных замещений, а требует допущения еще иных химических компонентов, изоморфно смешивающихся с только что отмеченными как природными, так и получаемыми искусственно соединениями.

В теории химического строения пироксенов, как известно, придается большое значение силикату Чермака (Tschermak, 1871), выведенному на основании эмпирических закономерностей как существенной изоморфной примеси пироксенов. Первоначально этому силикату приписывался состав $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$, так как он был выведен для глиноземсодержащих пироксенов на основании преобладания в них $\text{Mg} + \text{Fe}$ над Ca. Впоследствии Дельтер (Doelter, 1879) придал ему более общий вид $\text{Me}(\text{Al}, \text{Fe})_2 \cdot \text{SiO}_6$, где Me—Ca, Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} . Силикат этот гипотетический, и его следует рассматривать лишь как совокупность элементов, входящих в структуру пироксена, в определенном отношении друг к другу¹.

При вхождении в состав пироксена щелочных металлов дополнительному компоненту, смешивающемуся с метасиликатом или двойной солью его, приписывается состав $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. Предположение о существовании этого силиката приобретает характер достоверности, поскольку известны природные и получаемые искусственно соединения, например $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, являющиеся типичными пироксенами, имеющие структуру моноклинных метасиликатов и находящиеся с последними в изоморфных отношениях.

Отмеченная сложность состава моноклинных пироксенов, далеко еще не выясненного во всех деталях и потому постоянно обсуждаемого в литературе, весьма затрудняет задачу петрографа, пытающегося найти закономерности связи оптических свойств этих пироксенов с их составом.

Характерными определяющими оптическими константами этих минералов являются их показатели преломления, угол угасания cN_g и угол оптических осей ($2V$); причем между углом $2V$ и показателями преломления существует зависимость, что уменьшает на единицу количество определяющих параметров. По этим четырем параметрам, принимая аддитивность изменения свойств смеси и зная предварительно оптические свойства

¹ В этом смысле в дальнейшем и применяется термин компонент.

каждого компонента, можно, следовательно, определить состав изоморфной смеси не более как из пяти составляющих.

Так как на самом деле возможный состав пироксенов не исчерпывается пятью компонентами, а может быть гораздо более сложен, и, кроме того, не все компоненты (силикат Чермака, например) могут быть получены в чистом виде для изучения их оптических свойств, все попытки установления зависимости оптических свойств от состава в этой группе минералов предпринимаются для частных систем, содержащих небольшое число (два-три) компонентов. Составляются сводные диаграммы состав—свойства, которые и служат необходимым пособием для петрографов. В большинстве эти диаграммы основаны на данных изучения природных минералов, т. е. в той или иной степени загрязненных посторонними по отношению к главным компонентам системы примесями, и потому не очень точны. Большей точностью обладают диаграммы, полученные путем исследований синтезированных химически чистых объектов, но для их составления, как правило, требуются длительная экспериментальная работа, нередко сложная техника и соответствующее экспериментальное искусство. Поэтому второй род диаграмм количественно уступает первому.

В настоящее время в практике петрографов широко известны и применяются для определения состава моноклинных пироксенов диаграммы состав—свойства для рядов: клиноэнстатит—геденберgit, диопсид—геденберgit, диопсид—геденберgit—клиноэнстатит, диопсид—жадеит, акмит—диопсид—жадеит—геденберgit (Winchell, 1949), клиноэнстатит—диопсид (Bowen, 1914), геденберgit—клиногиперстен (Bowen, Schairer a. Posnjak, 1933), клиноэнстатит—клиногиперстен (Bowen a. Schairer, 1935), эгириновых пироксенов, составленная А. Н. Заварицким (1910) для природных образований и подтвержденная экспериментально для синтетической системы диопсид—эгирин И. А. Островским (1946).

На всех этих диаграммах состав исследуемого пироксена выражен в процентах (молекулярных или весовых) указанных компонентов, представляющих собой также пироксены, за исключением лишь FeSiO_3 , который может существовать как самостоятельная разновидность только при стабилизирующих добавках, например MgSiO_3 . Несколько иной принцип составления диаграмм введен Бартом (Barth, 1931₁), применившим треугольник составов с вершинами CaSiO_3 , MgSiO_3 , FeSiO_3 . По этой диаграмме может быть определен состав многих разновидностей пироксенов, но только в процентном отношении указанных компонентов. Томито (Tomito, 1934), Куно (Kuno, 1936_{1, 2}), Дир и Вагер (Deer a. Wager, 1938), Кеннеди (Kennedy, 1947) на основе этого принципа разработали свои варианты диаграмм для пироксенов тех же составов, имеющие и некоторые преимущества и некоторые недостатки по сравнению с диаграммами Барта. Этим в сущности и исчерпываются результаты исследования зависимости оптических свойств от состава в семействе моноклинных пироксенов.

Не вдаваясь в детальный анализ имеющихся для данных минералов диаграмм, полагая их хорошо известными петрографам, отметим лишь одно весьма немаловажное обстоятельство, снижающее ценность многих из этих диаграмм: в отношении бесщелочных пироксенов они, будучи построены на основании данных изучения природных объектов, совершенно игнорируют роль полуторных окислов. Между тем, влияние этих окислов на оптические свойства пироксена может быть очень значительным. В то же время мы знаем, что бесщелочные, но с большим содержанием полуторных окислов, пироксены широко распространены как в природе, так особенно в технике (литой технический камень, шлаки металлургических производств, топливные шлаки, огнеупоры и т. д.). Определение этих пироксенов, имеющее сплошь и рядом весьма важное практическое значение, по существующим диаграммам становится невозможным.

С недооценкой роли полуторных окислов в составе пироксенов связан отчасти и тот разнобой, который существует в толковании термина авгит у различных авторов. Общепринятое понятие авгита как моноклинного пироксена, богатого полуторными окислами (Al_2O_3 , Fe_2O_3), Хесс (Hess, 1941) и Польдерверт (Poldervaart, 1947), например, подменяют понятием диопсид-геденбергитовых пироксенов, обогащенных несколько клиноэстатитовой и ферросилитовой составляющими, совершенно не считаясь с присутствием или отсутствием в них полуторных окислов, а Ниггли (Niggli, 1943) авгитами называет вообще моноклинные пироксены, обозначая лишь прилагательными — геденбергитовый, диопсидовый и т. д. — видовое положение их.

Химический состав бесщелочных моноклинных пироксенов с полуторными окислами, как отмечалось выше, требует допущения силиката Чермака ($RO \cdot R_2O_3 \cdot SiO_2$) как изоморфной примеси к метасиликату или его двойной соли. Это значит, что молекулярное отношение окислов RO и SiO_2 должно, в пределах точности анализа, оставаться равным единице. На самом деле бывают существенные отклонения от такой стехиометрии. Буке (Boeke, 1914), уделивший много внимания полутораокисным бесщелочным пироксенам, нашел, что отклонения молекулярных отношений $RO : SiO_2$ от единицы довольно часты, в силу чего, по его мнению, схема Чермака для них неприменима; поэтому химические отношения в этой группе минералов Буке представил в виде четверной системы $SiO_2 - (Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}) O - CaO - (Al, Fe^{3+}, Cr^{3+})_2O_3$.

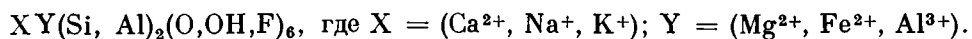
Пользуясь методами изображения начертательной геометрии, Буке наглядно представил поле взаимной растворимости таких природных пироксенов. Оно оказалось как бы напоминающим по форме грушу, расположенную вокруг точки диопсида (фиг. 1).

Следует, однако, отметить, что, во-первых, анализы природных пироксенов, которыми оперировал Буке, не могли быть всегда полноценными вследствие большой трудности выделения этих минералов из пород в чистом виде, и, во-вторых, при своих вычислениях указанный автор игнорировал роль TiO_2 , которая, как будет показано ниже, неизбежно должна увеличивать отношение $RO : SiO_2$, делая его большим единицы. Таким образом, исследования Буке еще отнюдь не опровергают гипотезы о силикате Чермака.

В результате огромных успехов последних десятилетий в рентгенографическом исследовании структур минералов в настоящее время создана необходимая экспериментальная база и для правильного понимания изоморфных замещений в группе пироксенов.

Расшифровка структуры моноклинных пироксенов, осуществленная Уорреном и Бреггом (Warren a. Bragg, 1928) на примере диопсида, представляет нам эти минералы как образования из бесконечных цепочек, сложенных из сочлененных через кислород тетраэдров SiO_4^{4-} и ориентированных параллельно оси c . В случае диопсида цепочки эти связываются между собою ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , причем первые находятся в окружении восьми кислородов (восьмерная координация), вторые — шести кислородов (шестерная координация).

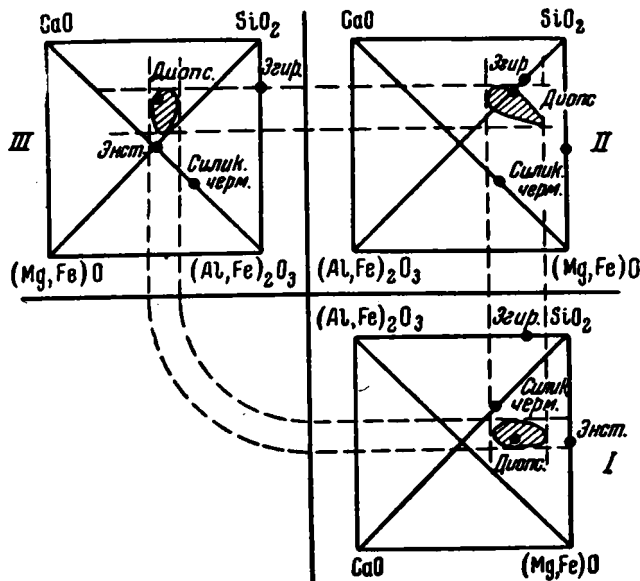
На основании такой структуры диопсида Махачки (Machatschki, 1929) предложил изображать химический состав всех моноклинных пироксенов следующей суммарной формулой:



В дальнейшем исследованиями Уоррена и Биско (Warren a. Biscoe, 1931) была установлена принципиальная тождественность структур всех моноклинных пироксенов и таким образом подтверждена правильность

применения к ним суммарной формулы, установленной на диопсиде. Более детальный анализ структур этих пироксенов показал вместе с тем, что их следует рассматривать как комбинации из двух составляющих: первой— XYZ_2O_6 , где катионы X обладают восьмерной координацией, а катионы Y — шестерной, и второй — YYZ_2O_6 с катионами Y только в шестерной координации; суммарная формула, следовательно, напишется: $X_m Y_{2-m} (Si, Al)_2 (O, OH, F)_6$, где X = Ca, Na, K, Mn (восьмерная координация), а Y = Mg, Fe, Al, Ti, Mn (шестерная координация).

В настоящее время бесспорно установлено, что часть алюминия в пироксенах может замещать кремний, т. е. находится в структуре пироксена в четверной координации. Так как при этом тетраэдры AlO_4^{5-} в сравнении с тетраэдрами SiO_4^{4-} имеют избыточную отрицательную валентность, то, по правилу электростатических валентностей Паулинга, для стабилизации



Фиг. 1. Положение полинарного авгитового тела в пространственной диаграмме $CaO - (Mg, Fe)O - (Al, Fe)_2O_3 - SiO_2$, по Буке (Воске 1914).

пироксеновой структуры необходимо и в катионной группе XY иметь избыточную положительную валентность. Это обеспечивается помещением в положение Y, т. е. в шестерной координации, алюминия или другого трехзарядного иона. Таким образом, количеству алюминия в четверной координации должно соответствовать равное количество трехзарядных ионов в шестерной координации. Уже одним этим допускается возможность значительных изоморфных замещений. С другой стороны, формула Махачки и правило Паулинга допускают замену одного катиона другим одинакового с первым заряда и с подходящим ионным радиусом, например Mg^{2+} на Fe^{2+} , или одновременную замену пары катионов на другие пары с таким же зарядом, например $Mg^{2+} + Ca^{2+}$ на $Na^+ + Al^{3+}$, $Na^+ + Fe^{3+}$ на $Mg^{2+} + Mg^{2+}$ и т. д. Этим возможность различных комбинаций изоморфных замещений еще более увеличивается. С этой структурной точки зрения становится вполне понятна и роль силиката Чермака как изоморфной примеси пироксенов. Его состав вполне укладывается в

суммарную формулу моноклинных пироксенов Махачки $[RO \cdot R_2O_3 \cdot SiO_2 = R^{2+}R^{3+} \cdot (R^{3+}Si)_2O_6]$, не вызывает нарушения правила валентностей и, следовательно, при соответствующем значении ионных радиусов взятых элементов R^{2+} и R^{3+} , согласно сказанному выше, найдет надлежащее место в структуре пироксена. С этой же точки зрения легко объяснить и такие факты, когда в бесщелочных моноклинных пироксенах, содержащих полуторные окислы, молекулярное отношение $RO : SiO_2 > 1$. Это неизбежно должно произойти, если в составе пироксена, наряду с полуторными окислами, присутствует также TiO_2 .

Многочисленными рентгенографическими исследованиями установлено, что титан в структурах собственно титанистых минералов находится всегда в шестерной координации. Более того, Н. В. Беловым и Л. М. Беляевым (1949) доказано, что в структуре рамзаита ($Na_2Ti_2Si_2O_9$), являющейся принципиально близкой к структуре диопсида, все места магния заняты четырехвалентным титаном, что, по видимому, и вызывает некоторое изменение схемы структуры рамзаита по отношению к таковой диопсида (шести-слойная упаковка у рамзаита вместо четырехслойной у диопсида). Поскольку, таким образом, четырехвалентный титан может становиться на место магния, постольку для сохранения структуры диопсида необходимо, чтобы две избыточные положительные валентности в катионной группе Y, обусловленные появлением здесь титана, были компенсированы соответствующим количеством отрицательных валентностей в тетраэдрах. Последнее возможно, если вместо двух тетраэдров SiO_4^{4-} появятся два тетраэдра, например, AlO_4^{5-} . Положение катиона X может остаться за кальцием. Таким образом, добавка к диопсиду компонентов $CaO \cdot TiO_2 \cdot Al_2O_3$ или $CaTiAl_2O_6$, т. е. компонентов в сущности того же типа, что и силикат Чермака, совместима со структурой диопсида, и потому можно ожидать его растворения в последнем. Но при этом становится очевидным, что молекулярное отношение $RO : SiO_2$ в пироксене будет больше единицы. Поэтому утверждение Буке (см. выше), что бесщелочные пироксены, содержащие полуторные окислы, не укладываются в схему Чермака, хотя и основывается на рассмотрении многочисленных анализов природных объектов, но не учитывает роли титана и в свете высказанных выше соображений представляется мало убедительным.

Подводя итоги сказанному, можно констатировать следующее.

1. Недооценку роли полуторных окислов в составе бесщелочных моноклинных пироксенов при определении их состава по существующим диаграммам состав—свойства.

2. Необходимость знания состава пироксенов в отношении входящих в них полуторных окислов для решения отдельных вопросов петрографической теории и заводской практики.

3. Неотложную необходимость выяснить количественную сторону растворимости отдельных полуторных окислов и их комбинаций и построить соответствующие диаграммы для быстрого определения состава таких пироксенов по их оптическим свойствам.

4. Крайнюю затруднительность пользоваться для этой цели природными материалами и, наоборот, выгоду и удобство применения специального эксперимента, позволяющего легко освободиться от ненужных примесей, неизбежных в природных объектах.

6. Оправданную кристаллохимическими соображениями возможность проведения экспериментов на основе составов диопсида и силиката Чермака.

Выводом из всего этого явилась постановка специальных экспериментальных исследований, проведенных автором, результаты которых и излагаются в настоящей работе.

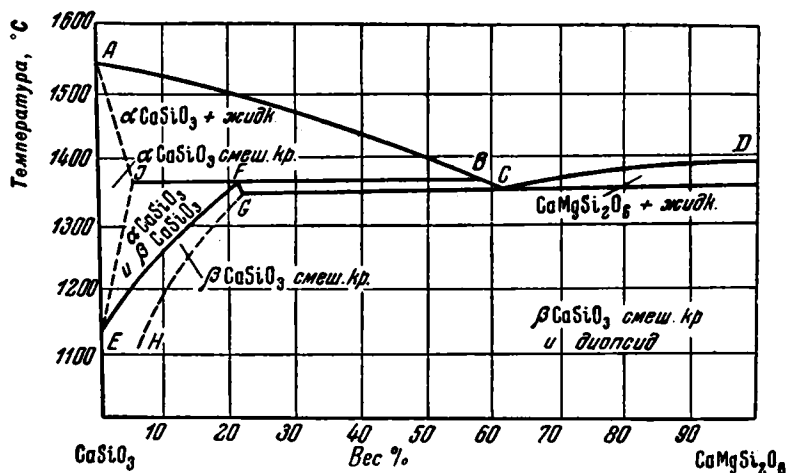
1. Железоокисные авгиты

Среди природных авгитов весьма часты разновидности, богатые окисью железа. Еще более распространены они в продуктах заводской практики (огнеупоры, каменное литье, некоторые шлаки), причем содержание Fe_2O_3 в пироксенах достигает здесь в отдельных случаях 30%. Эта составляющая авгита, в особенности когда она содержится в большом количестве, обуславливает характерную картину оптических свойств минерала, по которой можно судить о количественной стороне растворения данного окисла. В существующей литературе диаграммы состав—свойства для таких авгитов нет, между тем необходимость в ней, учитывая задачи петрогенезиса и требования производственной практики, очевидна. Диаграмма такого рода наиболее рационально может быть построена на основе специальных экспериментов. По кристаллохимическим соображениям синтез железоокисных авгитов целесообразно вести на основе диопсида ($CaMgSi_2O_6$) и силиката Чермака ($CaFe_2SiO_6$). Отказ в данном случае от применения только лишь окиси железа в качестве одного компонента системы диктуется тем обстоятельством, что в случае растворения ее в диопсиде все же не исключается возможность образования силиката Чермака за счет диопсидовой составляющей, по схеме $CaMgSi_2O_6 + 2Fe_2O_3 = CaFe_2SiO_6 + MgFe_2SiO_6$. Следовательно, ни микроскопически, ни химически в таком случае невозможно было бы установить, имеем мы раствор окиси железа или силиката Чермака. По этим же соображениям неудобно пользоваться в качестве «RO» силиката Чермака окисью магния, поскольку $MgO \cdot SiO_2$, как известно по работам Боуэна (Bowen, 1914), независимо от Fe_2O_3 будет растворяться в диопсиде. Наоборот, окись кальция как составляющая «RO» весьма подходит, потому что $CaSiO_3$ (волластонит), согласно исследованиям Шерера и Боуэна (Schairer a. Bowen, 1942), заметно не растворяется в диопсиде, хотя сам растворяет последний в весьма большом количестве — до 22% (см. фиг. 2). При таком положении, следовательно, в случае самостоятельного растворения окиси железа в диопсиде (растворы внедрения) остаток силиката Чермака неизбежно должен быть обнаружен в сплаве микроскопически в виде α - или β -формы $CaSiO_3$. Его трудно предполагать в остаточном стекле, которое в том или ином количестве может сохраниться, так как обе формы $CaSiO_3$ характеризуются высокой кристаллизационной способностью. С другой стороны, при растворении в диопсиде выбранного силиката Чермака это легко будет обнаруживаться химическими анализами выделенных пироксенов. В самом деле, в этом силикате молекулярное содержание CaO больше, чем в диопсиде, следовательно, в серии пироксенов с последовательно увеличивающейся в них составляющей $CaFe_2SiO_6$ наряду с ростом молекулярного содержания Fe_2O_3 должно расти также и содержание CaO , тогда как для MgO и SiO_2 будет иметь место обратное (см. табл. 1).

Таким образом, выбор $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$ в качестве одной из составляющих смеси дает возможность при помощи химического и микроскопического анализов осуществить контроль ее растворения в диопсиде. Эта особая роль кальция, объясняющаяся его кристаллоструктурным положением в диопсиде (восьмерная координация), и обусловила применение его как в данной системе, так и во всех последующих в качестве составляющей «RO» растворяемого силиката Чермака.

При экспериментальном воспроизведении авгитов в системе $CaMgSi_2O_6$ — $CaFe_2SiO_6$ были приняты все необходимые меры для получения, во-первых, возможно более чистого синтезированного продукта и, во-вторых, в хорошо кристаллизованной форме, достаточной для производства

необходимых оптических исследований. Если первое осуществить было нетрудно применением химически чистых препаратов, то второе достигалось с несравненно большим трудом. В качестве материала для синтеза были взяты: растертый горный хрусталь, многократно обработанный горячей HCl для удаления примеси металлического железа, образовавшейся в кварце при его дроблении в стальной ступке, свежeproкаленные окиси железа и магнезия и углекислый кальций, причем иногда вместо последнего препарата употреблялась свежeproкаленная известь. Содержание посторонних примесей во всех этих материалах допускалось не большим, чем 0,1—0,2%.



Фиг. 2. Диаграмма равновесия бинарной системы CaSiO₃ (воластонит, псевдоволластонит)—CaMgSi₂O₆ (диопсид), по Шереру и Боуэну (Schairer a. Bowen, 1942).

Расчет шихты осуществлялся в молекулярных процентах компонентов, что представляет большие удобства по сравнению с методом процентно-весового их определения, так как дает возможность более наглядно с химической стороны представить их взаимоотношения в данной системе. Количество шихты для каждого состава заготавливалось достаточное для нескольких плавок объемом 3—5 см³. Перед плавлением смеси тщательно растирались в агатовой ступке. В нижеследующей таблице приводятся составы исходных смесей для синтеза железистоокисных авгитов.

Таблица 1
Составы исходных смесей для синтеза железистоокисных авгитов

Мол. %		Вес. %				Мол. %			
CaMgSi ₂ O ₆	CaFe ₂ SiO ₆	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
100	—	55,48	—	25,89	18,63	50,00	—	25,00	25,00
95	5	53,36	3,64	25,54	17,46	49,22	1,28	25,30	24,20
90	10	51,25	7,20	25,22	16,33	48,60	2,56	25,61	23,23
85	15	49,28	10,65	24,86	15,21	47,93	3,91	25,95	22,21
80	20	47,34	13,98	24,56	14,12	47,33	5,28	26,27	21,12
75	25	45,53	17,24	24,23	13,00	46,70	6,66	26,62	20,02
70	30	43,56	20,51	23,95	11,98	45,94	8,10	26,96	19,00
60	40	39,97	26,65	23,31	10,07	44,40	11,06	27,74	16,80
50	50	36,56	32,50	22,75	8,19	42,76	14,27	28,62	14,35



Фиг. 3. Сплав: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
20 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Увел. 10, без
анализатора



Фиг. 4. Сплав: 75 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
25 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Увел. 46, без ана-
лизатора.



Фиг. 5. Сплав: 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
30 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Увел. 10, без ана-
лизатора.



Фиг. 6. Сплав: 50 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
50 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Увел. 90, без ана-
лизатора.

Плавнение этих смесей проводилось в платиновой тигельной печи в корундизовых тиглях (платиновые тигли не применялись из опасения частичного восстановления окиси железа платиной; см. Боуэн и Шерер, 1937). Для обеспечения гомогенизации смесей жидкий расплав перемешивался, или же в отдельных случаях смесь переплавлялась трижды с промежуточным дроблением и растиранием сплавов. После взятия из расплава пробы стекла, что осуществлялось погружением в расплав маленькой петельки из платиновой проволоки и быстрой закалкой взятой пробы выдергиванием проволоки прямо на воздух, расплав переводился на режим кристаллизации. Последний состоял в медленном охлаждении расплава до температуры на 250—300° ниже температуры, при которой было замечено плавление смеси, после чего затвердевший сплав охлаждался быстро. Как правило, отжиг производился по нескольку часов. Во всех случаях получались крупнокристаллические сплавы, но иногда выделяющийся в них пироксен имел скелетные формы, густо пронизанные тончайшими вросками стекла. Так как такой материал был неудобен для оптического исследования, а для химического анализа чистый минерал выделить было невозможно, готовились новые сплавы этого состава, до тех пор пока выделяющийся пироксен не был в достаточной степени индивидуализирован. Характерным для этих сплавов является то, что с увеличением содержания в них окиси железа температура начала кристаллизации их снижается, но при этом снижается и кристаллизационная способность пироксена. Указанием на последнее являлась большая трудность получения хорошо развитых форм его в сплавах, богатых железом.

Полученные сплавы окрашены в желто-коричневый цвет, сгущающийся до бурого в крайне железистой разности.

Полной мономинеральности всех полученных сплавов получить не удалось. Она свойственна лишь сплавам, сравнительно бедным железом. По мере же увеличения количества этой составляющей начинает появляться в постепенно увеличивающихся размерах стекло, а также и другие фазы: кристаллические непрозрачные мелкие выделения типа магнетита и волластонит. Однако всегда пироксен является господствующей фазой, составляя даже в наиболее богатых примесями сплавах не менее 90—95% по объему.

Под микроскопом пироксен характеризуется иногда удлиненными, чаще же изометричными крупными формами зерен, которые тесно соприкасаются друг с другом, образуя сплошной каркас сплава. Стекло располагается в интерстициях, реже и в малых количествах в виде тончайших пленок-вросток в теле самого пироксена. В тех случаях, когда обнаруживается волластонит, он также приурочен к интерстициям. Наоборот, выделения типа магнетита всегда в виде мелкой вкрапленности находятся в пироксене. Характер кристаллизации сплавов представлен на фиг. 3—6. Бросающейся в глаза особенностью пироксена является его окраска, представляющая постепенный переход от бесцветного диопсида сначала через желтые, а затем бурые тона к шоколадно-коричневому пироксену крайней железистой разности (50 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$). Параллельно с усилением окраски растет и плеохроизм. Для той же крайней разности окраска по N_g коричнево-красная, по N_m менее сильная коричнево-желтая и по N_p относительно слабая зелено-желтая. Схема абсорбции:

$$N_g > N_m > N_p.$$

Плоскость оптических осей всех образцов пироксена параллельна 010. Оптические константы его определены в натриевом свете. Результаты сведены в табл. 2.

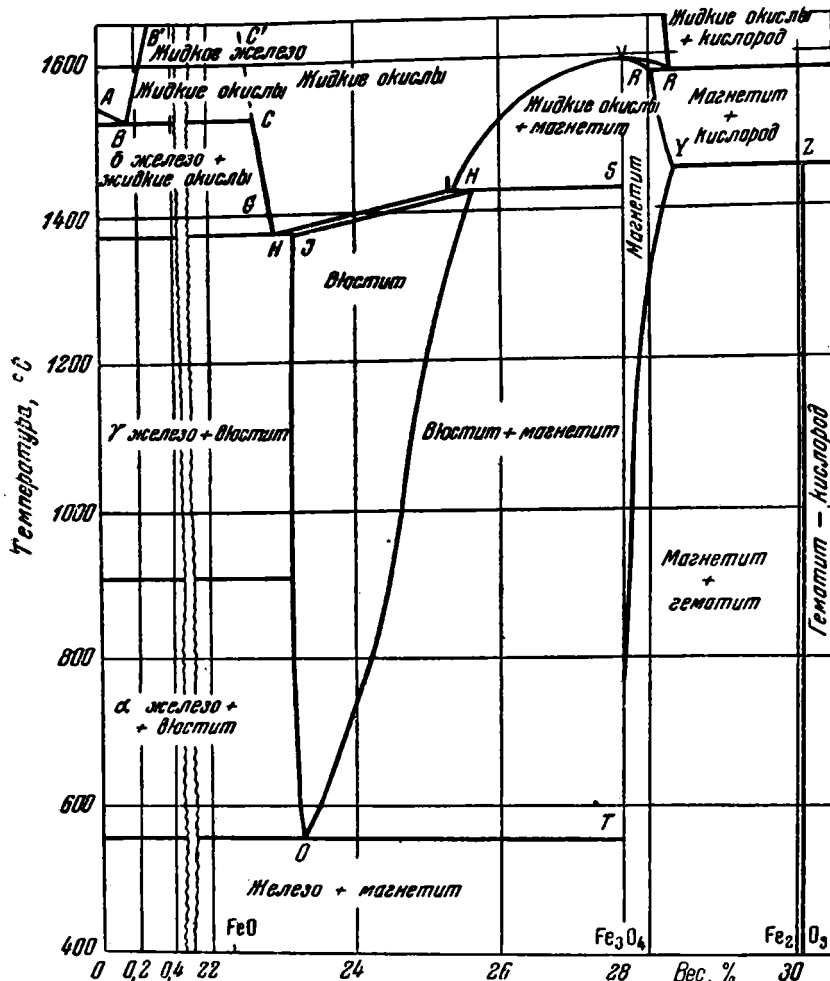
Оптические константы пироксенов в серии
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$

Состав шихты в мол. %		Стекло		Пироксен				
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$	N	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	Угол погасания cN_g	2V
100	—	1,604	1,694	1,671	1,664	0,030	38,5°	+59°
95	5	1,620	1,712	—	1,682	0,030	—	—
90	10	1,635	1,728	1,707	1,698	0,030	43	+63
85	15	1,652	1,749	1,728	1,718	0,031	48	+72
80	20	1,677	1,764	1,745	1,731	0,033	55	+84
75	25	1,697	1,779	—	1,745	0,034	—	—
70	30	1,715	1,796	1,782	1,758	0,038	64	-74
60	40	1,747	1,828	—	1,785	0,043	—	—
50	50	1,785	1,855	1,845	1,809	0,046	80	-80

Данные табл. 2 убеждают с полной очевидностью, что в полученной серии пироксенов оптические константы их варьируют весьма сильно и вполне закономерно. Тем не менее, эти данные еще недостаточны для построения диаграммы состав—свойства в зависимости от содержания в системе составляющих $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$, поскольку, как отмечалось, полученные сплавы не строго мономинеральны. Построение такой диаграммы в данном случае возможно лишь при условии, что реальные химические составы изученных пироксенов достаточно близки к составам тех шихт, из которых они получены. Это можно установить лишь путем специального химического анализа тщательно выделенных из сплава пироксенов.

Задача выделения пироксенов для анализа оказалась довольно сложной, так как благодаря наличию в них мелкой вкрапленности магнетитоподобного минерала и иногда тончайших вростков стекла механический отбор зерен пироксена не достигал цели. Поэтому был применен комбинированный способ очистки, заключающийся частью в физической (магнитная сепарация), частью в химической обработке сплава. Прежде всего, путем дробления и рассеивания на ситах, выделялась фракция достаточно мелкая, чтобы все включения сделать доступными воздействию химических реагентов. В то же время материал не должен был представлять собою комкующуюся пыль, так как перед химической обработкой он фракционировался на электромагните. Наиболее удобной оказалась фракция, оставшаяся на сите с 10 000 отверстий на 1 см^2 и прошедшая через сито с 7000 отверстий на 1 см^2 . После отделения магнитной составляющей проба обрабатывалась горячей HCl (1 : 3) в течение 2 часов. Этим достигалось разложение примесей стекла и волластонита. Затем раствор кислоты сливался и препарат обрабатывался (1 час) кипящим раствором 10% Na_2CO_3 для растворения образовавшегося геля кремнекислоты. После промывки и высушивания осадок зерен пироксена проверялся под микроскопом на полноту удаления примесей, а также измерялись его оптические константы. И то и другое для очищенных сплавов дало вполне удовлетворительные результаты, т. е. константы пироксена полностью совпали с определенными ранее, а примесей оказывалось ничтожно малое количество, не более 0,2—0,5%. Такой очистке были подвергнуты сплавы с 10, 20 и 50 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Результаты химических анализов этих проб, проведенных аналитиком В. Н. Малышевой, представлены в табл. 3 под № 3, 5 и 9 соответственно.

Интересным фактом прежде всего является то обстоятельство, что в составе пироксенов появились новые составляющие, отсутствовавшие в исходной шихте, — это Al_2O_3 и FeO . Появление первого вполне понятно — оно явилось следствием растворения корундизового тигля расплавом; что же касается FeO , то здесь дело обстоит, несомненно, сложнее. Система $Fe-O$ была изучена Даркеном и Гарри (Darken a. Gurry, 1945, 1946).



Фиг. 7. Диаграмма равновесия системы железо — кислород, по Даркену и Гарри (Darken a. Gurry, 1945).

По их данным (см. фиг. 7) упругость диссоциации гематита достигает атмосферного давления кислорода при $1392^{\circ}C$. Это значит, что при нагревании свободного гематита на воздухе только при этой температуре возможно появление магнитной окиси железа Fe_3O_4 . В опытах синтеза пироксена наивысшие температуры не превышали этого предела, и все же в сплавах появилась закись железа. Полностью ее нельзя отнести за счет магнетита, так как последний, как отмечалось, был удален из препарата, и во всяком случае загрязнение им анализированного пироксена ничтожно. Между тем, максимальное содержание FeO (1,69%), обнаруженное анализом, в переводе на магнетит составит 5,5%. Очевидно, что закись железа

Химический состав синтезированных пироксенов ¹

Окислы	Обр. № 3					Обр. № 5					Обр. № 9				
	90 мол. % CaMgSi ₂ O ₆ + + 10 мол. % CaFe ₂ SiO ₄					80 мол. % CaMgSi ₂ O ₆ + + 20 мол. % CaFe ₂ SiO ₄					50 мол. % CaMgSi ₂ O ₆ + + 50 мол. % CaFe ₂ SiO ₄				
	Состав шихты		Состав реального пироксена			Состав шихты		Состав реального пироксена			Состав шихты		Состав реального пироксена		
	Вес. %	Мол. %	Вес. %	Мол. числа	Мол. %	Вес. %	Мол. %	Вес. %	Мол. числа	Мол. %	Вес. %	Мол. %	Вес. %	Мол. числа	Мол. %
SiO ₂	51,25	48,60	49,88	0,828	47,81	47,34	47,33	44,80	0,746	45,66	36,56	42,76	38,55	0,641	43,75
Al ₂ O ₃	—	—	4,40	0,043	2,48	—	—	6,06	0,060	3,67	—	—	1,35	0,013	0,89
Fe ₂ O ₃	7,20	2,56	5,57	0,033	1,90	13,98	5,28	11,63	0,072	4,41	32,50	14,27	27,17	0,169	11,53
FeO	—	—	0,88	0,012	0,69	—	—	1,16	0,016	0,97	—	—	1,69	0,023	1,57
MgO	16,33	23,23	15,50	0,384	22,18	14,12	21,12	12,93	0,320	19,59	8,19	14,35	8,62	0,213	14,54
CaO	25,22	25,61	24,06	0,432	24,94	24,56	26,27	23,57	0,420	25,70	22,75	28,62	22,80	0,406	27,72
Сумма	100,00	100,00	100,29	—	100,00	100,00	100,00	100,15	—	100,00	100,00	100,00	100,18	—	100,00

¹ Молекулярные числа и молекулярные проценты вычислены после приведения анализов к 100%.

в пироксене находится не в форме механической примеси магнетита. Все это показывает, что в силикатном расплаве условия, в которых находится окись железа, существенно иные, чем в системе Fe—O. В данном случае несомненно, что упругость диссоциации Fe₂O₃, равная давлению кислорода в атмосфере, достигалась при значительно более низких температурах, чем 1392° С.

Возвращаясь к сопоставлению составов анализированных пироксенов и шихт, из которых они были получены, можно с полной очевидностью убедиться в том, что эти составы достаточно близки. Действительно, числа молекулярных процентов окислов (табл. 3) по мере увеличения содержания железа в шихте обнаруживают закономерное нарастание для Fe₂O₃ и CaO и уменьшение для SiO₂ и MgO, причем они очень близки к соответствующим числам состава шихты¹.

Для большей наглядности в табл. 4 дается пересчет анализов на диопсид, геденбергит и силикаты Чермака², а в табл. 5 — на атомные отношения на основе формулы Махачки.

Таблица 4

Состав пироксенов в компонентах RRSi₂O₆ и RR⁺SiO₆

Компоненты	Обр. № 3, мол. %	Обр. № 5, мол. %	Обр. № 9, мол. %
CaMgSi ₂ O ₆	80,5	66,7	50,2
CaFeSi ₂ O ₆	2,7	3,6	5,6
(Ca, Mg) Al ₂ SiO ₆	9,5	13,5	3,1
CaFe ₂ SiO ₆	7,3	16,2	41,1
Сумма	100,0	100,0	100,0

Поскольку данные анализов хорошо укладываются в рамки принятых в табл. 4 компонентов, есть все основания считать принятую схему расчета именно на эти компоненты правильной. Это подтверждают и данные табл. 5, показывающие некоторое преобладание катионов шестерной координации над таковыми восьмерной, что и предусмотрено при расчете введением в алюминиевый силикат Чермака наряду с кальцием также и магния.

Таким образом, в составе пироксенов, кроме взятых компонентов, появились и новые, причем хотя и в малых, но зато переменных количествах. Казалось бы, что при таком положении нет оснований для построения диаграммы состав—свойства, состав которой выражался бы в компонентах CaMgSi₂O₆—CaFe₂SiO₆, однако наблюдаемое в полученной серии образцов закономерное изменение оптических свойств допускает возможность такого построения. Эта возможность подтверждается сопоставлением данных химических анализов с влиянием примесей на оптические свойства пироксенов.

Специальное экспериментальное изучение влияния глинозема на оптические свойства диопсида, о котором подробно будет сказано ниже, показало, что это влияние очень мало в сравнении с влиянием железистой составляющей.

¹ Такое же явление имеет место во всех изученных и излагаемых ниже системах, в связи с чем расчеты на молекулярные проценты окислов в дальнейшем не приводятся.

² Al₂O₃ связан в силикат Чермака при допущении одинаковой возможности присутствия в нем CaO и MgO, так как специально для него CaO в шихте не предусматривалась.

Атомные отношения на основе формулы Махачки

Атомы	1,882					
	Обр. № 3	Обр. № 5	Обр. № 9		Обр. № 9	
Атомные числа в пересчете на 10						
O	6,000	6,000	5,997	5,997	5,999	5,999
Si	1,832	—	1,689	—	1,557	—
Al	0,168	2,000	0,272	2,000	0,063	2,000
Fe ³⁺	—	—	0,039	—	0,380	—
Al	0,022	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	0,146	1,044	0,288	1,049	0,443	1,015
Fe ²⁺	0,027		0,036		0,056	
Mg	0,849		0,725		0,516	
Ca	0,956	0,956	0,954	0,954	0,986	0,986
Сумма	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000

Если взять, например, светопреломление, то влияние глинозема выразится в увеличении показателей преломления приблизительно на 0,0011 на 1 вес. % Al_2O_3 , что составит для обр. № 3 и 5 (табл. 3), характеризующихся наибольшей примесью глинозема, 0,005 и 0,0067 соответственно. Для прочих констант изменения будут менее заметными. Воздействие закиси железа на оптические свойства диоксида в составе геденбергита будет гораздо более значительным, но все же меньшим, чем для соответствующего количества $CaFe_2SiO_6$. Это видно из сопоставления данных табл. 2 с диаграммой диоксид—геденбергит. FeO вызывает увеличение показателей преломления приблизительно на 0,0021, а Fe_2O_3 на 0,005 на 1 вес. %. Суммарное влияние закиси железа на показатели преломления рассматриваемых образцов выразится, следовательно, в их увеличении для обр. № 3 на 0,0018, а для обр. № 5 на 0,0024. Суммарное действие обеих примесей таким образом составит для обр. № 3—0,007, а для обр. № 5—0,009.

Если теперь исключить из рассмотрения эти примеси, приписав действие глиноземистой составляющей на оптические свойства пироксенов диоксиду, а геденбергитовой — $CaFe_2SiO_6$, т. е. перейти от реального к эффективному соотношению $CaMgSi_2O_6$ и $CaFe_2SiO_6$ в исследованных пироксенах, то это приведет к некоторому смещению фигуративной точки авгита по оси состава ($CaMgSi_2O_6$ — $CaFe_2SiO_6$). Однако, согласно данным табл. 2 и 4, это смещение будет весьма незначительным.

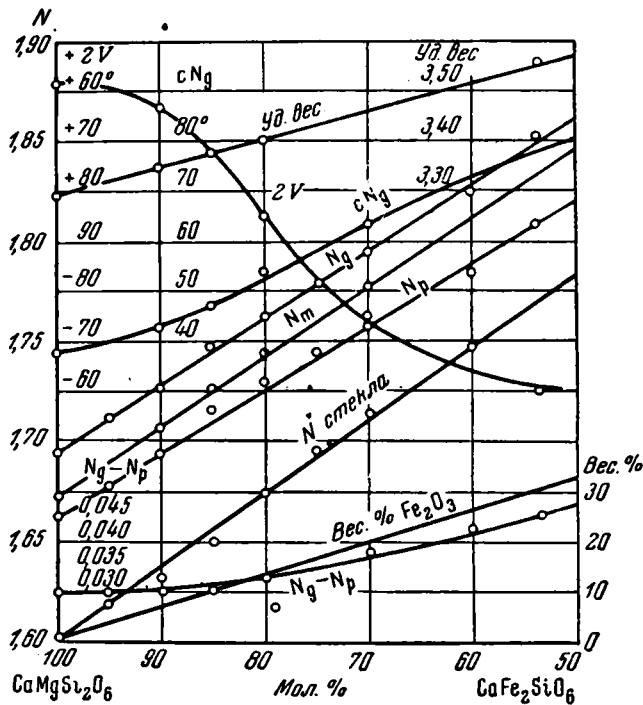
В итоге получается, что в данном конкретном случае синтезированные авгиты в смысле оптической характеристики весьма мало отличаются от авгитов, которые точно соответствовали бы составу взятых шихт. Следовательно, для построения диаграммы состав—свойства в качестве компонентов системы можно принять $CaMgSi_2O_6$ и $CaFe_2SiO_6$, без риска существенно исказить диаграмму, как это сделано в табл. 6.

Полученные составы взяты за опорные при составлении диаграммы (фиг. 8). Оптические константы остальных пироксенов синтезированной серии разместились почти строго по линиям, намеченным опорными точками, подтверждая тем самым достоверность составленной диаграммы.

Состав пироксенов после исключения
(Ca, Mg)Al₂SiO₆ и CaFe₂SiO₆

Компоненты	Обр. № 3, мол. %	Обр. № 5, мол. %	Обр. № 9, мол. %
CaMgSi ₂ O ₆	90,0	80,2	53,3
CaFe ₂ SiO ₆	10,0	19,8	46,7

Кроме оптических свойств на диаграмме нанесена также линия изменения удельных весов. Ее, конечно, нужно рассматривать только как приближающуюся в известной мере к истинной зависимости удельных весов от состава, помня, что реальный состав пироксенов содержит



Фиг. 8. Диаграмма состав—свойства для изоморфного ряда CaMgSi₂O₆ — CaFe₂SiO₆.

некоторую примесь (Ca, Mg)Al₂SiO₆ и CaFe₂SiO₆. Удельные веса определены методом пикнометра, гидростатическим взвешиванием при 20° С, для образцов с 10, 20 и 50 мол.% CaFe₂SiO₆. Они оказались равны соответственно: 3,348; 3,392; 3,569 г/см³.

Как видно из диаграммы фиг. 8 и табл. 2, изменение оптических свойств пироксенов с изменением их состава происходит непрерывно. Для показателей преломления N_г и N_р получаются несколько расходящиеся прямые: от 1,694 (диопсид) до 1,855 (50 мол.% CaFe₂SiO₆) для N_г и, соответственно, от 1,664 до 1,809 для N_р. В согласии с этим идет вверх и кривая

двупреломления. Линия показателей преломления стекла располагается ниже таковых для минерала, но она аналогична им в отношении наклона. По мере увеличения содержания железа угол оптических осей увеличивается от $2V = +59^\circ$ (диопсид) до $2V = 90^\circ$, а затем становится отрицательным и уменьшается до $2V = -60^\circ$ (50 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$). Вследствие такого изменения угла оптических осей линия показателей преломления N_m располагается по отношению к линиям N_g и N_p так, что обуславливает сближение значений N_p и N_m у диопсидовой стороны диаграммы и N_g и N_m у стороны $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Равным образом сильно возрастает величина cN_g , от $38,5$ (диопсид) до 80° у крайней железистой разности, что делает эту последнюю почти прямо угасающей.

Все эти данные показывают, что роль окисного железа в изменении оптических свойств авгитов чрезвычайно велика. Это значит, что при оценке составов этих минералов она должна обязательно учитываться, даже при малых содержаниях Fe_2O_3 , а не игнорироваться, как то нередко делалось ранее.

Растворение $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$ в диопсиде может быть, вероятно, несколько большим, чем отображено на диаграмме, но экспериментальные затруднения при получении чистых разновидностей авгитов, весьма богатых железом, не позволили расширить пределы диаграммы, заставив ограничиться достигнутым. Известно, что из расплава можно получить моноклинный пироксен с содержанием полуторных окислов до 73% в пересчете на силикат Чермака, причем главной составляющей будет окисное железо (Морозевич, 1897). Интересный пример весьма богатого окисным железом бесщелочного авгита, образовавшегося в условиях заводской практики, приводят Д. С. Белянкин и Б. В. Иванов (1944). Они наблюдали новообразование такого авгита в шамоте, отслужившем свой срок в кладке известьобжигательной печи. Приведенный авторами химический состав авгита, после пересчета его на соответствующие компоненты, дает:

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	53,0 мол. %
$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	17,0 »
$\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$	30,0 »

Этот состав весьма близок к составу конечного члена приведенной выше диаграммы (фиг. 8), и, что весьма важно, между ними наблюдается поразительная близость в отношении оптических свойств: авгит из шамота имеет $N_g = 1,862$, $N_p = 1,807$ и исключительно малый угол угасания (cN_g не определяется), а конечный член нашей системы (50 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$) характеризуется $N_g = 1,855$, $N_p = 1,807$ и также малым углом угасания ($cN_g = 80^\circ$). Совпадение, следовательно, получается весьма показательное. Столь богатые железом авгиты, однако, как в технике, так и в природе, встречаются сравнительно редко. Большинство природных авгитов и их технических аналогов по содержанию окиси железа вполне укладываются в рамки приведенной диаграммы.

Интересной особенностью железистоокисных авгитов, как отмечалось выше, является их окраска. Она настолько интенсивна и специфична, что, несомненно, может служить диагностическим признаком, позволяющим обнаружить присутствие окиси железа в минерале даже при ее малом содержании, порядка 1—2%. Такая роль окиси железа отмечалась и ранее, но в отношении других минералов. Так, Н. Л. Дилакторский (1940), проводивший синтез магнезиально-хромовых и магнезиально-железистых шпинелей, указывает, что достаточно добавить к магнохромитовой шпинели один процент окиси железа, чтобы ее цвет из зеленого изменился на краснорубый. В рассматриваемом ряду пироксенов, при отсутствии иных красящих примесей, окись железа обуславливает появление желтой окраски,



Фиг. 9. Сплав: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 20 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Увел. 46, без анализатора. Цветная фотография.



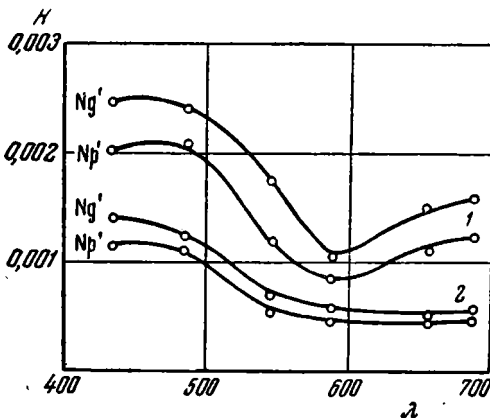
Фиг. 10. Сплав: 50 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 50 мол. % $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Увел. 46, без анализатора. Цветная фотография.

Светопроницаемость (D) и коэффициент светопоглощения (K) железосиликатных пироксенов¹

λ (μ)	Состав образца в мол. %							
	CaMgSi ₂ O ₆ -80 CaFe ₂ SiO ₆ -20				CaMgSi ₂ O ₆ -50 CaFe ₂ SiO ₆ -50			
	$D(N_g)$	$D(N_p)$	$K(N_g)$	$K(N_p)$	$D(N_g)$	$D(N_p)$	$K(N_g)$	$K(N_p)$
434	0,293	0,366	0,00142	0,00116	0,115	0,174	0,00249	0,00202
486	0,380	0,409	0,00125	0,00116	0,150	0,190	0,00244	0,00214
546	0,616	0,697	0,00070	0,00052	0,301	0,443	0,00177	0,00118
589	0,697	0,735	0,00057	0,00048	0,466	0,577	0,00105	0,00086
656	0,757	0,783	0,00048	0,00043	0,424	0,524	0,00149	0,00112
690	0,747	0,761	0,00053	0,00050	0,424	0,517	0,00157	0,00122

¹ Толщина шлифа всех образцов составляла 0,03 мм.

образцов линии коэффициента светопоглощения для N_g и N_p располагаются в общем параллельно. Это показывает, что и схема плеохроизма в них сводится главным образом к одинаковому различию в интенсивности поглощения для различных участков спектра, что при максимальной проницаемости минерала для желтых лучей дает в конечном счете усиление или ослабление этого основного цвета в зависимости от направления. Что касается



Фиг. 11. Кривые светопоглощения железосиликатных пироксенов.

1 — 50 мол. % CaMgSi₂O₆ + 50 мол. % CaFe₂SiO₆;
2 — 80 мол. % CaMgSi₂O₆ + 20 мол. % CaFe₂SiO₆.

величины светопоглощения, то она для образца с 50% CaFe₂SiO₆ по крайней мере в два раза больше, чем для образца с 20% CaFe₂SiO₆. С увеличением содержания CaFe₂SiO₆ в образце увеличивается также различие светопоглощения по направлению N_g и N_p .

Подводя итоги приведенным выше материалам экспериментального изучения условий растворимости Fe₂O₃ в диопсиде и связанных с этим изменений оптических свойств в полученном ряду железосиликатных пироксенов, можно с достаточным правом считать установленным следующее.

1. Путем кристаллизации сухих расплавов, отвечающих по составу диопсиду (CaMgSi₂O₆) с переменным содержанием в них окиси железа в виде компонента CaFe₂SiO₆ до 50 мол. % последнего включительно, получают в основном гомогенные кристаллы моноклинного авгита, окрашенные в желто-коричневые тона различной интенсивности.

2. Химический состав этих авгитов по мере обогащения исходных сплавов железом обнаруживает закономерное увеличение окиси железа и окиси кальция (мол. %) наряду с уменьшением кремнезема и окиси магния. Рас-

считанный на атомные отношения, он хорошо укладывается в суммарную формулу авгитов (XYZ_2O_6) и, следовательно, может быть представлен в виде суммы $nCaMgSi_2O_6 + mRR_2^{3+}SiO_6$ (силикат Чермака).

3. Оптические свойства синтезированных авгитов по мере увеличения в них $CaFe_2SiO_6$ непрерывно изменяются, причем для показателей преломления это изменение выражается прямой от $N_g = 1,694$ и $N_p = 1,664$ (диопсид) до $N_g = 1,855$ и $N_p = 1,807$ (50 мол. % $CaFe_2SiO_6$), а для угла оптических осей — кривой, причем $2V$ меняется от $+59$ до -60° .

4. Интенсивность окраски и различие в светопоглощении по разным кристаллографическим направлениям возрастают по мере увеличения содержания составляющей $CaFe_2SiO_6$.

Все это вместе взятое с несомненностью свидетельствует, что в ряду компонентов $CaMgSi_2O_6$ и $CaFe_2SiO_6$ существуют изоморфные отношения, которые дают возможность образования непрерывного ряда смешанных кристаллов, начиная от диопсида, вплоть до 50 мол. % содержания в нем $CaFe_2SiO_6$. Есть все основания предположить, что растворимость в данной системе не ограничивается указанными пределами, а распространяется и дальше в сторону $CaFe_2SiO_6$.

2. Глиноземистые авгиты

Эти разновидности авгитов, как известно, широко распространены среди природных пироксенов и являются существенно важными породообразующими минералами многих магматических горных пород. Не менее важное значение они имеют и в отдельных типах технических каменных продуктов (некоторые шлаки, каменное литье и др.). Для них, так же как и для железоокисных их аналогов, до последнего времени не было, за некоторыми исключениями (А. И. Цветков, 1945), данных о зависимости оптических свойств от содержания Al_2O_3 , между тем как необходимость установления такой зависимости совершенно очевидна. Установить эту последнюю на основании изучения состава и свойств природных образований затруднительно, так как природные авгиты, наряду с глиноземом, содержат, как правило, в переменных количествах и другие, загрязняющие примеси. Таким образом, возникает необходимость решать данную задачу экспериментально.

При исследовании вопроса об условиях образования и оптических свойствах глиноземистых авгитов в качестве компонентов системы были выбраны $CaMgSi_2O_6$ и $CaAl_2SiO_6$. Путем плавления и последующей кристаллизации соответствующих шихт был осуществлен синтез ряда авгитов, содержащих переменные количества указанных компонентов. При этом, как и ранее, было уделено специальное внимание чистоте исходных препаратов и гомогенизации смесей при плавлении. Некоторым отличием от предыдущего явились: увеличение массыготавливаемых сплавов до 20—25 г и значительно более длительный, в особенности для образцов, богатых глиноземом, период кристаллизации. Последний в отдельных случаях составлял 24—30 часов, причем температура за это время постепенно снижалась всего лишь на $200—250^\circ$ — от начала затвердевания примерно до $1100^\circ C$, когда сплав становился твердым.

Такое длительное охлаждение, кажущееся на первый взгляд, если основываться только на высокой кристаллизационной способности диопсида, излишним, было тем не менее совершенно необходимым по той причине, что значительные присадки к диоксиду Al_2O_3 , обуславливая резкое увеличение вязкости расплава, замедляли кристаллизацию и при сравнительно быстром охлаждении приводили к образованию скелетных форм интересующего нас минерала, густо пронизанных вростками стекла, непригодных

по этой причине ни для оптического исследования, ни тем более для химического анализа. В результате же примененной методики удавалось получать хорошо гомогенизированные кристаллы.

Химические составы исходных смесей из SiO_2 , CaO , MgO и Al_2O_3 приведены в табл. 8.

Таблица 8

Составы исходных смесей для синтеза глиноземистых авгитов

Мол. %		Вес. %			
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
100	—	55,48	—	25,89	18,63
90	10	52,67	4,71	25,87	16,75
80	20	49,86	9,71	25,85	14,88
70	30	47,05	14,11	25,83	13,01
60	40	44,25	18,80	25,81	11,14
50	50	41,45	23,49	25,79	9,27

На основе этих смесей получены хорошо закристаллизованные сплавы, которые и явились объектом дальнейшей работы. Плавление и кристаллизация проводились в корундизовых тиглях ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 98\%$); взятие пробы стекла по предыдущему — на платиновой проволоке с закалкой в воздухе.

При микроскопическом изучении сплавов оказалось, что они не мономинеральны, а более сложны. Сплавы с 10, 20 и 30 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ состояли из моноклинного пироксена и весьма небольшого количества стекла (в интерстициях), причем количество последнего увеличивалось по мере обогащения сплава глиноземом. Однако содержание стекловатой фазы не достигало больших значений (не более 10% в разности с 30 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, наиболее богатой стеклом). В сплаве с 40 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ преобладающей фазой попрежнему был пироксен, но здесь появилась уже и иная кристаллическая составляющая — анортит, примерно в количестве 10—15%, и, как в предыдущих образцах, стекло в виде тонких вростков в пироксене и между зернами. Наконец, последний в изученном ряду 50% сплав заключал в себе сложный агрегат из анортита, мелилита, шпинели и стекла, в котором располагались лишь единичные, крупные, хорошо гомогенизированные кристаллы пироксена или их группы общим количеством не более 5—10%.

Во всех сплавах кристаллы пироксена хорошо индивидуализированы, скелетные формы, переполненные вростками стекла, отсутствуют, все они вполне пригодны как для проведения необходимых оптических исследований, так и в качестве материала для химических анализов. Наблюдаемый минеральный состав сплавов можно с полным основанием считать результатом равновесной кристаллизации, поскольку все смеси переплавились трижды с промежуточным дроблением и растиранием образцов и кристаллизовались медленно. В этой связи интересно отметить, что, например, сплав с 30 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ после первого плавления и сравнительно быстрой кристаллизации оказался состоящим более чем на 50% из хорошо образованных кристаллов мелилита (остальное пироксен и стекло), тогда как конечный, трижды переплавленный сплав состоял по крайней мере на 90% из хорошо гомогенизированного пироксена, а мелилита в нем уже не было. Таким образом, оказывается, что данная система на всем выбранном участке составов ведет себя не как бинарная из компо-



Фиг. 12. Сплав: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
20 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Увел. 46, без
анализатора.



Фиг. 13. Сплав: 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
30 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Увел. 46, без
анализатора.



Фиг. 14. Сплав: 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
40 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Пироксен и анортит.
Увел. 46, без анализатора.



Фиг. 15. Сплав: 50 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
50 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Пироксен, анортит,
мелилит, шпинель, стекло. Увел. 46,
без анализатора.

нентов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, а как четверная из $\text{SiO}_2\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3$. Характер кристаллизации сплавов представлен на фиг. 12—15.

Микроскопическое исследование сплавов в прозрачных шлифах показало, что пироксен совершенно бесцветен во всех случаях и характеризуется свойственной этим минералам хорошо развитой призматической спайностью. Зерна его крупные и чистые, вполне удовлетворяют требованиям измерений на столике Федорова. Константы минералов, сопутствующих пироксену (образцы с 40 и 50 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$), оказались следующими:

$$\text{Анортит } N_g = 1,588 \pm 0,002; \quad N_p = 1,576 \pm 0,002$$

$$\text{Мелилит } N_e = 1,644 \pm 0,002; \quad N_o = 1,639 \pm 0,002$$

$$\text{Шпинель } N = 1,719 \pm 0,002$$

На основании этого для мелилита должен быть принят, согласно диаграмме Фергюсона и Баддингтона (Ferguson a. Buddington, 1920), состав из 80 вес. % $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ и 20 вес. % $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, а для шпинели по Винчелу — $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Анортит естественно чистый.

Что касается оптических констант пироксена, то последние определены в натриевом свете, причем показатели преломления получены по иммерсионному методу с контролем светопреломления жидкостей на рефрактометре, а угол оптических осей ($2V$) и величина угла угасания (cN_q) на столике Федорова как среднее из многократных определений различных зерен для каждого сплава.

Результаты с дополнительными данными о светопреломлении исходного стекла приводятся в табл. 9.

Таблица 9

Оптические константы пироксенов из ряда полученных сплавов

Состав сплава	$N_{\text{стекло}}$	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	cN_g	$+2V$
Диопсид чистый	1,602	1,694	—	1,664	0,030	38,5°	59°
90 мол. % диопсид + + 10 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	1,604	1,699	—	1,669	0,030	38,0	60
80 мол. % диопсид + + 20 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	1,605	1,704	1,681	1,674	0,030	37,0	61
70 мол. % диопсид + + 30 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	1,606	1,709	—	1,679	0,030	36,0	62
60 мол. % диопсид + + 40 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	1,607	1,714	1,692	1,684	0,030	35,0	62
50 мол. % диопсид + + 50 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	1,607	1,714	—	1,684	0,030	35,0	62

Приведенные в табл. 9 данные показывают, что в исследованной системе оптические константы пироксенов изменяются вполне закономерно, указывая на закономерные же изменения в их химическом составе. Однако каков характер этих последних — судить трудно, поскольку сплавы не мономинеральны. Чтобы установить химический состав пироксенов и получить тем самым возможность построения диаграммы состав—свойства, этот минерал был выделен из образцов с 20, 30, 40 и 50 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ и подвергнут химическому анализу. Процедура выделения заключалась в следующем.

Сплавы измельчались и фракционировались по величине зерна. Фракция, собранная на сите с 10 000 отверстий на 1 см² после сита с 7000

отверстий на 1 см², обрабатывалась горячей соляной кислотой (1 : 3) в течение 1,5—2 часов. Осадок декантировался, а затем для удаления выпавшей кремнекислоты обрабатывался 10% раствором Na₂CO₃ при кипячении. Обработка содой продолжалась до тех пор, пока не исчезали на зернах пироксена пленки SiO₂, что устанавливалось с помощью микроскопа на отдельных пробах. Далее препарат промывался, высушивался и тщательно проверялся микроскопически как в отношении констант пироксена, так и на содержание загрязняющих последний примесей. Константы пироксена при таком способе очистки не изменялись и, с другой стороны, сплавы полностью освобождались от стекла, а также мелилита и анортита в тех случаях, когда последние присутствовали. Однако они оказывались загрязненными, хотя и в слабой степени, корундом (за счет механического попадания последнего из стенок тигля при выбивании сплава), а в крайнем сплаве (50 мол. % CaAl₂SiO₆) присутствовала также шпинель. Благодаря резкому отличию оптических свойств этих примесей от пироксена, количество их нетрудно было учесть путем подсчета в иммерсионных препаратах. Вследствие определенности состава примесей это давало возможность непосредственно определить химический состав пироксенов: из результатов химического анализа приготовленных препаратов было вычтено процентное содержание окислов, соответствующее найденному количеству примесей.

В результате очистки было получено для первых трех сплавов количество продукта, вполне достаточное для химических анализов, даже и повторных, что же касается последнего (50 мол. % CaAl₂SiO₆), то в силу отмеченного выше незначительного содержания в нем пироксена (5—10%) материала для анализа было собрано очень мало — всего 0,1 г. Поэтому данному анализу по необходимости следует придавать лишь ориентировочное значение.

Результаты определения содержания примесей приведены в табл. 10.

Таблица 10

Объемное и весовое содержание корунда и шпинели, загрязняющих пироксен

Проценты	Примеси	Состав сплава			
		20 мол. % CaAl ₂ SiO ₆	30 мол. % CaAl ₂ SiO ₆	40 мол. % CaAl ₂ SiO ₆	50 мол. % CaAl ₂ SiO ₆
Объемные	Корунд	1,3	1,2	Следы	2,3
»	Шпинель	Нет	Нет	Нет	10,0
Весовые	Корунд	1,57	1,44	Следы	2,75
»	Al ₂ O ₃				
»	Шпинель	Нет	Нет	Нет	10,76
	MgO } Al ₂ O ₃ }	»	»	»	3,05 7,71

Для перевода объемных процентов, полученных непосредственным подсчетом под микроскопом, в весовые приняты удельные веса: для корунда — 4, шпинели — 3,6 и пироксена — 3,3.

Результаты химического анализа препаратов, полученные аналитиком В. А. Молевой, приводятся в табл. 11.

Если теперь из приведенных в табл. 11 данных исключить процентное содержание окислов, обусловленное примесями (табл. 10), и пересчитать остаток на 100%, мы получим числа, иллюстрирующие уже состав собственно пироксенов (табл. 12).

Результаты химического анализа препаратов

Окислы	20 мол. % CaAl ₂ SiO ₆			30 мол. % CaAl ₂ SiO ₆			40 мол. % CaAl ₂ SiO ₆	50 мол. % CaAl ₂ SiO ₆
	I	II	Средн.	I	II	Средн.		
SiO ₂	48,76	48,88	48,82	46,00	46,11	46,05	44,28	37,55
Al ₂ O ₃	10,44	10,48	10,46	16,00	15,88	15,94	18,70	26,62
CaO	24,90	24,76	24,83	24,90	25,16	24,03	24,56	22,00
MgO	16,00	16,04	16,02	13,30	13,20	13,25	12,62	13,75
Сумма	100,10	100,16	100,13	100,20	100,35	100,27	100,16	99,92

Таблица 12

Химический состав синтезированных пироксенов, приведенный к 100%, после поправки на корунд и шпинель

Окислы	Пироксен из сплавов							
	с 20 мол. % CaAl ₂ SiO ₆		с 30 мол. % CaAl ₂ SiO ₆		с 40 мол. % CaAl ₂ SiO ₆		с 50 мол. % CaAl ₂ SiO ₆	
	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа
SiO ₂	49,53	0,825	46,59	0,777	44,20	0,737	43,24	0,721
Al ₂ O ₃	9,02	0,089	14,67	0,143	18,68	0,183	19,10	0,187
CaO	25,20	0,450	25,33	0,452	24,52	0,437	25,34	0,452
MgO	16,25	0,403	13,41	0,333	12,60	0,312	12,32	0,305
Сумма	100,00	—	100,00	—	100,00	—	100,00	—

Полученные данные прежде всего убеждают в том, что синтезированные пироксены действительно являются глиноземистыми авгитами. Далее обращает на себя внимание постоянство содержания окиси кальция, тогда как для других окислов наблюдаются закономерные изменения их количеств: для Al₂O₃ увеличение, а для SiO₂ и MgO уменьшение по мере роста в исходном сплаве содержания CaAl₂SiO₆. Все это служит бесспорным доказательством того, что полученные авгиты являются изоморфной смесью именно CaMgSi₂O₆ и CaAl₂SiO₆, а не диопсида и Al₂O₃. Только при этом условии становится обязательным соблюдение постоянства содержания CaO: молекулярные веса смешивающихся компонентов почти равны (диопсид — 216; CaAl₂SiO₆ — 218), а окись кальция и в тот и в другой входит в одинаковых количествах. Наконец, из таблицы видно, что составы пироксенов с 40 и 50 мол. % CaAl₂SiO₆ весьма близки. Показательно также и то, что оба эти авгита тождественны по оптическим константам (табл. 9). Естественно допустить, что в данных образцах достигнут предел растворимости в диопсиде CaAl₂SiO₆ и что, следовательно, граница этой растворимости достигает 40 мол. % содержания данного компонента или лишь немногим больше того. Учитывая, однако, несовершенство условий последнего анализа (навеска 0,1 г), естественно эту границу более не уточнять.

Содержание компонентов в авгитах (мол. числа)

Оксиды	Авгит из сплава с 20 мол. % CaAl ₂ SiO ₆ (1)				Авгит из сплава с 30 мол. % CaAl ₂ SiO ₆ (2)				Авгит из сплава с 40 мол. % CaAl ₂ SiO ₆ (3)			
	CaAl ₂ SiO ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание	CaAl ₂ SiO ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание	CaAl ₂ SiO ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание
SiO ₂	0,089	0,722	0,014	—	0,143	0,618	0,016	—	0,183	0,508	0,046	—
Al ₂ O ₃	0,089	—	—	—	0,143	—	—	—	0,183	—	—	—
CaO	0,089	0,361	—	—	0,143	0,309	—	—	0,183	0,254	—	—
MgO	—	0,361	0,014	Избыт. 0,028 = = 1,12%	—	0,309	0,016	Избыт. 0,008 = = 0,32%	—	0,254	0,046	Избыт. 0,012 = = 0,48%

Отсюда вычисляется состав авгитов в мол. %:

Компоненты	Авгит из сплава		
	(1)	(2)	(3)
CaAl ₂ SiO ₆	19,5	31,1	39,8
CaMgSi ₂ O ₆	79,0	67,2	55,2
Mg ₂ Si ₂ O ₆	1,5	1,7	5,0
Сумма	100,0	100,0	100,0

Интересно в этой связи отметить, что среди аналитических материалов по глиноземсодержащим пироксенам, приводимых в справочниках (Э. А. Струве, 1940; Doelter, 1914; Hintze, 1915), нет данных, противоречащих приведенным экспериментальным результатам, хотя и имеются случаи анализов пироксенов с содержанием Al_2O_3 , большим чем 19%. Во всех таких случаях, однако, в составе пироксена наблюдается и значительный процент щелочных металлов, а это значит, что глинозем наряду с образованием компонента $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, растворение которого обуславливает попадание половины атомов алюминия в четверную координацию, может образовать и компонент $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, весь алюминий которого будет в шестерной координации. Как известно, компонент такого типа может растворяться в диопсиде неограниченно, что видно на примере систем диопсид — жадеит и диопсид — эгирин. Этим и объясняется стимулирующее влияние щелочных металлов на растворимость глинозема в пироксенах и, наоборот, меньшее значение растворения глинозема в бесщелочных разностях. Весьма наглядно эту роль щелочных металлов отметил и подчеркнул Ю. А. Билибин (1946) при изучении эволюции процесса кристаллизации щелочных магм.

В табл. 13 данные анализов перечислены на молекулярные проценты компонентов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ и (учитывая некоторый избыток MgO) также на $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$; в табл. 14 даны атомные отношения на основе суммарной формулы моноклинных авгитов XYZ_2O_6 .

Из диаграммы оптических свойств для системы диопсид—клиноэнстатит можно установить, что диопсиды, содержащие в твердом растворе до 5% клиноэнстатита (как в одном из наших случаев), практически не обнаруживают изменения своих оптических констант. Это значит, что в серии синтезированных пироксенов изменение их оптических свойств целиком должно быть отнесено за счет изоморфной примеси $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. Таким образом, имеются основания для построения диаграммы состав—свойства, состав которой выражен в компонентах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

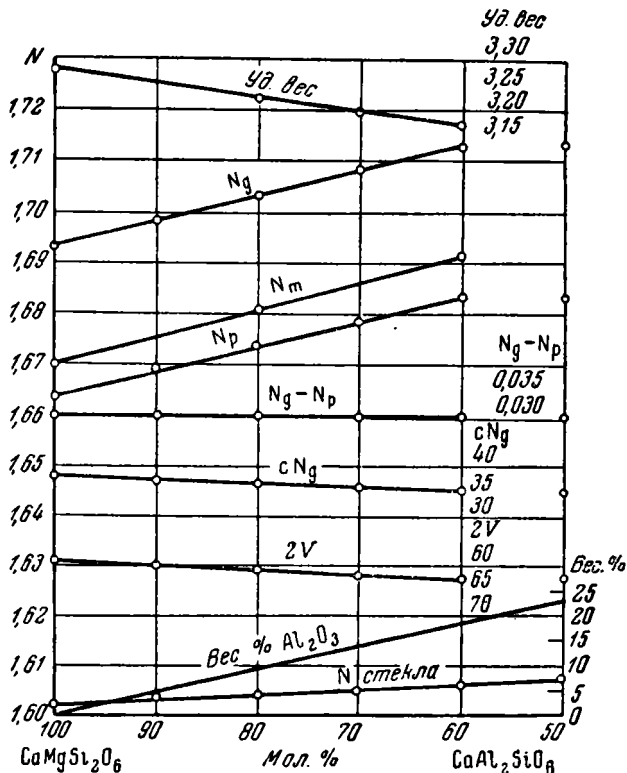
Такая сводная диаграмма представлена на фиг. 16.

Приведенная на диаграмме линия зависимости удельного веса от состава построена на основании непосредственного определения удельных весов очищенных от примесей авгитов, тех же, что служили и для химического анализа. Наличие в них небольшого количества корунда (максимальное содержание 1,57 вес.%) дает изменение удельного веса пироксена не больше, чем на 0,01 г/см³; поэтому полученные цифры характеризуют эту константу авгита с точностью, не превышающей единицу второго знака после запятой. Определение проведено с помощью пикнометра гидростатическим взвешиванием при 19° С, причем для образцов с 20, 30 и 40 мол.% $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ получены соответственно значения 3,23; 3,20 и 3,17 г/см³. Полученные числа весьма близки к удельным весам соответствующих образований, приводимым в справочниках. Так, у Ларсена и Бермана (1937) мы находим авгит, состав которого в атомных отношениях может быть выражен как $\text{O} = 6$; $(\text{Si}, \text{Al}^{3+}) = 2$; $(\text{Al}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) = 1,125$; $\text{Ca} = 0,875$, т. е. довольно близок нашему авгиту (из сплава с 20 мол.% $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$), причем его удельный вес равен 3,20.

Оценивая в целом зависимость оптических свойств от состава в серии синтезированных авгитов (фиг. 16), приходится признать, что изменение оптических свойств проявляется весьма незначительно. На практике это должно повести к некоторым затруднениям при оценке количеств Al_2O_3 в пироксенах по их оптическим свойствам, или даже к полной невозможности сделать это в случае присутствия других полуторных окислов, в особенности Fe_2O_3 . Но, с другой стороны, поскольку влияние Al_2O_3 на оптические свойства авгитов теперь окончательно выяснено, это обстоятельство может служить для петрографа ценным средством, позволяющим в присутствии

не чересчур значительных примесей глинозема определять количественное содержание в авгитах других полумоторных окислов, в частности Fe_2O_3 , влияние которого на оптические свойства в несколько раз больше (А. И. Цветков, 1943).

Интересно отметить, что аналогичные в общем изменения оптических констант получаются также и в группе амфиболов при растворении в них Al_2O_3 . Д. П. Григорьев (1939), синтезировавший ряд фтортремолитов с переменным содержанием в них глинозема, установил, что угол угасания их



Фиг. 16. Диаграмма состав—свойства для изоморфного ряда $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

(cN_g) уменьшается от $23^\circ,5$ (фтортремолит с 1% Al_2O_3) до $20^\circ,5$ (фтортремолит с 9,1% Al_2O_3), а двупреломление ($N_g - N_p$) в сущности не изменяется или во всяком случае изменяется очень слабо — от 0,022 до 0,021 соответственно. Что касается численных значений показателей преломления, то здесь, наоборот, наблюдается не увеличение, а довольно заметное уменьшение их (N_g уменьшается от 1,606 до 1,594 и N_p — от 1,584 до 1,573), но это необходимо связывать с переменным содержанием фтора.

Для выяснения характера изменений оптических констант, в зависимости от длины волны применяемого света, для данного ряда авгитов было предпринято также изучение дисперсии показателей преломления и дисперсии двупреломления. Измерения проведены с помощью монохроматора при выделении участков спектра шириной в 10 м μ . Для одного образца они сделаны в отмытом шлифе, в разрезе, строго соответствующем $N_g - N_p$, путем нахождения точек пересечения дисперсионных кривых минерала и соответствующих жидкостей, для остальных же в иммерсионных

Атомные отношения на основе структурной формулы авгитов XYZ_2O_6

Атомы	Из сплава с 20 мол. % $CaAl_2SiO_6$		Из сплава с 30 мол. % $CaAl_2SiO_6$		Из сплава с 40 мол. % $CaAl_2SiO_6$	
	Атомные числа в пересчете на 10					
0	5,988	5,988	5,997	5,997	5,995	5,995
Si	1,784		1,684		1,594	
Al	0,216	2,000	0,316	2,000	0,406	2,000
Al	0,169		0,303		0,385	
Mg	0,870	1,039	0,721	1,024	0,675	1,060
Ca	0,973	0,973	0,979	0,979	0,945	0,945
Сумма	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000

препаратах подбором жидкостей, соответствующих максимальным значениям N'_g и минимальным значениям N'_p при различных длинах волн, с последующим определением на рефрактометре показателей преломления этих жидкостей для тех же длин волн.

Результаты измерений приведены в табл. 15, в которую, кроме того, для сравнения включены данные Е. А. Вульфinga (1891), характеризующие дисперсию безглиноземистого диопсида (содержит 2,7% FeO).

Таблица 15

Дисперсия показателей преломления синтезированных авгитов и природного диопсида

λ (μ)	Содержание $CaAl_2SiO_6$ в образце						Диопсид из Nordmarken по Е. А. Вульфingu		
	20 мол. %		30 мол. %		40 мол. %		N_g	N_m	N_p
	N_g	N_p	N_g	N_p	N_g	N_p			
488	—	—	—	—	—	1,695	—	—	—
500	—	1,682	—	—	—	—	—	—	—
505	—	—	1,7165	—	—	—	—	—	—
510	—	—	—	—	1,722	—	—	—	—
523	1,7085	—	—	1,6840	—	1,6890	—	—	—
535	—	—	—	—	—	—	1,7045	1,6818	1,6749
650	—	—	—	—	1,7175	—	—	—	—
588	1,7040	1,674	1,7090	1,6790	1,7140	1,6840	1,7000	1,6780	1,6710
630	—	—	—	1,6760	—	—	—	—	—
650	—	—	1,7075	—	—	—	—	—	—
660	—	—	—	—	1,7125	—	—	—	—
671	—	—	—	—	—	—	1,6962	1,6744	1,6675
680	1,7015	1,6705	—	1,6745	—	—	—	—	—

Дисперсия двупреломления, вычисленная из данных табл. 15, приведена в табл. 16.

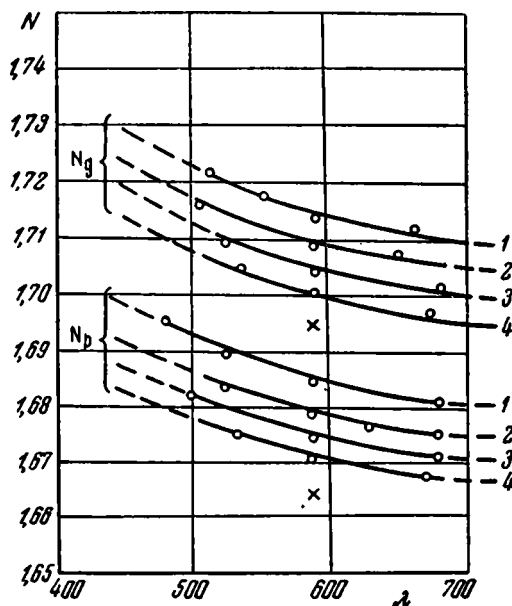
Таблица 16

Дисперсия двупреломления синтезированных авгитов и природного диопсида

λ (μ)	Содержание $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ в образце			Диопсид из Nordmarken по Е. А. Вульфингу
	20 мол. %	30 мол. %	40 мол. %	
450	0,032	0,032	0,031	0,032
500	0,030	0,030	0,030	0,030
550	0,030	0,030	0,030	0,029
600	0,030	0,030	0,029	0,029
650	0,029	0,030	0,029	0,029
700	0,029	0,029	0,029	0,028

Г Те же данные с добавлением констант светопреломления (для натриевого света) чистого диопсида приводятся на фиг. 17.

Таким образом, материалы табл. 15 и 16 и фиг. 17 показывают, что светопреломление в данной серии авгитов зависит от длины волны так же, как и светопреломление чистого диопсида. Дисперсионные кривые сохраняют полную параллельность, обуславливая отсутствие заметной дисперсии двупреломления, и не дают возможности повысить точность определения содержания глинозема в авгитах применением для определения оптических констант иных длин волн света, нежели применяемые обычно, т. е. света пламени натрия, или обычного белого света.



Фиг. 17. Дисперсия светопреломления кристаллов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

- 1 — 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 40 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$;
- 2 — 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 30 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$;
- 3 — 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 20 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$;
- 4 — диопсид с 2,7 вес. % FeO (по Вульфингу);
x — диопсид искусственный.

суммарной формулы моноклинных авгитов XYZ_2O_8 (где X, Y, Z — соответственно катионы восьмерной, шестерной и четверной координации).

3. Предельное содержание в получаемых таким образом авгитах компонента $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ составляет 40 мол.%, что отвечает 18,8 вес. % Al_2O_3 .

Подводя кратко итоги проделанному, можно считать установленным следующее.

1. Путем кристаллизации расплавов, стехиометрический состав которых представлен компонентами $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, получают однородные кристаллы авгита, непрерывно изменяющиеся по своим оптическим свойствам в зависимости от количественного соотношения исходных компонентов.

2. Химический состав этих авгитов в пределах точности анализа укладывается в рамки

4. Составы природных бесщелочных глиноземистых авгитов и аналогичных образований из каменных заводских продуктов не дают примеров превышения установленного для Al_2O_3 предела растворения и лишь более или менее к нему приближаются.

5. Оптические свойства и состав в полученном ряду авгитов связаны линейной зависимостью, причем различие в константах для крайних членов серии незначительно: N_g диопсида равно 1,694; N_g авгита с 40 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ — 1,714; N_p равно соответственно 1,664 и 1,684.

6. Характер дисперсии показателей преломления для всех членов серии остается таким же, как и для чистого диопсида.

Естественным выводом из всего этого является то, что полученные авгиты должны рассматриваться именно как твердые растворы $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ в диопсиде.

3. Авгиты с трехвалентным титаном

Известно, что титан является довольно распространенным элементом в составе природных пироксенов, однако в значительных количествах, измеряемых несколькими процентами, он обнаруживается в них сравнительно редко, по преимуществу в разностях, богатых полуторными окислами (Al_2O_3 и Fe_2O_3), как в присутствии щелочных металлов, так и без них. Эти богатые титаном разновидности пироксенов, являющиеся, главным образом, минералами основных щелочных пород, получили название титан-авгитов.

Природным титан-авгитам обычно присущи своеобразная под микроскопом окраска в фиолетово-коричневых или фиолетово-синеватых и розоватых тонах, при сравнительно незначительном плеохроизме, и своеобразные структуры песочных часов (отсутствуют у искусственных разностей; В. Н. Лодочников, 1933), что, наряду с другими оптическими константами, служит специфическим диагностическим признаком их.

Согласно имеющимся в литературе многочисленным анализам титан-авгитов, содержащие TiO_2 в них достигает нередко 5 вес. %. Подобного рода образования встречаются также в каменных продуктах заводской технологии, например в шлаках некоторых металлургических производств. Они характеризуются здесь подчас еще большим содержанием титана, до 8,3 вес. % TiO_2 (Д. С. Белянкин и В. В. Лапин, 1943), и с этой стороны в ряде отношений приобретают особый практический интерес.

Что касается вопроса о валентности титана, входящего в состав авгитов, то решение его встречает значительные трудности. Прямые химические определения этого элемента в титан-авгитах, как известно, дают содержание его лишь в виде TiO_2 , т. е. в четырехвалентной форме, а методов анализа, доказывающих присутствие здесь низших степеней окисления титана, до настоящего времени нет. Последнее обусловлено тем, что титан-авгиты характеризуются постоянным присутствием в их составе окисного железа, которое при обычных методах химического анализа окисляет низшие окислы титана до TiO_2 и препятствует тем самым не только количественному, но даже и качественному определению их.

Тем не менее есть все основания считать, что титан в решетке титан-авгитов, особенно окрашенных разновидностей их, присутствует не только в четырехвалентном, но и в трехвалентном состоянии. Это с достаточной убедительностью показано работами ряда исследователей, а кроме того вытекает и из современных представлений об изоморфизме.

Согласно исследованиям Гольдшмидта (Goldschmidt, 1923), в раннюю и главную кристаллизацию магмы титан идет в минералы преимущественно в трехвалентной форме. Поскольку титан-авгиты в основном являются

образованиями именно таких фаз кристаллизации магмы, наличие в них трехвалентного титана вполне естественно.

А. Е. Ферсман (1936, 1937), основываясь на закономерности изменения окраски минералов при вхождении в их решетку ионов одних и тех же элементов, но в различных степенях валентности (понижение окраски), считает, что фиолетовые тона природных минералов, содержащих титан, следовательно, и титан-авгитов, связаны с наличием в них, наряду с двуокисью титана (TiO_2), также и полтораокси его (Ti_2O_3). Появление последней обусловлено, по мнению этого автора, сравнительно легким переходом в природе Ti^{4+} в Ti^{3+} , поскольку различие в энергии обоих ионов в решетках минералов невелико.

По Кунитцу (Kunitz, 1928) фиолетовая окраска титан-авгитов обуславливается трехвалентным титаном и может быть вызвана даже сравнительно небольшим количеством его.

Получение экспериментальных доказательств связи окраски титан-авгитов с присутствием в их составе низших окислов титана было предпринято Дитлером (Dittler, 1929). Основываясь на том, что при постепенном раскислении двуокиси титана происходит последовательное изменение окраски получаемого продукта, причем некоторые тона ее вполне соответствуют окраске природных титан-авгитов, Дитлер провел серию опытов по восстановлению титана в шлифовых препаратах естественных титан-авгитов. Результаты этих экспериментов привели его к выводу о том, что красящим агентом в титан-авгитах является Ti_2O_3 . По мнению того же автора, различие в оптических свойствах, наблюдаемое для искусственных и природных титан-авгитов, обусловлено, главным образом, различием температурных условий их образования: первые синтезируются при высоких температурах, вторые выделяются из магмы в температурной области ниже 1000° , в силу чего в них и выявляются некоторые характерные оптические свойства (структуры песочных часов), отсутствующие у искусственных разновидностей.

Хольцнер (Holzner, 1934), изучивший ряд образцов природных титан-авгитов со стороны их оптических свойств и соответствия химических анализов, представленных в виде атомных чисел, структурной формуле авгитов (XYZ_2O_6), делает вывод об обязательности присутствия в их составе Ti_2O_3 .

Следует подчеркнуть, однако, что все исследования, касающиеся титан-авгитов и так или иначе доказывающие присутствие в них полтораокси титана, совершенно не затрагивают количественной стороны этого явления. Вопрос этот до настоящего времени остается открытым. В равной мере до настоящего времени не установлено и количественной зависимости между оптическими свойствами титан-авгитов и содержанием в них четырехвалентного или трехвалентного титана. Из вышесказанного ясно, что все это невозможно установить изучением природных объектов; здесь нужен специальный эксперимент.

В предшествующем изложении, а также в ряде более ранних публикаций (А. И. Цветков, 1943, 1945, 1948, 1949) автором обоснована необходимость при выборе экспериментальных условий синтеза пироксенов, содержащих полтораокислы, брать в качестве компонентов системы диоксид ($CaMgSi_2O_6$) и силикат Чермака $MeO \cdot R_2O_3 \cdot SiO_2$, а не ту или иную чистую полтораокисную окись. Эти компоненты были выбраны и при синтезе титан-авгитов. Шихтные массы составлялись из SiO_2 , CaO , MgO и Ti_2O_3 в желаемых соотношениях компонентов $CaMgSi_2O_6$ и $CaTi_2SiO_6$, и путем переплавления и последующей кристаллизации в специальных условиях из них получались кристаллические сплавы, служившие исходным материалом для последующих оптических и химических исследований. Необходимо отметить, что создание экспериментальных условий, обеспечивающих получение авгитов, содержащих трехвалентный титан, вызвало

много затруднений, поскольку в распоряжении автора не было чистого препарата Ti_2O_3 и его нужно было приготовить, что само по себе является весьма сложной задачей, требующей применения специальной аппаратуры, а кроме того, и для синтеза авгитов на основе Ti_2O_3 надо было предварительно разработать условия, при которых титан не изменил бы своей валентности.

Способы получения свободной полуторной окиси титана могут быть различны, но основаны они, главным образом, на восстановлении TiO_2 . В литературе имеются указания, что трехвалентный титан получается при обработке водородом двуокиси титана при нагревании. Однако эта реакция, как оказалось, не идет до конца; получаемый продукт по отношению в нем кислорода к титану занимает промежуточное положение между Ti_2O_3 и TiO_2 .

Э. М. Черномордик (1945¹, 2), уделившая специальное внимание получению низших окислов титана, в связи с разработкой метода химического определения восстановленного титана в титанистых силикатных шлаках, сообщает следующие результаты своих экспериментов. Исходная двуокись титана содержала: TiO_2 — 99,88%, SiO_2 — 0,04%, Fe_2O_3 — 0,08%, и SO_3 — 0,05%. Прокаливание этого препарата в струе сухого и свободного от CO_2 и O_2 водорода в различных условиях дало:

- 1) при 1000° , 3 часа — черный препарат; после прокаливания его на воздухе (обратное окисление) привес составил 6,3%;
- 2) при 1200° , 3 часа — черно-синий; привес 7,3%;
- 3) при 1100° , 3 часа — синий; привес 6,05%.

Так как чистая полуторная окись титана дает привес при ее окислении до TiO_2 , равный 11,1%, то очевидно, что в данном случае восстановление до чистой Ti_2O_3 доведено не было. Допуская, что это произошло вследствие недостаточной выдержки препаратов, поскольку пробы не были доведены до постоянного веса, автором настоящей работы были предприняты проверочные исследования этого вопроса. Двуокись титана обрабатывалась водородом при разных температурах, причем проба доводилась до постоянного веса, что устанавливалось повторными нагреваниями и взвешиваниями. Для прокаливания служила горизонтальная платиновая трубчатая печь с фарфоровой трубой диаметром 20 мм. Концы трубы выходили из теплоизоляционной арматуры свободно на воздух на 25—30 см. Длина жаровой части около 40 см. В срединную часть последней помещался исходный препарат в никелевой лодочке. Один конец трубы соединялся с аппаратом Киппа, другой со стеклянным тройником, отверстие которого, противостоящее жаровой трубе, было герметически закрыто предметным стеклом на канадском бальзаме. Через это стекло с помощью оптического пирометра проводилось измерение температуры печи. Второй отросток тройника выводился в воду. Схема установки дана на фиг. 18. Многократные опыты раскисления двуокиси титана, проведенные на этой установке, подтвердили в основном наблюдения Э. М. Черномордик, показав, что восстановление до Ti_2O_3 не доходит, а заканчивается на той стадии, когда отношение кислорода к титану становится равным приблизительно 5 : 3, что соответствует привесу при последующем окислении полученного препарата около 7%. Ни увеличением длительности выдержки, доводимой суммарно до 10—15 часов, ни повышением температуры вплоть до 1400° это установившееся равновесие сместить в сторону большего содержания Ti_2O_3 не удавалось. Полученный препарат имел неизменно темносиний цвет, и если считать, что окраска окислов титана является показателем количества находящегося в образце кислорода, то и по этому признаку нельзя допустить присутствия в полученном препарате Ti_2O_3 , поскольку последний должен быть лиловым. Эрлих (Ehrlich, 1939), изучавший соотношение фаз в системе титан — кислород, следующим образом

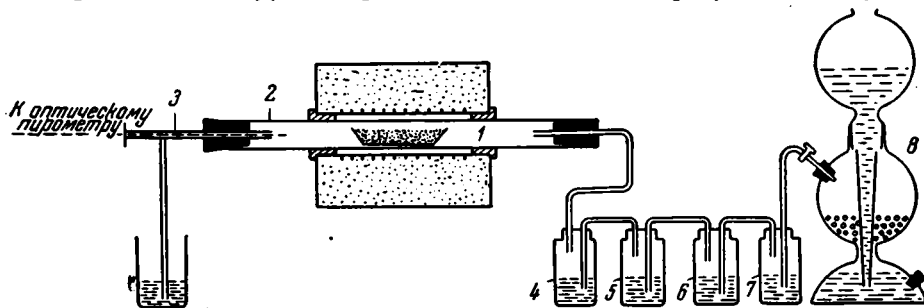
характеризует окраску препаратов титана по мере уменьшения в них содержания кислорода (табл. 17).

Таблица 17

Зависимость окраски от степени окисления титана

Степень окисления	Окраска
TiO_2	Белая
$\text{TiO}_{1,97} - \text{TiO}_{1,75}$	Темносиняя
$\text{TiO}_{1,73} - \text{TiO}_{1,65}$	Сине-черная
$\text{TiO}_{1,50}$	Темнофиолетовая
$\text{TiO}_{1,44} - \text{TiO}_{1,33}$	Темнокоричневая
$\text{TiO}_{1,25}$	Светлокоричневая
$\text{TiO}_{1,12}$	Бронзовая
$\text{TiO}_{1,0}$	Светлобронзовая метал- лическая

Нейлор (Naylor, 1946) при изучении теплосодержаний различных окислов титана получал Ti_2O_3 восстановлением TiO_2 углеродом по реакции $2\text{TiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CO}$. Тонкоразмолотая реагирующая смесь нагревалась при 1400° в вакууме в продолжение 20 часов. В результате получался



Фиг. 18. Схема установки для восстановления TiO_2 .

1 — лодочка с препаратом; 2 — жаровая фарфоровая труба с платиновой обмоткой для создания восстановительной атмосферы; 3 — стеклянный тройник с отводом и гидравлическому ватвору; 4, 5 — концентрированная H_2SO_4 ; 6 — раствор Cr_2O_3 в серной кислоте; 7 — щелочной раствор KMnO_4 ; 8 — аппарат Киппа.

продукт с содержанием в нем Ti_2O_3 — 99,4% (остальное TiC и SiO_2). Вполне приемлемые результаты получены были также и Э. М. Черномордик (1945) обработкой в вакууме при 1400° смеси TiO_2 и металлического титана, взятых в таких относительных количествах, что стехиометрическое отношение кислорода к титану равнялось 3 : 2. Полученный препарат имел темнолиловый цвет и давал привес при окислении 12,1%, т. е. содержал кислорода немного меньше, чем в Ti_2O_3 . Последнее объясняется образованием наряду с подавляющим количеством Ti_2O_3 также и примеси TiO .

Мы, однако, остановились на существенно ином способе получения Ti_2O_3 . Согласно Хретигену и Вюссу (Chretien, Wuss, 1947), TiO_2 восстанавливается при температурах до 1200° кальцием и магнием. С кальцием восстановление идет до металлического титана без промежуточных продуктов, восстановление же магнием заканчивается образованием TiO после промежуточного образования Ti_3O_4 . Окись титана (темнокаштанового цвета) при нагревании в присутствии кислорода, т. е. просто на воздухе,

при 150—250° получает глубокую фиолетовую окраску, превращаясь в Ti_2O_3 ; при 250—350° эта окраска сменяется темноголубой, отвечающей Ti_3O_5 , а при 350° последняя переходит в TiO_2 . Представлялось весьма заманчивым воспользоваться таким сравнительно легким в экспериментальном отношении способом получения интересующего нас продукта: получать Ti_2O_3 восстановлением TiO_2 магнием с последующим окислением при 150—250°.

• Однако проверка описанного способа не дала ожидаемых результатов. Первая часть, т. е. получение темнокаштанового препарата TiO , удавалась неизменно, причем и определения привеса при окислении и непосредственный химический анализ убеждали, что процесс восстановления дошел именно до TiO ¹. Что же касается второй части работы — окисления полученного препарата до Ti_2O_3 , то здесь нас постигла полная неудача. Несмотря на то, что навески термостатировались по неделе и больше, и не только при 150—250°, но и при более высоких температурах, вплоть до 350°, — не удалось заметить ни существенной прибавки в весе, ни изменения окраски. Короче говоря, окисление препарата не происходило. Несомненно, что получение Ti_2O_3 таким способом не является столь простым, как представлялось авторам. Здесь, безусловно, очень существенную роль должна играть степень дисперсности материала, которая, кстати сказать, является немаловажным фактором и в выявлении окраски материала.

Таким образом, все попытки получить полуторную окись титана имеющимися в нашем распоряжении средствами привели в конечном счете к тому, что удалось получить препараты двух типов: восстановленные водородом до постоянного веса, темносинего цвета, характеризующиеся отношением кислорода к титану, равным приблизительно 5 : 3; вторые — восстановленные магнием и содержащие наряду с TiO , следовательно, и MgO , темнокаштанового цвета, характеризующиеся отношением кислорода к титану и магнию, равным 1 : 1. Следовательно, в одних препаратах содержание кислорода было большим, в других — меньшим, чем в Ti_2O_3 .

Отсюда естественно напрашивалась попытка составить из этих препаратов соответствующую Ti_2O_3 смесь и прокаливанием ее в атмосфере водорода получить как равновесную форму Ti_2O_3 . Поскольку состав отдельных препаратов был точно известен, рассчитать необходимые весовые отношения их не представляло труда. Результат оказался весьма удачным. После прокаливания при 1300° такой смеси в струе сухого и свободного от CO_2 и O_2 водорода было отмечено, прежде всего, приобретение пробой глубокой темной окраски с лиловатым оттенком. Определение привеса в ней при прокаливании на воздухе с учетом присутствующей окиси магния дало 11,1%, т. е. число, в точности отвечающее полуторной окиси титана. Этой последней, судя по окраске, полученный препарат, несомненно, и являлся.

Вот этот именно препарат, полученный таким сложным путем, и был в дальнейшем использован для составления шихт. Содержащаяся в нем окись магния была точно известна количественно, и это обстоятельство всегда учитывалось. Следует здесь еще отметить, что параллельно двум плавкам смесей, содержащих полученный препарат титана, были проведены строго в тех же условиях две контрольные плавки таких же смесей, но уже с заведомо точно определенной химически и рентгенографически кристаллической Ti_2O_3 , полученной в малом количестве от Д. С. Белянкина и В. В. Лапина. Результаты этих параллельных плавков оказались и в том и в другом случаях тождественными, и это окончательно убедило нас в том, что полученный препарат есть действительно Ti_2O_3 .

¹ Восстановление TiO_2 металлическим магнием проводилось на установке фиг. 18 в железной лодочке. Железная лодочка была выбрана потому, что Mg не взаимодействует с Fe ни в твердом, ни в жидком состоянии (Хансен, 1941).

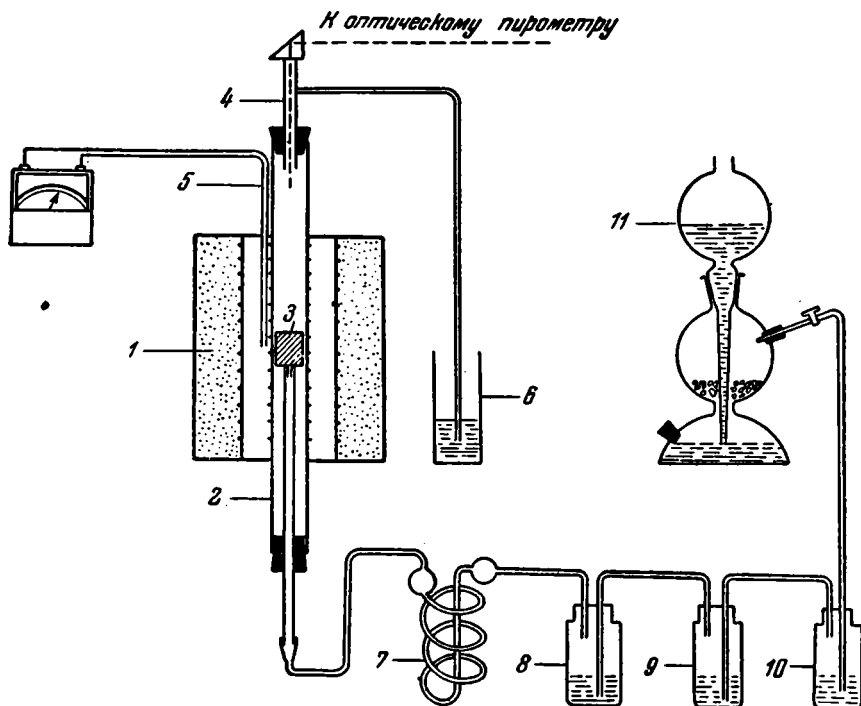
При синтезе железоокисных авгитов, особенно содержащих ванадий (А. И. Цветков, 1948, 1949), с полной определенностью выяснилось, что в присутствии алюминия изоморфное растворение других полуторных окислов в решетке авгита происходит с большей легкостью, нежели в отсутствие его. С структурной точки зрения это может быть объяснено тем, что алюминий легко (в связи с отношением своего ионного радиуса к радиусу кислорода) может образовать в решетке авгита тетраэдры AlO_4^{5-} , что благоприятствует вхождению в шестерную координацию той же решетки других трехзарядных ионов. В отсутствие алюминия этим трехзарядным ионам для обеспечения правила валентностей и сохранения отношения катионов различной координации, определяемого структурой авгита, необходимо было бы наряду с шестерной координацией становиться также и в четверную, что, по видимому, для отдельных типов трехзарядных ионов осуществляется с большим трудом, чем для алюминия. Поэтому при синтезе титан-авгитов, наряду с компонентом $CaTi_2SiO_6$, в равном ему количестве добавлялся к диоксиду и компонент $CaAl_2SiO_6$, что в сумме давало компонент $CaTiAlSiO_6$, который как по соотношению элементов, так и по величине их ионных радиусов вполне соответствовал структуре диоксида.

Самым главным при синтезе титан-авгитов было не допустить окисления Ti_2O_3 при нагревании, что требовало, прежде всего, применения в процессе синтеза специальной защитной атмосферы. Азот в качестве таковой вызывал сомнения, поскольку он мог и не оказаться для данной смеси инертным газом, так как известно, что титан при нагревании легко вступает с ним во взаимодействие, образуя нитриды. Поэтому от применения его пришлось отказаться. Нельзя было также воспользоваться и восстановительной атмосферой угольной печи из-за карбидизации отдельных элементов шихты. Наиболее удобным оказалось применение водорода, поскольку ранее, при получении препаратов титана, удалось выяснить, что его восстанавливающее действие на эти последние во всяком случае не может идти далее как до образования Ti_2O_3 , что, собственно, и требовалось, а с другими компонентами шихты он не взаимодействует. Само собой разумеется, что при создании водородной атмосферы были приняты меры, чтобы получить ее свободной от паров воды и углекислоты. Для этого на выходе из аппарата Киппа устанавливались последовательно склянки Тищенко с щелочным раствором перманганата, хромовой смесью и концентрированной серной кислотой, далее, для гарантии удаления паров воды — спиральная промывалка с серной кислотой и колонка с хлористым кальцием. Только пройдя все эти очистительные устройства, водород попадал в печь, где и создавал необходимую среду. Давление водорода в печи поддерживалось несколько большим, чем атмосферное, что препятствовало подсасыванию воздуха. Достигалось это подбором соответствующего столба воды в гидравлическом затворе на выходе.

С другой стороны, окисление титана могло иметь место за счет CO_2 , получающейся при термической диссоциации карбонатов, если в качестве таковых в шихту были бы введены кальций и магний. В предотвращение этого при изготовлении шихты кальций и магний применялись только в виде свежепрокаленных окисей.

Трубчатая платиновая печь, примененная для плавления и кристаллизации смесей, была приспособлена для создания водородной атмосферы. Фарфоровая труба достаточной длины была пропущена через печь так, что оставались свободные концы в 20—25 см. Нижний конец трубы плотно закрывался каучуковой пробкой, через которую пропускалась более тонкая фарфоровая трубка, служащая для подачи газа и одновременно как подставка для тигля, в соответствии с чем ее верхний конец располагался внутри трубы, примерно на середине высоты печи. Верхняя часть

трубы также посредством каучуковой пробки соединялась со стеклянным тройником диаметром около 10 см. Боковое отверстие тройника служило для выхода газа, причем применялся гидравлический затвор; верхнее отверстие тройника служило для температурного контроля пробы с помощью оптического пирометра. Оно было закрыто предметным стеклом на канадском бальзаме, а для большего удобства температурных отсчетов на нем устанавливалась призма полного отражения, позволяющая вертикальное визирование пирометром заменить горизонтальным. Труба имела



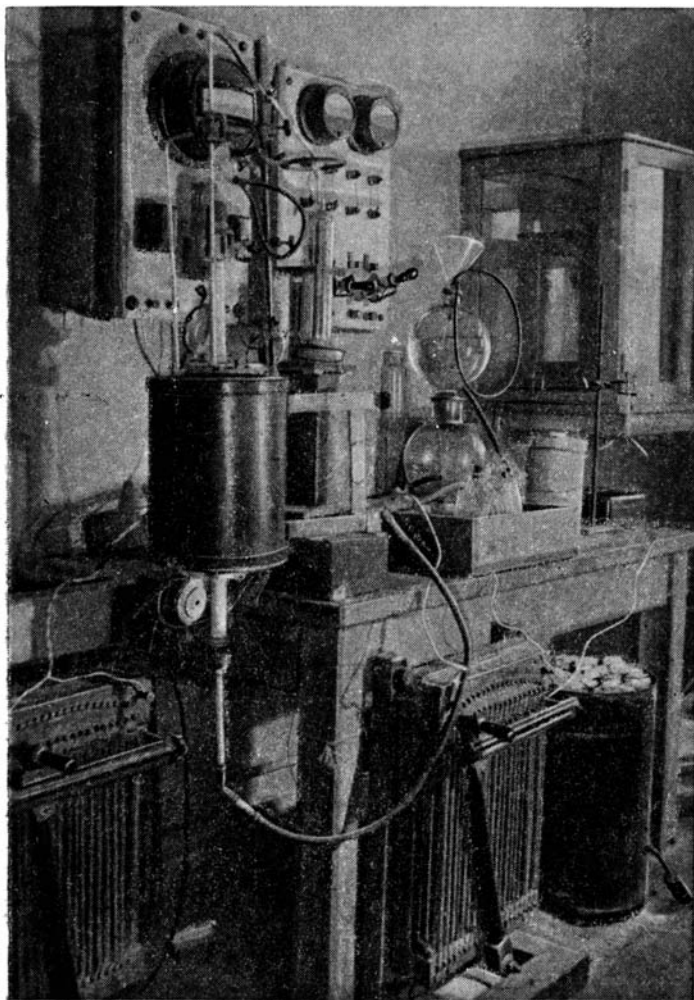
Фиг. 19. Схема установки для синтеза авгитов с трехвалентным титаном.

1 — платиновая трубчатая печь; 2 — фарфоровая труба с платиновой обмоткой для создания нейтральной или восстановительной атмосферы; 3 — тигель из железа Армко на подставке; 4 — стеклянный тройник с призмой; 5 — термопара; 6 — гидравлический затвор; 7 — спиральная промывалка с концентрированной H_2SO_4 ; 8 — концентрированная H_2SO_4 ; 9 — раствор CrO_3 в серной кислоте; 10 — щелочной раствор $KMnO_4$; 11 — аппарат Киппла.

дополнительную платиновую обмотку, которая в комбинации с обмоткой печи позволяла поднимать температуру расплава до 1450° . Параллельный контроль разогрева печи осуществлялся постоянно действующей термопарой, помещенной между стенкой печи и трубой с местоположением горячего спая на одной высоте с серединой тигля. Схема установки приведена на фиг. 19, а ее общий вид представлен на фиг. 20.

В качестве тигельного материала было выбрано железо Армко, так как применение водорода не допускало пользования платиной. Тигли выгачивались цилиндрической формы диаметром 20 мм (в соответствии с диаметром трубы) и высотой около 30 мм. Такие размеры допускали загрузку шихты в количестве не более 10—12 г, так что объем получаемого сплава составлял примерно 3—4 см³. На таких сравнительно небольших объемах синтезированного продукта пришлось в дальнейшем провести все необходимые микроскопические и химические исследования. Итти на увеличение объема

плавков за счет увеличения высоты тигля было нецелесообразно, так как этим создавались бы условия для возникновения температурного градиента по высоте расплава, а значит, различия в термическом режиме отдельных частей его и связанных с этим структурных, а возможно, и химических (поскольку мы имеем дело с твердыми растворами) различий пироксена в отдельных зонах сплава.



Фиг. 20. Установки для синтеза авгитов в заданной атмосфере.

Тигли, при помощи имеющейся у них опорной ножки, могли плотно вставляться в трубку-подставку и составляли с ней как бы одно целое. Благодаря этому создавалась возможность перемешивания расплава, без нарушения герметичности печи, путем покачивания нижней части трубки-подставки, что приводило к некоторому покачиванию также и тигля. Так как титанистые расплавы оказались весьма подвижными, таким путем можно было получать хорошую гомогенизацию. Подвижность расплава легко было наблюдать с помощью призмы через визирное окно.

Для обеспечения визуального определения момента начала плавления пробы, что служило руководящим критерием при установлении дальней-

шего температурного режима кристаллизации, применялся следующий прием.

После загрузки шихты в тигель она продавливалась по оси тигля до дна стерженьком с квадратным сечением. Так как предварительно шихта была плотно утрамбована, то при извлечении стерженька в ней оставался канал с квадратным сечением, служивший в дальнейшем моделью абсолютно черного тела при определении температур оптическим пирометром вплоть до начала плавления. При этом форма его сечения позволяла легко зафиксировать этот момент: на фоне раскаленной поверхности шихты канал выделялся очень резко в виде более яркого квадратика, и изменение его контуров (округление), обусловленное начавшимся плавлением, не трудно было заметить. После установки тигля в печь из нее на холоду полностью вытеснялся водородом воздух (проверка зажиганием собранного на выходе газа), а затем включался ток, и проба при непрерывной подаче водорода постепенно нагревалась со скоростью около 10° в минуту. Нагрев продолжался по крайней мере на $100-150^\circ$ выше температуры начала плавления, пока расплав не делался вполне легкоподвижным. Тогда подъем температуры прекращался и расплав гомогенизировался покачиванием тигля не меньше получаса.

Далее наступала вторая стадия опыта — кристаллизация расплава. Она сводилась к медленному охлаждению пробы ($10-20^\circ$ в час) от температуры, превышающей на $40-50^\circ$ точку начала плавления, до температуры на $50-60^\circ$ ниже ее. Этот температурный интервал проба проходила таким образом 5—6 часов, после чего ток выключался и печь остывала естественным путем при непрерывной подаче водорода. Несмотря на, казалось бы, полное обеспечение хороших условий кристаллизации, последняя далеко не всегда была удовлетворительна. Часто результатом являлись скелетные формы авгита, так густо пронизанные вrostками стекла или со столь резкой зональностью, что сплавы приходилось переплавлять заново и иногда по нескольку раз, пока удавалось получить доброкачественную кристаллизацию.

В табл. 18 приведены составы смесей, переплавлением и кристаллизацией которых по вышеописанному способу были получены в конечном счете титан-авгиты весьма хорошей окристаллизованности.

Таблица 18

Составы исходных смесей для синтеза авгитов с трехвалентным титаном

Мол. %		Вес. %				
CaMgSi ₂ O ₆	CaTiAlSiO ₆	SiO ₂	Ti ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
100	—	55,48	—	—	25,89	18,63
90	10	52,16	3,29	2,33	25,63	16,59
80	20	48,90	6,52	4,62	25,36	14,60
70	30	45,72	9,69	6,85	25,10	12,64
60	40	42,59	12,77	9,05	24,85	10,74

Под микроскопом эти сплавы оказались составленными в господствующей массе кристаллами окрашенного авгита, причем по мере увеличения в составе исходных шихт полторной окиси титана усиливалась интенсивность окраски. Авгиты сплавов с минимальным содержанием титана имели слабую фиолетово-розовую окраску; разности авгитов из образцов, богатых титаном, — более интенсивную коричнево-фиолетовую и, кроме того,

отчетливый плеохроизм: по N_m коричнево-фиолетовая окраска, по N_p и N_g тоже коричнево-фиолетовая, но более слабая. Схема абсорбции $N_m > N_p > N_g$.

Для сравнения в табл. 19 приводятся данные разных авторов о плеохроизме природных титан-авгитов.

Таблица 19

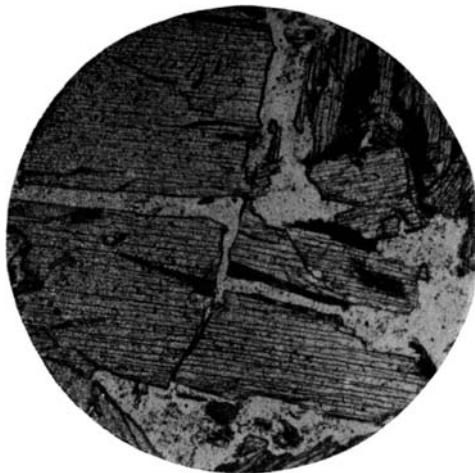
Плеохроизм природных титан-авгитов

N_p	N_m	N_g	Автор
Желтоватый	Розовый	Желтовато-розовый	П. И. Лебедев (1935)
Желтовато-серый, желтовато-розовый	Красновато-фиолетовый	Как N_p или N_m	Mügge—Rosenbusch (1925)
Зеленовато-желтый или красноватый	Красный или фиолетовый	Зеленовато-желтый, красноватый или фиолетовый	Winchell (1927)
Желто-зеленый	Темный красно-коричневый	Желто-зеленый	A. Scott (1914)
Красноватый или красновато-(гвоздично) коричневый (с фиолетовым оттенком в тонких слоях)	Как N_p	Бледный, бледно-желтый (немного коричневатый оттенок в тонких слоях)	Warren, Allen, Conner (1917)
Красновато-фиолетовый с коричневым оттенком	Темнокрасно-фиолетовый	Бледный красновато-коричневый	Lehmann (1930)
Темнокрасновато-фиолетовый	Похоже на N_p , но интенсивнее	Светлозелено-серый с желтым оттенком	Beger (1932)
Темнокоричнево-фиолетовый	Желто-коричневый с переходом в зеленоватый	Темнокоричнево-фиолетовый	Holzner (1934)
Зеленовато-желтый или красноватый	Красный или фиолетовый	Зеленовато-желтый или красноватый, иногда фиолетовый	Lacroix (1893—1895)

Как видим, плеохроизм синтезированных и природных титан-авгитов в грубых чертах сходен. Одинаковы в общем и схемы абсорбции их. Все же окраска природных минералов разнообразнее и богаче тонами. Однако это стоит, повидимому, в связи с присутствием в них примесей, в первую очередь железа, и, следовательно, не может быть целиком отнесено за счет одного лишь титана.

Зерна синтезированных титан-авгитов имели четкую пироксеновую спайность и нередко хорошую огранку, в особенности те, что выросли на стенках пустот и раковинок сплавленного блока. Последнее позволило в одном случае выделить отдельный кристаллик для более детального рентгеноструктурного исследования (см. ниже).

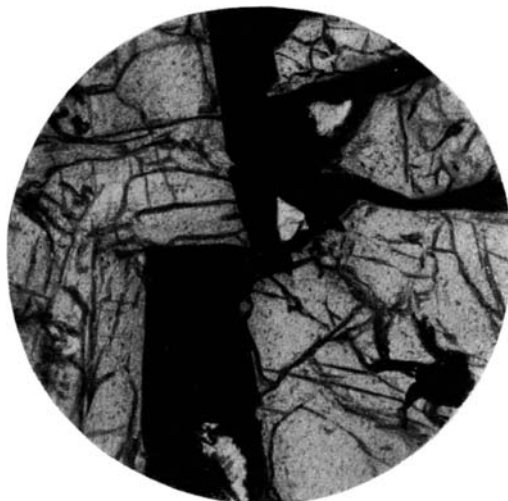
Кроме авгита, в сплавах всегда присутствовало в переменных, но небольших количествах стекло, не более 5—8%, причем сосредоточивалось оно, главным образом, в промежутках между зернами, в виде вrostков же в последних стекло практически не наблюдалось. Такое обособление стекла сильно облегчало задачу отделения его от авгита в дальнейшем. Наконец, в отдельных препаратах были обнаружены, также в малых количествах, темные, бесформенные мелкие включения, являющиеся, повидимому, в главной массе девитрификатом стекла, но отчасти, несомненно, и соединениями Ti_2O_3 .



Фиг. 21. Сплав: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
20 мол. % CaTiAlSiO_6 . Увел. 46, без
анализатора.



Фиг. 22. Сплав: 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
30 мол. % CaTiAlSiO_6 . Увел. 46, без
анализатора.



Фиг. 23. Сплав: 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
40 мол. % CaTiAlSiO_6 . Увел. 46,
без анализатора.

О характере структуры сплавов, степени окристаллизованности авгитов, а также о количественной их роли можно судить по фиг. 21—23.

Оптические константы синтезированных авгитов определены для длины волны 589 мμ. Показатели преломления измерены по иммерсионному методу с немедленным контролем светопреломления соответствующих жидкостей на рефрактометре, а значения cN_g и $2V$ —на столике Федорова. Константа двупреломления ($N_g - N_p$) получена вычислением, но она (учитывая возможное влияние зональности) всегда также проверялась непосредственно компенсатором Берека в ориентированных разрезах.

В пределах точности этого последнего метода двупреломление всегда совпадало с вычисленным по N_g и N_p . Это служило дополнительным к визуальному наблюдению объективным показателем удовлетворительной гомогенизации кристаллов.

Результаты оптических измерений сведены в табл. 20.

Таблица 20

Оптические константы синтезированных титан-авгитов

Состав шихты в компонентах, мол. %		Вес. %		N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	cN_g	$2V$
$CaMgSi_2O_6$	$CaTiAlSiO_6$	Ti_2O_3	Al_2O_3						
100	—	—	—	1,694	1,671	1,664	0,030	38,5°	+59°
90	10	3,29	2,33	1,705	1,684	1,677	0,028	40,0	+60
80	20	6,52	4,62	1,715	1,696	1,689	0,026	42,0	+62
70	30	9,68	6,86	1,728	1,711	1,704	0,024	44,0	+64
60	40	12,78	9,05	1,740	1,724	1,718	0,022	45,0	+66

Главное, что следует из материалов табл. 20, это факт строго закономерного изменения оптических констант авгитов с изменением состава исходных шихт. Поскольку в этом минерале связана главнейшая масса материала сплавов, естественный и неизбежный вывод отсюда тот, что в пределах исследованного ряда смесей происходит образование непрерывной серии твердых растворов. Другой, не менее важный, хотя и не такой очевидный, вывод состоит в том, что резкое изменение констант авгита от сплава к сплаву объясняется различием содержания в них именно титана. В пользу такого заключения свидетельствуют результаты изучения глиноземистых авгитов (см. табл. 9, стр. 38), характеризующихся гораздо меньшим изменением констант, хотя от рассматриваемых здесь авгитов они отличаются лишь отсутствием титана. Это как раз и означает, что содержание этого элемента в данном случае является тем главным фактором, изменения которого вызывают наиболее резкие изменения оптических свойств.

Однако, данные табл. 20 отнюдь не являются безусловным доказательством того, что титан вошел в решетку авгитов именно как трехзарядный ион, хотя косвенным указанием на это и служит их специфическая окраска. Равным образом вопрос о точном количественном соотношении химических составляющих авгитов остается несколько неопределенным, поскольку, как отмечено, сплавы, строго говоря, были не мономинеральными, а авгиту сопутствовали примеси. Радикальное решение этого вопроса могло быть получено лишь непосредственными химическими анализами очищенных от примесей авгитов, что и было проделано.

Очистка авгитов проведена отчасти химическим, отчасти механическим путем на измельченном материале (фракция на сите 9000 отверстий на 1 см² после сита 5000 отверстий на 1 см²). Пробы обрабатывались сначала

соляной кислотой (1 : 3) в течение двух часов при нагревании (но не кипении), а затем кипящим раствором 10% Na_2CO_3 — один час. Первое преследовало цель — разложение стекла, второе — растворение выпавшего геля кремнекислоты. Поскольку в сплавах присутствовало некоторое количество темных включений, содержащих Ti_2O_3 , постольку при обработке соляной кислотой образовались частицы соединений четырехвалентного титана, хорошо видимые на фоне темного пироксена благодаря своей белой окраске. Они не растворялись ни в кислоте, ни в растворе соды.

Освободиться от них удалось многократной механической отмывкой в воде, на широком блюде. При этом, правда, приходилось терять и значительное количество пироксена, но зато остающийся продукт был весьма чист.

После очистки препараты авгита приобрели более глубокую окраску, сравнительно с наблюдаемой в сплавах; образцы с малым исходным содержанием титана имели светлую фиолетово-розовую окраску, а с большим — густо коричнево-фиолетовую с шелковистым блеском. Микроскопическая проверка полученных препаратов показала, что стекла они не содержат совершенно, а темные включения хотя и присутствуют, но в ничтожных количествах, не более долей процента. Константы авгитов остались без изменения. Таким образом, материал оказался вполне удовлетворительным для химического анализа.

Химические анализы авгитов с большой тщательностью были проведены химиком В. А. Молевой. Трехвалентный титан в них определялся из отдельной навески по видоизмененному методу В. С. Сырскомского (1941). Навеска обрабатывалась смесью плавиковой и серной кислоты с добавкой нескольких миллилитров раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в токе CO_2 при медленном нагревании. По разложению и охлаждении пробы закись железа, образовавшаяся по реакции $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{TiO}_2 + 2\text{FeO}$, оттитровывалась перманганатом. Полученное таким образом весовое содержание FeO было равно количеству Ti_2O_3 в препарате, поскольку вес образующихся при окислении Ti_2O_3 двух молей FeO равен молекулярному весу Ti_2O_3 . Проверкой правильности определения Ti_2O_3 служило параллельное ему определение содержания полностью окисленного титана из общей навески. Осадок после осаждения аммиаком, по общему ходу анализа содержащий наряду с Al_2O_3 весь титан в четырехвалентной форме, сплавлялся с пиросульфатом калия; из сернокислого раствора далее титан осаждался купфероном, как обычно. Пересчитанный на Ti_2O_3 , он должен был соответствовать содержанию, найденному непосредственным титрованием закисного железа, при условии, конечно, что в авгите присутствовала только Ti_2O_3 . Такое совпадение и наблюдалось на самом деле.

Результаты анализов представлены в табл. 21.

Теперь, при наличии данных табл. 21, имеются безусловные доказательства того, что титан введен в решетку авгитов именно как трехзарядный ион. Это значит, что и специфические окраски связаны именно с тем или иным количеством трехвалентного титана. С другой стороны, при сравнении результатов химических анализов реальных авгитов с данными табл. 18, в которой приведены составы исходных смесей, нетрудно убедиться в чрезвычайной близости соответствующих чисел. Можно даже сказать, что они тождественны друг другу, так как для всех них расхождения не превышают 0,5%, т. е. находятся в пределах допустимых ошибок химического анализа. Короче говоря, результаты анализов дают полное основание для построения диаграммы состав—свойства в выбранных компонентах.

Все же представляется небезинтересным пересчитать приведенные данные анализов на молекулярные отношения компонентов и вычислить атомные числа элементов для сравнения их со структурной формулой авгитов. Результаты таких пересчетов приведены в табл. 22 и 23.

Результаты химических анализов авгитов из титанистых сплавов

Оксиды	Авгит из сплава с 10 мол. % CaTiAlSiO ₆			Авгит из сплава с 20 мол. % CaTiAlSiO ₆			Авгит из сплава с 30 мол. % CaTiAlSiO ₆			Авгит из сплава с 40 мол. % CaTiAlSiO ₆		
	Вес. %	Вес. % в пересчете на 100	Мол. числа	Вес. %	Вес. % в пересчете на 100	Мол. числа	Вес. %	Вес. % в пересчете на 100	Мол. числа	Вес. %	Вес. % в пересчете на 100	Мол. числа
SiO ₂	52,41	52,33	0,872	48,45	48,55	0,809	45,80	45,86	0,765	42,63	42,55	0,710
Al ₂ O ₃	2,88	2,87	0,028	4,59	4,60	0,045	6,86	6,87	0,068	9,19	9,18	0,090
Ti ₂ O ₃	2,97	2,97	0,020	6,76	6,77	0,046	9,26	9,27	0,065	12,27	12,25	0,085
MgO,	16,70	16,67	0,414	14,80	14,83	0,368	12,80	12,81	0,317	11,00	10,98	0,272
CaO	25,20	25,16	0,450	25,20	25,25	0,450	25,16	25,19	0,450	25,09	25,04	0,446
Сумма	100,16	100,00	—	99,80	100,00	—	99,88	100,00	—	100,18	100,00	—

Окислы	Авгит из сплава с 10 мол. % CaTiAlSiO ₆ (1)					Авгит из сплава с 20 мол. % CaTiAlSiO ₆ (2)				
	CaAl ₂ SiO ₆	CaTi ₂ SiO ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание	CaAl ₂ SiO ₆	CaTi ₂ SiO ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание
SiO ₂	0,028	0,020	0,804	0,012	Избыт. 0,008= =0,48%	0,045	0,046	0,718	—	—
Al ₂ O ₃	0,028	—	—	—	—	0,045	—	—	—	—
Ti ₂ O ₃	—	0,020	—	—	—	—	0,046	—	—	—
MgO	—	—	0,402	0,012	—	—	—	0,359	—	Избыт. 0,009= =0,36%
CaO	0,028	0,020	0,402	—	—	0,045	0,046	0,359	—	—

Отсюда вычисляется состав авгитов в мол. %:

Компоненты	Авгит из сплава			
	(1)	(2)	(3)	(4)
CaAl ₂ SiO ₆	6,1	10,0	15,1	20,1
CaTi ₂ SiO ₆	4,4	10,2	14,5	19,1
CaMgSi ₂ O ₆	88,2	79,8	70,4	60,8
Mg ₂ Si ₂ O ₆	1,3	—	—	—
Сумма	100,0	100,0	100,0	100,0

Следует отметить, что в табл. 23 при полном в общем соответствии атомных чисел структурной формуле авгитов можно усмотреть некоторую тенденцию увеличения количества атомов в шестерной координации по сравнению с атомами в восьмерной координации. В сопоставлении с таким же явлением, но выступающим более отчетливо в предыдущих системах желе-

КОМПОНЕНТОВ В АВГИТАХ

Авгит из сплава с 30 мол. % CaTiAlSiO ₆ (3)					Авгит из сплава с 40 мол. % CaTiAlSiO ₆ (4)				
CaAl ₂ SiO ₆	CaTi ₂ SiO ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание	CaAl ₂ SiO ₆	CaTi ₂ SiO ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание
0,068	0,065	0,634	—	Недост. 0,002= =0,12%	0,090	0,085	0,542	—	Недост. 0,007= =0,42%
0,068	—	—	—	—	0,090	—	—	—	—
—	0,065	—	—	—	—	0,085	—	—	—
—	—	0,317	—	—	—	—	0,271	—	—
0,068	0,065	0,317	—	—	0,090	0,085	0,271	—	—

зоокисных и глиноземистых авгитов, эта тенденция приобретает уже характер некоторой закономерности.

Диаграмма зависимости оптических свойств от состава представлена на фиг. 24. На диаграмму нанесены также значения удельных весов авгитов. Последние получены методом пикнометрического определения, но, в отличие от обычно применяемого взвешивания на воздухе, пикнометры с водой и навеской и пикнометры с водой взвешивались в воде. Для очищенных разностей авгитов, содержащих 10, 20, 30 и 40 мол. % CaTiAlSiO₆, полученные при температуре 20° значения удельных весов равны соответственно: 3,290; 3,303; 3,313; 3,332 г/см³.

Как показывает диаграмма фиг. 24, все изученные свойства авгитов зависят от состава линейно. При этом по сравнению с диопсидом для угла оптических осей и cN_g имеет место увеличение до $2V = +66^\circ$ и $cN_g = 45^\circ$, а для $N_g - N_p$ при значительном росте показателей преломления (до $N_g = 1,740$ и $N_p = 1,718$) уменьшение до $N_g - N_p = 0,022$.

Эти закономерности изменения оптических свойств находятся в известном согласии с данными изучения природных титан-авгитов, для которых также характерно снижение двупреломления и увеличение угла $2V$. Однако количественная сторона явления здесь и там существенно иная, поскольку в изучаемой системе изменения в свойствах обусловлены закономерным

Атомные отношения на основе структурной формулы авгитов XYZ_2O_6

Атомы	Авгит из сплава с 10 мол. % CaTiAlSiO_6		Авгит из сплава с 20 мол. % CaTiAlSiO_6		Авгит из сплава с 30 мол. % CaTiAlSiO_6		Авгит из сплава с 40 мол. % CaTiAlSiO_6	
	Атомные числа в пересчете на 10							
O	6,003	6,003	5,997	5,997	5,998	5,998	5,996	5,996
Si	1,902	—	1,791	—	1,704	—	1,599	1,993
Al	0,105	2,007	0,199	1,992	0,296	2,000	0,394	—
Ti ³⁺	—	—	0,002	—	—	—	—	—
Al	0,017	—	—	—	0,006	—	0,011	—
Ti ³⁺	0,088	1,008	0,201	1,015	0,290	1,001	0,383	—
Mg	0,903	—	0,814	—	0,705	—	0,613	1,007
Ca	0,982	0,982	0,996	0,996	1,001	1,001	1,004	1,004
Сумма	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000

изменением состава и поддаются учету, в природных же титан-авгитах химический состав в известной мере неопределенен.

Попытки продолжить систему в сторону большего обогащения диоксида титанистым компонентом не дали надежных результатов, так как не удалось хорошо закристаллизовать сплавы и выделить из них чистый авгит для детальных исследований; но есть все основания полагать, что растворимость Ti_2O_3 не ограничивается 40 мол. % CaTiAlSiO_6 . Были получены сплавы, в которых наблюдались титан-авгиты с большими показателями преломления, чем предельные на диаграмме фиг. 24, из чего можно заключить, что они содержали и соответственно большее количество CaTiAlSiO_6 .

Что касается вопроса о том, возможно ли растворение Ti_2O_3 в диоксиде в отсутствие алюминия, то специальные эксперименты показали, что такое растворение возможно, хотя оно и более затруднено, чем в присутствии алюминия.

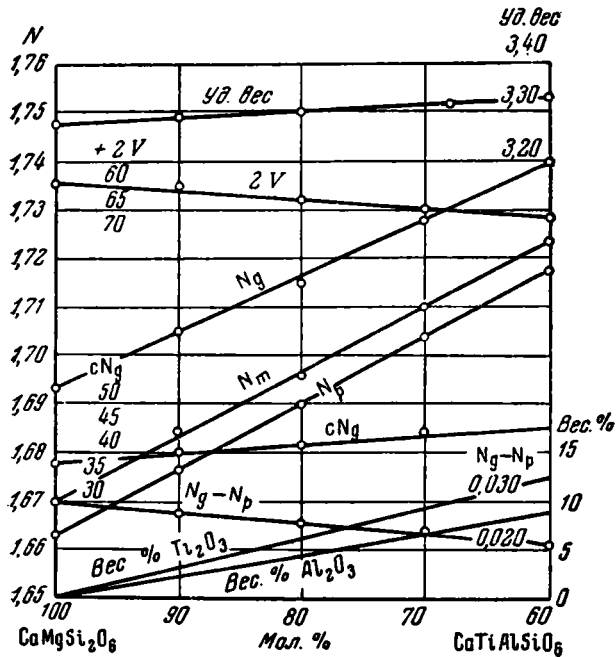
Для иллюстрации можно привести характеристику двух сплавов: 1) 80 мол. % диоксида + 20 мол. % CaTiAlSiO_6 и 2) 90 мол. % диоксида + 10 мол. % $\text{CaTi}_2\text{SiO}_6$. И тот и другой имели хорошую степень кристаллизации авгита, но в то время как первый был в сущности мономинеральным, второй содержал стекло и значительное количество темных включений, несомненно содержащих Ti_2O_3 . Равным образом окраска кристаллов первого была интенсивнее и соответственно показатель преломления выше ($N_g = 1,715$), чем для второго ($N_g = 1,704$). Эту разницу в показателях преломления нельзя отнести целиком за счет присутствия в первом $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$; очевидно, что она вызвана меньшим растворением в диоксиде Ti_2O_3 в образце, не содержащем алюминия.

Более наглядную и уже количественную картину этого явления дает анализ авгита, выделенного из сплава, содержащего 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 10 мол. % $\text{CaTi}_2\text{SiO}_6$ + 20 мол. % CaTiAlSiO_6 (аналитик В. А. Молева). Результаты этого анализа приведены в табл. 24.

Приведенные в табл. 24 данные, как и результаты микроскопического исследования двух сплавов, убеждают, что Ti_2O_3 растворена в диоксиде

Результаты химического анализа авгита из сплава диоксида
с 10 мол. % $\text{CaTi}_2\text{SiO}_6$ + 20 мол. % CaTiAlSiO_6

Окислы	Вес. %	Вес % в пересчете на 100	Мол. числа	Атомы	Атомные отношения на основе формулы XYZ_nO_m в пересчете на 10	
SiO_2	45,60	45,47	0,758	O	5,980	5,980
Ti_2O_3	10,31	10,27	0,071	Si	1,698	
Al_2O_3	5,07	5,05	0,049	Al	0,219	1,966
MgO	14,38	14,33	0,355	Ti	0,049	
CaO	24,96	24,88	0,444	Ti	0,274	1,067
				Mg	0,793	
Сумма	100,32	100,00	—	Ca	0,993	0,993
				Сумма	10,000	10,000



Фиг. 24. Диаграмма состав—свойства для изоморфного ряда $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaTiAlSiO}_6$.

в значительно меньшем количестве, чем это обуславливается исходным составом сплава (12, 79 вес. %), но ее все же гораздо больше (в молекулярном отношении), чем Al_2O_3 . Поэтому для соблюдения требуемых структурной формулой авгитов отношений трехвалентный титан в данном случае должен, кроме шестерной координации, находиться также и в четверной, т. е. замещать кремний.

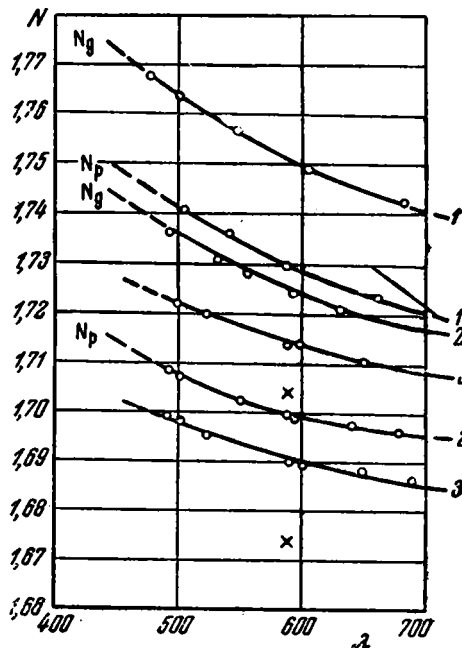
Кроме приведенных в диаграмме (фиг. 24) свойств полученных авгитов, были количественно охарактеризованы также дисперсия светопреломления некоторых их образцов и характер светопоглощения.

Дисперсия светопреломления измерена в ориентированных разрезах ($N_g - N_p$) в отмытых от канадского бальзама шлифах методом выравнивания показателей преломления минерала и иммерсионных жидкостей, для которых предварительно построены были дисперсионные кривые; изменение длины волны применяемого света осуществлялось с помощью монохроматора. Дисперсионные кривые минерала таким образом построены по точкам

Таблица 25

Дисперсия показателей преломления синтезированных титан-авгитов

λ (μ)	Авгит с 20 мол. % CaTiAlSiO_6		Авгит с 40 мол. % CaTiAlSiO_6	
	N_g	N_p	N_g	N_p
475	—	—	1,7585	—
493	1,7260	—	—	—
500	—	—	1,7535	—
505	—	—	—	1,7305
508	—	1,697	—	—
525	1,721	—	—	—
540	—	—	—	1,7255
546	—	—	1,7465	—
550	—	1,692	—	—
555	1,7180	—	—	—
586	—	—	—	1,7190
593	1,7140	—	—	—
595	—	1,6885	—	—
603	—	—	1,7385	—
630	1,7110	—	—	—
640	—	1,6875	—	—
660	—	—	—	1,7130
675	—	1,6865	—	—
690	1,7080	—	1,7325	—



Фиг. 25. Дисперсия светопреломления кристаллов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaTiAlSiO}_6$.

1 — 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 40$ мол. % CaTiAlSiO_6 ; 2 — 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 20$ мол. % CaTiAlSiO_6 ; 3 — Кассельский диопсид по Эрнсту (Ernst, 1936); x — синтезированный диопсид.

пересечения их с дисперсионными кривыми иммерсионных жидкостей. Измерения дисперсии проведены для N_g и N_p авгитов, содержащих соответственно 20 и 40 мол. % CaTiAlSiO_6 . Результаты приведены в табл. 25 и представлены на фиг. 25.

Для сравнения на фиг. 25 нанесены кривые дисперсии показателей преломления для кассельского диопсида по Эрнсту (Ernst, 1936). В табл. 26 дана дисперсия двупреломления, вычисленная на основании фиг. 25.

Приведенная в табл. 25 и 26, а также на фиг. 25 характеристика дисперсии титан-авгитов показывает, что это свойство наиболее сильно проявляется в коротковолновой части спектра, причем оно усиливается по мере обогащения авгита титаном. В связи с этим стоит наблюдающееся при изучении шлифов авгитов, богатых титаном, отсутствие угасания в скрещенных николях для отдельных зерен. В этой связи следует также отметить, что для этих авгитов велика и дисперсия оптических осей. В разрезах, перпендикулярных оптической оси, на выпуклой стороне гиперболы наблюдается красноватое окрашивание, на вогнутой — синеватое, т. е. $g > v$.



Фиг. 26. Сплав: 70 мол. % CaMgSiO_6 ; 30 мол. % CaTiAlSiO_6 . Увел. 46, без анализатора. Цветная фотография.



Фиг. 27. Сплав: 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 40 мол. % CaTiAlSiO_6 . Увел. 46, без анализатора. Цветная фотография.

Характер окраски титан-авгитов иллюстрируется фиг. 26 и 27 (цветные микрофотографии), а результаты количественных измерений цветности приведены в табл. 27 и на фиг. 28. Эти последние получены путем измерения на микрофотометре Берека светопрозрачности шлифовых препаратов для разрезов зерен N_g-N_p . Способ вычисления величины светопрозрачности D и коэффициента светопоглощения K тот же, что и при вычислении их для железистоокисных авгитов (см. выше).

Приведенные в табл. 27 данные, а особенно график фиг. 28 показывают, что характер светопоглощения для различных представителей синтезированного ряда титан-авгитов сохраняется одинаковым. Он выражается в монотонном и весьма незначительном понижении коэффициента светопоглощения от коротковолновой к длинноволновой части спектра, причем различие в интенсивности поглощения по обоим направлениям незначительно и всюду одинаково. Это приводит к тому, что явление плеохроизма в данной серии выражено весьма слабо, и характер его заключается лишь в изменении интенсивности окраски, но не ее тона. Вполне естественно, что для образца с меньшим содержанием титана кривые светопреломления располагаются соответственно ниже и расстояние между ними меньше, чем для образца, более богатого титаном. Плеохроизм природных титан-авгитов, как отмечается многими авторами, также незначителен.

В итоге проведенных исследований можно считать установленным следующее.

1. Путем плавления и последующей кристаллизации смесей, составленных из $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и CaTiAlSiO_6 , можно получать в соответствующих экспериментальных условиях кристаллические агрегаты, состоящие в основном из авгита.

2. Эти авгиты по окраске и другим оптическим свойствам в общем вполне

Таблица 26

Дисперсия двупреломления синтезированных титан-авгитов

λ ($m\mu$)	Авгит с содержанием 20 мол. % CaTiAlSiO_6 .	Авгит с содержанием 40 мол. % CaTiAlSiO_6 .
	$N_g - N_p$	$N_g - N_p$
450	0,028	0,025
500	0,027	0,023
550	0,026	0,022
600	0,024	0,021
650	0,023	0,020
700	0,022	0,020

Таблица 27

Светопрозрачность (D) и коэффициент светопоглощения (K) синтезированных титан-авгитов

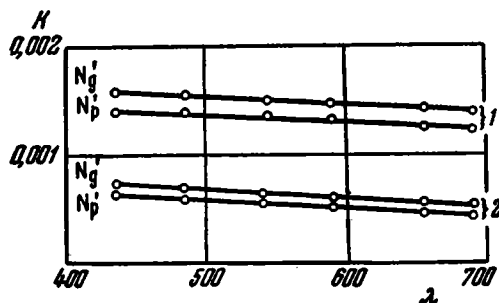
λ ($m\mu$)	Авгит с 20 мол. % CaTiAlSiO_6 .				Авгит с 40 мол. % CaTiAlSiO_6 .			
	$D(N_g)$	$D(N_p)$	$K(N_g)$	$K(N_p)$	$D(N_g)$	$D(N_p)$	$K(N_g)$	$K(N_p)$
436	0,595	0,556	0,00066	0,00075	0,134	0,103	0,00139	0,00157
486	0,658	0,616	0,00059	0,00069	0,165	0,132	0,00139	0,00156
546	0,704	0,670	0,00056	0,00064	0,206	0,178	0,00136	0,00149
589	0,746	0,706	0,00050	0,00060	0,244	0,214	0,00131	0,00144
656	0,785	0,748	0,00046	0,00056	0,289	0,255	0,00128	0,00141
690	0,792	0,760	0,00046	0,00057	0,324	0,286	0,00123	0,00133

сходны с природными титан-авгитами и отличаются от них лишь отсутствием структур песочных часов.

3. В их химическом составе в переменных количествах присутствует трехвалентный титан, содержание которого доходит до 12,25 вес. %.

4. Количественные соотношения элементов в решетке легко укладываются в структурную формулу авгитов XYZ_2O_6 при отнесении всего алюминия к четверной координации, а титана к шестерной.

5. Стехиометрические отношения окислов допускают изображение состава авгитов как изоморфной смеси из диоксида и $Ca(Ti, Al)_2SiO_6$ (силикат Чермака).



Фиг. 28. Кривые светопоглощения авгитов, содержащих Ti_2O_3 .

1 — 60 мол. % $CaMgSi_2O_6$ + 40 мол. % $CaTiAlSiO_6$; 2 — 80 мол. % $CaMgSi_2O_6$ + 20 мол. % $CaTiAlSiO_6$.

6. Вхождение трехвалентного титана в решетку авгита в отсутствие алюминия затруднено, причем для обеспечения отношения элементов, требуемых структурной формулой авгитов, часть титана необходимо отнести к четверной координации.

7. Изменения оптических свойств и удельного веса в ряду синтезированных титан-авгитов связаны линейной зависимостью с химическим составом.

Из всего этого с несомненностью вытекает, что в синтезированном ряду мы имеем серию твердых растворов, в которых трехвалентный титан может содержаться в весьма существенных количествах, и в то же время именно содержание титана является главнейшим фактором, обуславливающим специфические оптические свойства этих авгитов.

В свете установленного в настоящем разделе не вызывает сомнений вопрос о происхождении окраски природных титан-авгитов; она связана безусловно с трехвалентным титаном, однако это отнюдь не исключает присутствия в природных титан-авгитах и четырехвалентного титана. Количественная роль четырехвалентного титана и влияние его на оптические свойства титан-авгитов также должны быть выяснены экспериментально.

4. Авгиты с четырехвалентным титаном

Данные экспериментальных исследований, касающихся трехвалентного титана в составе авгитов, приведенные в предыдущем разделе, убеждают, что и в соответствующих природных образованиях полуторная окись титана может играть и несомненно играет весьма существенную роль. Особенно интересным является тот факт, что структура авгитов допускает присутствие в ней такого количества Ti_2O_3 (12,25 вес. %), которое заведомо больше всех известных чисел общего содержания титана (в пересчете на TiO_2) для природных титан-авгитов. В свете этих данных становится очевидным, что связывать особенности природных титан-авгитов главным образом с содержанием в них Ti^{4+} , как то обычно делается и нередко потому лишь, что аналитическое определение этого элемента в природных

титан-авгитах может быть дано только в виде TiO_2 , нет достаточных оснований.

С другой стороны, имеются все данные считать, что и четырехвалентный титан может в широких пределах входить в решетку авгитов. Однако количественная роль его и влияние на оптические свойства авгитов, а в известной мере также и структурное положение Ti^{4+} в решетке до настоящего времени остаются неясными. Здесь, так же как и в случае Ti_2O_3 , необходим специальный эксперимент.

В собственно титановых минералах (модификация TiO_2 , перовскит, сфен, рамзаит и др.) четырехвалентный титан, как показывает рентгеноструктурный анализ, октаэдрически окружен кислородом, т. е. находится в шестерной координации. Следует поэтому ожидать, что и изоморфные замещения им других элементов в различных минералах происходят в той же координации.

Наиболее естественным с кристаллохимической точки зрения является замещение четырехвалентным титаном иона магния, поскольку ионные радиусы их близки (соответственно 0,64 Å и 0,78 Å).

Примером такого рода замещений может служить система $Al_2MgO_4 - MgTiO_4$, для которой Гольдшмидт (Goldschmidt, 1926) показал возможность образования смешанных кристаллов, а позднее Позняк и Барт (Barth, 1931₂) доказали полную растворимость. Для силикатных минералов замещение магния титаном доказано, например, для группы титано-клиногумитов (И. Д. Борнеман-Старынкевич и В. С. Мясников, 1950).

Что касается пироксенов, то здесь также можно ожидать, что при вхождении в решетку Ti^{4+} будет становиться на место Mg^{2+} .

Чтобы такое замещение могло произойти, требуется, однако, по правилу Паулинга, выравнивание баланса валентностей. Так как каждый ион четырехвалентного титана обуславливает появление в структуре пироксена двух дополнительных положительных валентностей в катионной группе, для компенсации необходимо появление двух дополнительных валентностей и в анионной группе. Последнее может быть осуществлено заменой двух тетраэдров SiO_4^{4-} двумя тетраэдрами AlO_4^{5-} .

Таким образом, обязательным требованием стабильности структуры пироксена при вхождении в нее четырехвалентного титана при условии, что он замещает магний, должно быть одновременное введение в эту структуру соответствующего титану количества Al^{3+} , становящихся в четверную координацию вместо кремния. Эта обязательность совместного нахождения того и другого, при количественном отношении их не меньшем, чем один ион титана на два иона алюминия, и должна являться показателем того, что в данной структуре положение магния частично замещено титаном, а кремния — алюминием.

Следовательно, при замене Mg^{2+} на Ti^{4+} составной частью структуры титан-авгитов необходимо считать компонент $CaTiAl_2O_6$. Последний хотя и отличается от обычного силиката Чермака характером валентности своих составляющих, по структурному положению своему в решетке пироксена вполне ему подобен. Однако в природных титан-авгитах соотношение TiO_2 и Al_2O_3 не является строго постоянным, а существенно меняется. Нередко содержание в них Al_2O_3 бывает недостаточным, чтобы связать всю имеющуюся двуокись титана в компонент $CaTiAl_2O_6$. Приходится поэтому допустить, что роль алюминия как элемента, становящегося на место кремния и компенсирующего тем самым избыточные в структуре положительные валентности, обусловленные замещением магния титаном, могут выполнять и другие присутствующие в титан-авгите трехвалентные элементы, в частности железо.

Практическое приложение представлений о компоненте $CaTiAl_2O_6$ как изоморфной составляющей титан-авгитов было осуществлено Бартом

(Barth, 1931₂) в конкретном случае расчета формулы титан-авгита из базальтов Маркизовых островов и в тех же целях П. И. Лебедевым (1935) для титан-авгита из габбро горы Патун. И в том и в другом случаях была установлена хорошая увязка данных химического анализа, что как будто указывает на полную рациональность применения к титан-авгитам именно такого принципа расчета.

В табл. 28 приводится расчет анализа титан-авгита, осуществленный Бартом¹.

Таблица 28

Титан-авгит из базальта Маркизовых островов

Окислы	Вес. %	Мол. числа	Оливин	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$	$\text{CaTi}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_6$	CaSiO_3 MgSiO_3 FeSiO_3
SiO_2	47,11	781	10	16	—	751
TiO_2	3,75	47	—	—	47	—
Al_2O_3	3,00	29	—	—	29	—
Fe_2O_3	3,84	24	—	4	18	—
FeO	12,20	170	7	—	—	163
MgO	16,65	411	14	—	—	397
CaO	13,54	241	—	—	47	194
Na_2O	0,22	4	—	4	—	—
K_2O	0,03	—	—	—	—	—
Сумма . . .	100,34	—	—	—	—	—

Отсюда вычислено содержание в мол. %:

$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	1,8
$\text{CaTi}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_6$	10,9
$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	22,4
$\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	46,0
$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	18,9
	100,0

В конкретном примере расчета Барта, как видим, оказалось, что для связывания всего титана имеющегося алюминия нехватает, но если в положение последнего поставить и все трехвалентное железо, то титан вполне точно увяжется в компонент $\text{CaTi}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_6$. В этом Барт видит доказательство того, что не только алюминий замещает кремний, но что замещает его и трехвалентное железо.

Тем не менее, сказанным отнюдь не исключается возможность замены в пироксенах четырехвалентным титаном также и кремния.

Как только что было показано, а также и по ряду других данных (железосодержащие полевые шпаты, железистоокисные авгиты и т. д.) имеются веские основания допускать замену кремния трехвалентным железом, хотя ион Fe^{3+} имеет несколько больший радиус (0,67 Å), чем ион Ti^{4+} (0,64 Å). С другой стороны, выше отмечалось, что в некоторых специальных случаях необходимо предполагать, что и трехвалентный титан замещает кремний. В этой связи естественно ожидать, что и четырехвалентный титан может становиться на место кремния. Но если это так, то тем самым теряет силу доказательство замены четырехвалентным титаном именно магния вышеотмеченным совместным вхождением в решетку пироксена

¹ Табл. 28 целиком дается по оригиналу статьи Барта, хотя последним допущены некоторые неточности.

титана и алюминия или другого трехзарядного иона. В этом случае (замена кремния титаном) вместо компонента $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, где титан представляется находящимся в шестерной координации, а алюминий замещает кремний, мы будем иметь химически тождественный и структурно аналогичный ему компонент CaAlAlTiO_6 , в котором титан будет замещать кремний, а трехвалентные ионы в равных количествах займут места кремния и магния.

В таком случае вовсе не обязательно, чтобы в валовом химическом составе авгита на один атом титана приходилось два атома трехвалентных элементов. Количество последних может быть произвольным, или даже алюминий может полностью отсутствовать, так как замещение кремния на Ti^{4+} изовалентно.

Таким образом, получение смешанных кристаллов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, а равным образом и хорошая увязка результатов анализов природных титан-авгитов при соответствующем их пересчете (см. выше) еще ничего не говорят о структурном положении в решетке пироксенов четырехвалентного титана.

Возможность замены кремния на четырехвалентный титан в пироксенах допускали В. И. Вернадский и С. М. Курбатов (1937), полагавшие, что здесь эта замена может быть осуществлена изоморфным растворением компонента RTiO_3 .

А. Е. Ферсман (1934), наоборот, на основании теории группировки атомов в сложных системах по величинам их ионных радиусов считал ошибочным представление о способности Ti^{4+} замещать кремний.

В. Соболев (1947, 1949), анализируя роль отдельных элементов в структурах силикатов и изоморфные замещения их в этих структурах, допускает замену кремния в пироксенах четырехвалентным титаном.

По Махачки (Machatschki, 1930), при высоких температурах титан может замещать кремний, но образовавшиеся таким образом кристаллы при обыкновенной температуре метастабильны.

Барт (Barth, 1931) сообщает о специальной экспериментальной проверке возможности замены кремния титаном в диопсиде, давшей, по его мнению, положительный результат.

Коротко говоря, состояние исследований по данному вопросу таково, что в настоящее время нельзя с полной категоричностью высказаться ни за, ни против замены кремния титаном в пироксенах. Такое замещение вероятно; однако решительных доказательств того, что оно действительно происходит, пока еще не получено.

При проведении описываемых ниже экспериментов по синтезу и изучению титан-авгитов, главное внимание было уделено выяснению вопроса о возможности растворения в диопсиде компонента $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, количественной оценке этого явления и установлению зависимости оптических свойств полученных авгитов от их состава. Попутно с этим были предприняты также попытки выяснения и структурного положения Ti^{4+} в пироксенах путем синтеза титан-авгитов в некоторых специально подобранных системах.

Для получения титан-авгитов на основе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ шихтовые массы составлялись, как и ранее, из химически чистых препаратов. В качестве исходных веществ брались SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и свежепрокаленные CaO и MgO . Перед плавлением приготовленные смеси тщательно гомогенизировались длительным растиранием в агатовой ступке, а кроме того, они трижды переплавлялись с промежуточным дроблением и растиранием сплавов. Из приготовленных таким образом вполне однородных составов при последнем плавлении брались пробы стекла. Получаемые стекла имели желтую окраску, постепенно сгущающуюся по мере увеличения в сплаве содержания титана. Далее расплав переводился на кристаллизацию,

осуществляемую путем медленного (6—8 часов) снижения температуры от 1400° (жидкий расплав) до 1100° (полное затвердевание). Затем охлаждение шло быстро при выключенной печи. Для полного исключения загрязнения материала в процессе плавки все пробы плавилась и кристаллизовались в платиновых тиглях. Синтез проведен в печах с окислительной атмосферой.

В табл. 29 приводятся составы исходных смесей.

Таблица 29

Составы исходных смесей для синтеза авгитов с четырехвалентным титаном

Мол. %		Вес. %				
CaMgSi ₂ O ₆	CaTiAl ₂ O ₆	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
100	—	55,48	—	—	25,89	18,63
90	10	49,44	3,66	4,67	25,63	16,60
80	20	43,51	7,25	9,24	25,38	14,62
70	30	37,70	10,77	13,74	25,13	12,66
60	40	32,00	14,23	18,13	24,89	10,75
50	50	26,41	17,61	22,46	24,65	8,87

В результате многочисленных опытов по кристаллизации расплавов, проведенных при различных термических режимах с целью выявить оптимальные условия кристаллизации пироксена, в конце концов для сплавов с 10, 20, 30 и 40 мол. % CaTiAl₂O₆ была получена вполне удовлетворительная кристаллизация этого минерала. В сплаве с 50 мол. % CaTiAl₂O₆ пироксена получить не удалось, несмотря ни на варьирование температуры кристаллизации, ни на удлинение времени отжига (примерно до 20 часов). Вместо пироксена этот сплав содержал большое количество темных в прозрачном шлифе выделений перовскита, шпинель и стекло. Перовскит и шпинель характерны также для сплава с 40 мол. % CaTiAl₂O₆, но здесь их значительно меньше, а преобладающей фазой является пироксен (пироксена около 90%, перовскита 5—6% и шпинели 0,2—0,3% по объему). Характер кристаллизации сплавов показан на фиг. 29—32.

Сплавы с 10, 20 и 30 мол. % CaTiAl₂O₆ оказались, в сущности, мономинеральными, остаточное стекло в них играет практически ничтожную роль, его примерно не более 3—5%. Слагающий сплав пироксен прекрасно окристаллизован, имеет характерно выраженную спайность, отличается чистотой. Однако не все зерна его строго гомогенны, а некоторые имеют заметно выраженную зональность. Поперечник зерен достигает 1—2 мм; они по преимуществу изометричны. Характерной особенностью минерала, присущей всем сплавам, является полное отсутствие какого бы то ни было окрашивания его. В шлифе он бесцветен, равным образом и мономинеральные сплавы снежнобелые. В сплавах, характеризующихся присутствием перовскита (30 и 40 мол. % CaTiAl₂O₆), появляется постепенно сгущающееся палевое окрашивание.

Здесь кстати следует отметить, что бесцветные титан-авгиты встречаются и среди природных образований. Бесцветные или слабо окрашенные титан-авгиты отмечаются, например, Пирсоном (Pirsson, 1905) для штата Монтаны.

Детальное микроскопическое исследование сплавов в прозрачных шлифах и иммерсионных препаратах показало, что выделившийся пироксен по всем своим константам резко отличается от диопсида, причем соответственно увеличению содержания в сплавах CaTiAl₂O₆ числовые значения



Фиг. 29. Сплав: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 20 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. Увел. 90, без анализатора.



Фиг. 30. Сплав: 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. Увел. 90, без анализатора.



Фиг. 31. Сплав: 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 40 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. Выделения перовскита в стекле (закалка 1320°). Увел. 90, без анализатора.



Фиг. 32. Сплав: 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 40 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. Полная кристаллизация, пироксен + перовскит. Увел. 90, без анализатора.

показателей преломления, $2V$ и cN_g увеличиваются, а двупреломление падает.

Эти изменения констант иллюстрируются табл. 30, в которой приводятся также и светопреломление соответствующих стекол.

Таблица 30

Оптические константы пироксенов в серии синтезированных сплавов

Состав сплавов	N (стекло)	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	cN_g	$2V$
Диоксид чистый	1,602	1,694	1,671	1,664	0,030	38,5°	+59°
» +10 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	1,624	1,714	—	1,688	0,026	45,0	+63
» +20 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	1,649	1,736	1,721	1,715	0,021	51,0	+66
» +30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	1,670	1,760	1,748	1,743	0,017	59,0	+70
» +40 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	1,692	1,760	—	1,743	0,017	59,0	+71
» +50 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	1,714	—	—	—	—	—	—

Приведенные в табл. 30 данные не оставляют сомнений в том, что полученные пироксены являются титан-авгитами, что, впрочем, можно было заключить и на основании мономинеральности отдельных сплавов. Однако, поскольку в составе последних присутствует стекло, полностью отождествить состав авгита с составом сплава было бы неверным. Интересным фактом является полное совпадение констант авгита из сплавов с 30 и 40 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. Как отмечалось выше, эти сплавы при преобладающем развитии в них авгита отличаются друг от друга тем, что в первом перовскита нет совершенно, тогда как второй характеризуется значительным содержанием его (см. фиг. 30 и 32). Непосредственный подсчет перовскита в этом последнем показывает, что содержание его составляет 5% по объему, что соответствует 5,88 вес.%. Для данного сплава стекло практически отсутствует, а в наблюдающейся шпинели растворение заметных количеств титана невозможно, во-первых, потому, что ее очень мало (0,2—0,3%), а во-вторых, потому, что шпинель характеризуется светопреломлением, свойственным чистому $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1,716). Таким образом, весь титан можно считать распределенным исключительно в авгите и перовските. 5,88 вес. % перовскита содержат 3,53 вес. % TiO_2 , следовательно в авгите этого сплава (см. табл. 29) двуокиси титана должно быть, грубо говоря, около 10,5% (14,23—3,53 = 10,70). Но это как раз то число, которое характеризует содержание двуокиси титана в сплаве с 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ (10,77%). Поскольку этот сплав не содержит перовскита, а состоит в сущности из одного авгита, необходимо считать состав последнего в отношении TiO_2 тождественным с составом авгита из сплава с 40 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. В этом находит свое оправдание совпадение констант авгитов из обоих сплавов, и это значит, с другой стороны, что здесь мы обнаруживаем примерную границу растворимости четырехвалентного титана в диоксиде.

Для уточнения состава полученных авгитов они были выделены из сплавов и проанализированы. Для этой цели были взяты образцы сплавов с 20 и 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, характеризующиеся полным отсутствием перовскита и шпинели, отсутствием вростков стекла в теле пироксена и вообще малым содержанием его. Сплавы, по принятому в данном исследовании методу, сначала дробились и фракционировались на ситах, а затем фракция, оставшаяся на сите с 10 000 отверстий на 1 см^2 и прошедшая через сито с 7000 отверстий на 1 см^2 , подвергалась химической обработке. Первоначально она нагревалась в течение 1,5—2 часов в горячей соляной кислоте (1 : 3)

для разложения стекла, а затем обрабатывалась кипящим раствором Na_2CO_3 для растворения выпавшей студенистой SiO_2 . После такой обработки получался препарат, целиком состоящий из авгита. Контрольное изучение его под микроскопом не обнаружило изменения оптических свойств авгита; зерна остались прозрачными, имели резкие контуры и сохранили первоначальные константы преломления, а вместе с тем стекло совершенно отсутствовало. Таким образом, материал не вызывал никаких сомнений в смысле пригодности его для химического анализа в качестве чистого авгита.

Результаты химических анализов, проведенных химиком В. А. Молевой, приводятся в табл. 31.

Таблица 31

Химический состав синтезированных титан-авгитов

Оксиды	Авгит из сплава с 20 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$			Авгит из сплава с 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$		
	Вес. %	Вес. % в пересчете на 100	Мол. числа	Вес. %	Вес. % в пересчете на 100	Мол. числа
SiO_2	43,80	43,60	0,726	38,02	37,86	0,631
TiO_2	7,34	7,31	0,091	11,00	10,95	0,136
Al_2O_3	9,40	9,36	0,091	13,52	13,46	0,132
MgO	14,80	14,73	0,365	13,00	12,95	0,321
CaO	25,10	25,00	0,446	24,88	24,78	0,443
Сумма	100,44	100,00	—	100,42	100,00	—

Полученные результаты поразительно близки к составам соответствующих исходных смесей (ср. табл. 29). Расхождения в общем не выходят за пределы ошибок анализа, и, таким образом, формально состав авгитов можно было бы отождествить с составом исходных смесей. Однако при внимательном рассмотрении результатов анализа отчетливо выступает тенденция, проявлявшаяся и ранее в рядах железоокисных, глиноземистых и титанистых авгитов, некоторого снижения количества кальция при одновременном увеличении суммарного количества магния и замещающих его элементов (к последним пока что условно относится четырехвалентный титан). Поэтому и в данном случае вряд ли это обстоятельство можно игнорировать.

В табл. 32 и 33 даны соответственно пересчеты анализов на компоненты и атомные числа по формуле авгитов XYZ_2O_6 .

Из этих пересчетов вполне наглядно выступает преобладание катионов шестерной координации над катионами восьмерной координации.

Наблюдаемое несоответствие данных анализа составу исходных смесей однако столь незначительно, что при установлении зависимости оптических свойств от состава последний можно представить в компонентах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, объединив $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ с диопсидом. В данном случае это вполне закономерно, потому что замена 1% $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (см. табл. 32) на такое же количество диоксида не может повести к заметному изменению констант авгита. Эти изменения во всяком случае не выйдут за пределы ошибок обычных микроскопических определений.

Следовательно, при построении диаграммы состав—свойства для изученного ряда авгитов мы можем представить составы опорных анализируемых авгитов так, как они представлены в табл. 34.

Молекулярное содержание компонентов в синтезированных титан-авгитах

Окислы	Авгит из сплава с 20 мол. % CaTiAl ₂ O ₆ (1)				Авгит из сплава с 30 мол. % CaTiAl ₂ O ₆ (2)			
	CaTiAl ₂ O ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание	CaTiAl ₂ O ₆	CaMgSi ₂ O ₆	MgSiO ₃	Примечание
SiO ₂	—	0,710	0,010	Избыт. SiO ₂ 0,006= =0,36%	—	0,622	0,010	—
TiO ₂	0,091	—	—	—	0,132	—	—	Избыт. TiO ₂ 0,004= =0,32%
Al ₂ O ₃	0,091	—	—	—	0,132	—	—	—
MgO	—	0,355	0,010	—	—	0,311	0,010	—
CaO	0,091	0,355	—	—	0,132	0,311	—	—

Отсюда вычисляется состав авгитов в мол. %:

Компоненты	Авгит из сплава	
	(1)	(2)
CaTiAl ₂ O ₆	20,2	29,5
CaMgSi ₂ O ₆	78,8	69,5
Mg ₂ Si ₂ O ₆	1,0	1,0
Сумма	100,0	100,0

Таблица 33

Атомные отношения на основе формулы XYZ₂O₆

Атомы	Авгит из сплава с 20 мол. % CaTiAl ₂ O ₆		Авгит из сплава с 30 мол. % CaTiAl ₂ O ₆	
	Атомные числа в пересчете на 10			
O	6,003	6,003	6,001	6,001
Si	1,604	2,005	1,406	1,995
Al	0,401		0,589	
Ti ⁴⁺	0,201	1,007	0,302	1,017
Mg	0,806		0,715	
Ca	0,985	0,985	0,987	0,987
Сумма	10,000	10,000	10,000	10,000

Сводная диаграмма изменения оптических свойств авгитов в изученном ряду дана на фиг. 33. На ней сплошными кружками обозначены свойства анализированных авгитов, крестиками — неанализированных образцов.

Таблица 34

Состав авгитов в компонентах диопсид — $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$

Компоненты	Авгит из сплава с 20 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	Авгит из сплава с 0 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$
Диопсид	79,8	70,5
$\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$	20,2	29,5
Сумма	100,0	100,0

На диаграмме нанесены также удельные веса авгитов, определенные описанным выше способом, а также светопреломление стекол исходных расплавов. Удельный вес авгита из сплава с 40 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ определен вычислением из удельного веса сплава после обработки его в раздробленном состоянии последовательно горячей HCl (1 : 3) и кипящей содой для удаления стекла. Для такого препарата, состоящего из авгита с вростками в нем перовскита, получен удельный вес

$3,403 \text{ г/см}^3$. Так как по микроскопическому подсчету авгит содержит 5 объемных процентов перовскита, то, принимая удельный вес последнего равным 4 г/см^3 , очевидно будем иметь следующее равенство:

$$3,403 = \frac{95 \cdot d + 5 \cdot 4}{100},$$

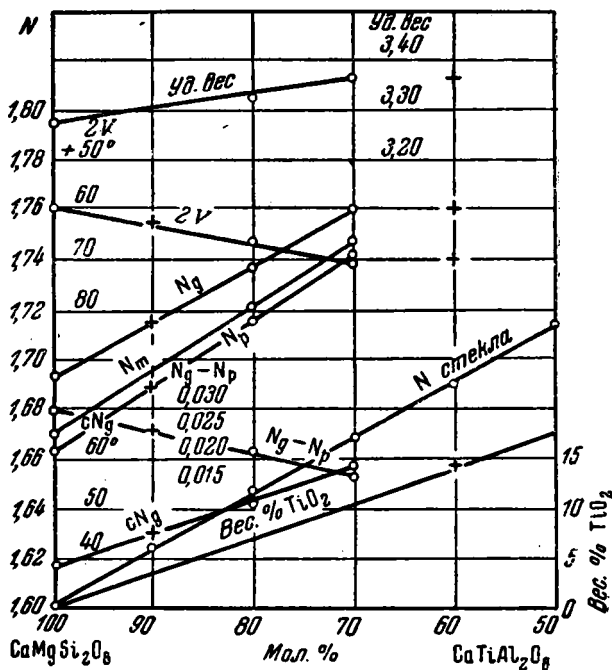
где d — удельный вес авгита.

Отсюда

$$d = \frac{3,403 \cdot 100 - 20}{95} = 3,369.$$

Весьма показательно, что удельный вес авгита из сплава с 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ равен $3,367$, т. е. совпадает с только что определенным; это еще раз доказывает, что авгиты обоих сплавов тождественны по составу.

Обращаясь к анализу диаграммы в целом, мы видим, что изменения оптических свойств авгита (исключая цветность минерала) происходят, в общем, в том же направлении, как и в случае растворения Ti_2O_3 . Одновременно с ростом показателей преломления угла оптических осей и угла угасания n_N наблюдается уменьшение двуупреломления. Однако абсолютные значения этих изменений для авгитов с четырехвалентным титаном несколько больше, в связи с чем и наклон соответствующих кривых на диа-



Фиг. 33. Диаграмма состав—свойства для изоморфного ряда $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaTiAl}_2\text{O}_6$.

грамме более крутой. Поскольку авгиты двух последних сплавов по оптическим свойствам тождественны, кривые изменения свойств доведены лишь до составов с 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, что соответствует пределу растворимости Ti^{4+} в авгите.

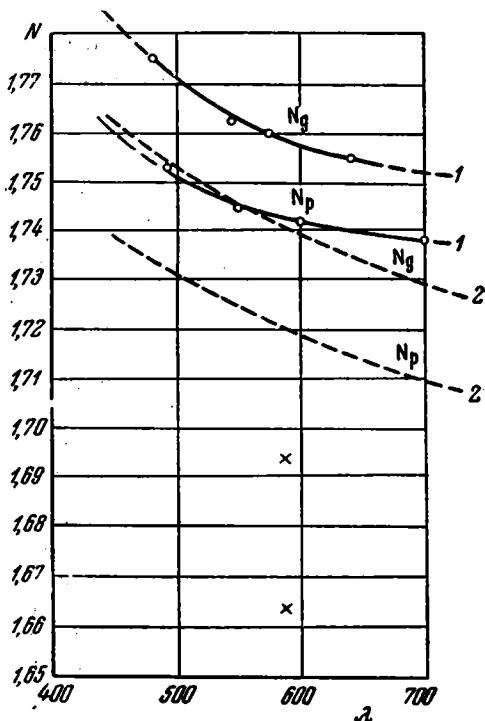
Для образца с 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ была измерена в ориентированном по N_g-N_p разрезе минерала дисперсия показателей преломления. Результаты приведены в табл. 35 и представлены на фиг. 34.

Для сравнения в табл. 35 и на фиг. 34 приведены аналогичные данные по авгиту с 12, 25 вес. % Ti_2O_3 (40 мол. % CaTiAlSiO_6). Сопоставление этих данных показывает, что для авгитов с четырехвалентным титаном дис-

Таблица 35.

Дисперсия показателей преломления титан-авгитов

λ (μm)	Авгит с 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$		Авгит с 40 мол. % CaTiAlSiO_6	
	N_g	N_p	N_g	N_p
475	—	—	1,7585	—
480	1,776	—	—	—
493	—	1,7535	—	—
500	—	—	1,7535	—
505	—	—	—	1,7305
540	—	—	—	1,7255
545	1,763	—	—	—
553	—	1,7451	1,7465	—
573	1,760	—	—	—
586	—	—	—	1,7190
595	—	1,7425	—	—
603	—	—	1,7385	—
640	1,755	—	—	—
660	—	—	—	1,7130
690	—	—	1,7325	—
700	—	1,7377	—	—



Фиг. 34. Дисперсия светопреломления титан-авгитов.

1 — 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$;
2 — 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 40 мол. % CaTiAlSiO_6 ; x — синтезированный диопсид.

персия светопреломления более интенсивна в коротковолновой части спектра, тогда как для авгитов с Ti_2O_3 она более или менее одинакова во всем интервале примененных длин волн. Точно такая же закономерность наблюдается и в отношении дисперсии двупреломления. Вычисленная на основании фиг. 34 дисперсия двупреломления этих авгитов дается в табл. 36.

Таблица 36

Дисперсия двупреломления авгитов с четырехвалентным титаном

Образцы	λ (μm)					
	450	500	550	600	650	700
Авгит с 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. . .	0,023	0,020	0,017	0,016	0,014	0,014
Авгит с 40 мол. % CaTiAlSiO_6 . . .	0,025	0,023	0,022	0,021	0,020	0,020

Таким образом, в свете приведенных экспериментальных данных становится очевидным, что компонент $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ может в больших пределах растворяться в диопсиде, вызывая последовательное изменение его свойств и превращая его в титан-авгит, хотя этот титан-авгит резко отличается от большинства природных специфическим признаком — отсутствием окраски.

Значительный интерес представлял далее вопрос о замене в компоненте $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ алюминия другими трехвалентными элементами. Если алюминий компенсирует в структуре авгита дополнительные валентности, обусловленные титаном, и в связи с этим становится в положение кремния, то спрашивается, могут ли эту функцию выполнять также и другие трехвалентные элементы? Для решения этого вопроса было проделано следующее.

Были сплавлены и закристаллизованы две смеси: 1) 90 мол. % диоксида с 10 мол. % $\text{CaTiFe}_2\text{O}_6$ и 2) 80 мол. % диоксида с 20 мол. % $\text{CaTiFe}_2\text{O}_6$.

Следует сразу же отметить, что ни в том, ни в другом случае полной номинеральности сплавов, как то было при синтезе авгитов с таким же процентным содержанием $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, получить не удалось. Не были однородными и выделившиеся кристаллы пироксена, несмотря на многочисленные попытки получить их таковыми. Однако факт растворения в них железа не вызывал сомнений, поскольку они оказались интенсивно окрашенными, в характерный для окисного железа желто-красноватый цвет. Негомогенность кристаллов заключалась, главным образом, в их зональности, подчеркнутой различием интенсивности окраски по зонам (сгущение окраски от центра к периферии зерен) и увеличением угла угасания (cN_g) от внутренних зон к наружным. В краевых зонах зерен отчетливо проявлялся плеохроизм, причем характер его оказался таким же, как и у чистых железозакисных авгитов (по N_g желто-коричневато-красноватый, по N_p — зелено-желтый). Окраска и соответственно плеохроизм кристаллов в сплаве с большим содержанием железа были более интенсивными. В качестве сопутствующих пироксену фаз в подчиненном количестве присутствовали: в 1-м сплаве — стекло, отчасти в виде тонких восточков в теле пироксена, главным же образом как выполнение промежутков между зернами, всего около 2—3%, и мелкие выделения изометричных, изотропных, буровато-коричневых зерен перовскита (2—3%), также сосредоточенных в межпироксеновых участках; во 2-м сплаве — ничтожно малое количество стекла, значительное (5—8%) количество перовскита и в единичных не крупных выделениях магнетит и гематит. Микроструктура сплава с 20 мол. % $\text{CaTiFe}_2\text{O}_6$ представлена на фиг. 35. Характерным для обоих сплавов являлось полное отсутствие в пироксене включений других фаз за исключением отмеченных выше тончайших восточков стекла. Подробно оптические константы были определены для пироксена из сплава с 10 мол. % $\text{CaTiFe}_2\text{O}_6$. В сравнении с таковыми для железозакисного авгита они даются в табл. 37.

Приведенные константы показывают в общем близость оптических свойств синтезированных авгитов к чистым железозакисным с таким же содержанием железа и, следовательно, не дают прямых указаний на растворение в исследуемых образцах титана. Поскольку последний присутствует в сопутствующем пироксену перовските, ясно во всяком случае, что содержание его в пироксене должно быть меньшим, чем в исходный шихте. Так как сам пироксен, как отмечено, не содержит включений перовскита, была сделана попытка выделить его из сплавов для химического анализа. Выделение проведено, как и раньше, из тонкоизмельченного сплава (фракция на сите в 10 000 отверстий на 1 см^2 после сита с 7000 отверстий на 1 см^2) сначала оттягиванием на электромагните магнитной фракции, куда ушли железорудные выделения, а также и перовскит (коричнево-бурый, содержит железо), а затем последовательно хими-



Фиг. 35. Сплав: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 20 мол. % $\text{CaTiFe}_2\text{O}_6$. Пироксен + перовскит.
Увел. 90, без анализатора.

Оптические константы авгитов

Образцы	N_g	N_p	$N_g - N_p$	eN_g	$2V$
Авгит из сплава с 10 мол. % $CaTiFe_2O_6$:					
а) центральная зона	1,710	1,680	0,030	47°	+62°
б) краевая зона	1,745	1,711	0,034	67	+84
Авгит, содержащий 89 мол. % $CaMgSi_2O_6$ + 11 мол. % $CaFe_2SiO_6$	1,728	1,698	0,030	43	+63
Авгит из сплава с 20 мол. % $CaTiFe_2O_6$ *	1,780	1,712	—	—	—

* Приведены минимальные показатели преломления центральной зоны и максимальные краевой.

ческой обработкой HCl (1 : 3) и кипящей содой (10%). Результат такой очистки оказался не идеальным, так как под микроскопом в очищенном препарате наблюдалось присутствие перовскита в количестве примерно до 0,7—1%, но все же, для общей ориентировки в химическом составе синтезированных пироксенов, такой материал был признан вполне допустимым.

Результаты анализов, выполненных химиками В. А. Молевой и В. Г. Старостиной, приводятся в табл. 38.

Таблица 38

Химический состав железокислых титан-авгитов

Оксиды	Из сплава с 90 мол. % $CaMgSi_2O_6$ и 10 мол. % $CaTiFe_2O_6$ (анализ В. А. Мо- левой)			Из сплава с 80 мол. % $CaMgSi_2O_6$ и 20 мол. % $CaTiFe_2O_6$ (анализ В. Г. Ста- ростиной)		
	Состав сплава, вес. %	Состав авгита, вес. %	Мол. числа	Состав сплава, вес. %	Состав авгита, вес. %	Мол. числа
SiO_2	48,15	52,10	0,866	41,34	48,39	0,806
TiO_2	3,57	1,50	0,018	6,89	2,18	0,028
Fe_2O_3	7,14	4,56	0,028	13,78	8,05	0,050
MgO	16,17	17,20	0,430	13,88	16,86	0,417
CaO	24,97	24,73	0,441	24,11	24,57	0,437
Сумма	100,00	100,09	—	100,00	100,05	—

Оказалось, что состав пироксенов существенно отличается от состава исходных шихт. Главное отличие состоит в уменьшении содержания Fe_2O_3 и TiO_2 , в связи с чем произошло увеличение количеств остальных составляющих по сравнению с составом исходных шихт. Суммарное содержание TiO_2 и Fe_2O_3 в авгите из сплава с 10 мол. % $CaTiFe_2O_6$ близко к содержанию окиси железа в чисто железокислом авгите с 11 мол. % $CaFe_2SiO_6$ (7,2 вес. % Fe_2O_3). В этом находит объяснение и тот факт, что оптические константы того и другого сравнительно близки.

Если исходить из представления, что титан замещает магний, и в соответствии с этим рассчитать анализ на атомные отношения, взяв за основу структурную формулу авгитов XYZ_2O_6 , мы получаем следующие соотношения элементов (табл. 39).

Таблица 39

Атомные отношения в железоокисных титан-авгитах

Атомы	Авгит из сплава с 9 ¹ мол. % CaMgSi ₂ O ₆ и 1 ¹ мол. % CaTiFe ₂ O ₆		Авгит из сплава с 80 мол. % CaMgSi ₂ O ₆ и 20 мол. % CaTiFe ₂ O ₆	
	Атомные числа в пересчете на 10			
O	6,007	6,007	5,990	5,990
Si	1,910		1,808	
Fe ³⁺	0,078*	2,010	0,126	1,983
Fe ²⁺	0,022		0,049	
Fe ³⁺	0,023		0,049	
Ti ⁴⁺	0,039	1,010	0,063	1,047
Mg	0,948		0,935	
Ca	0,973	0,973	0,980	0,980
Сумма . . .	10,000	10,000	10,000	10,000

¹ При пересчете железо распределено таким образом, что сначала в дополнение к кремнию помещено удвоенное против титана количество его, а затем половина от остатка. Вторая половина железа, естественно, объединена с магнием, где находится и титан.

Нельзя не отметить отсутствия здесь вполне хорошего соответствия данных анализов структурной формулы, но это, как отмечалось, повидимому, стоит в связи с некоторым загрязнением пироксенов. Все же загрязнение не столь существенно, поскольку анализы в общем все-таки согласуются со структурной формулой довольно хорошо.

Таким образом, из приведенных данных по синтезу железоокисных титансодержащих авгитов с полной очевидностью вытекает следующее.

1. Окисное железо в комбинации с двуокисью титана в виде компонента $CaTiFe_2O_6$ изоморфно растворяется в диоксиде и, следовательно, играет роль алюминия при растворении компонента $CaTiAl_2O_6$.

2. Компонент $CaTiFe_2O_6$ растворяется в диоксиде с большим трудом, нежели компонент $CaTiAl_2O_6$.

Основываясь на этих данных, можно высказать предположение, что заменять в компоненте $CaTiAl_2O_6$ алюминий могут также трехвалентные — титан, хром и ванадий. Это можно видеть хотя бы из того, что данные элементы растворяются в диоксиде в значительных количествах и что для их растворения, как это отчасти показано выше (трехвалентный титан) и будет изложено далее (хром и ванадий), требуется создание в сущности тех же условий, что при растворении алюминия и железа. Все это создает благоприятные предпосылки для разнообразия состава титан-авгитов. Его можно разнообразить еще более, вводя в изоморфно смешиваемый с диоксидом компонент, наряду с четырехвалентным титаном и трехвалентным элементом, также и щелочной металл.

Предположив, что титан замещает магний, и поставив в положение кальция замещающий его натрий, мы получаем одну избыточную валентность в катионной группе, для компенсации которой необходима замена одного тетраэдра SiO_4^{4-} на тетраэдр с трехвалентным ионом. Следовательно, если взять, например, компонент NaTiAlSiO_6 , есть все основания ожидать, что он в комбинации с диопсидом даст смешанные кристаллы. Такой опыт был проделан. Было взято 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и 10 мол. % NaTiAlSiO_6 . После плавления и кристаллизации этой смеси получен мономинеральный сплав, состоящий из хорошо гомогенизированных кристаллов с повышенными против чистого диопсида константами светопреломления: $N_g = 1,708 + 0,002$, $N_p = 1,682 + 0,002$. Сомнений в том, что произошло полное изоморфное смешивание взятых компонентов, нет. Этот опыт еще раз подчеркивает, что для изоморфного замещения в авгитах необходимо, помимо возможности замещений для отдельных пар ионов, иметь замещающие ионы в комбинации, стехиометрически отвечающей структурной формуле авгитов XYZ_2O_6 .

Таким образом, представление о силикате Чермака как изоморфной составляющей авгитов значительно расширяется, но вместе с тем усложняется вопрос о методике расчета формулы титан-авгитов по данным химических анализов.

Во всех приведенных примерах синтеза титан-авгитов изоморфно смешивающийся с диопсидом компонент представлялся как такая структурная составляющая диопсида, в которой титан замещает магний. Однако получение смешанных кристаллов в изученных системах, а равным образом и хорошая увязка данных анализа при соответствующих пересчетах для природных титан-авгитов, отнюдь еще не говорят, что изоморфное замещение произошло именно таким образом. Выше уже отмечалось, что при допущении замещения титаном кремния компонент $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, например, структурно можно представить в виде CaAlAlTiO_6 , где титану приписывается структурная функция кремния. Равным образом в последнем примере синтеза титан-авгита со щелочным металлом структурно схему реакции можно представить в следующем виде: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{NaTiAlSiO}_6 \rightarrow \text{CaMgSiTiO}_6 + \text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, т. е. как растворение в диопсиде компонента с частично замещенным на титан кремнием и жадеита, в котором алюминий находится в положении магния.

Интересно в этой связи сопоставить оптические константы щелочного титан-авгита, полученного в последнем опыте, с константами, вычисленными для него в предположении, что реакция пошла по только что рассмотренной схеме растворения титан-диопсида и жадеита. Последнее мы можем сделать на основании диаграммы состав—свойства для системы диопсид — жадеит Винчелла (1949) и экспериментальных данных Барта (Barth, 1931₂). По Барту один вес. % TiO_2 увеличивает показатели преломления диопсида примерно на 0,005. По Винчеллу 10% жадеита должны снизить светопреломление диопсида для N_g на 0,003 и для N_p на 0,001.

Для синтезированных смешанных кристаллов, поскольку они кроме жадеита содержат около 4 вес. % TiO_2 , мы должны иметь: для $N_g = 1,694 + 0,020 - 0,003 = 1,711$; для $N_p = 1,664 + 0,020 - 0,001 = 1,683$. В действительности полученные кристаллы имеют: $N_g = 1,708$ и $N_p = 1,682$. Совпадение получается, таким образом, весьма показательное.

В связи с возможностью такой именно роли титана в пироксенах должны представить существенный интерес попытки непосредственного введения в состав диопсида четырехвалентного титана вместо кремния или, иными словами, получение смешанных кристаллов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaMgTi}_2\text{O}_6$.

Такой синтез был осуществлен Бартом (Barth, 1931₂), причем оказалось, что действительно в данной системе смешанные кристаллы образуются.

Бартом были закристаллизованы две смеси: в одной $\text{CaMgTi}_2\text{O}_6$ были замещены 6% диопсида, в другой такое замещение составляло 10%. И в том и в другом случае получены были вполне гомогенные кристаллы с соответственно повышенными, сравнительно с чистым диопсидом, оптическими константами. На основании этого Барт делает вывод о возможности замены в структуре диопсида кремния титаном. Поскольку, однако, Барт не указывает, какой тигельный материал при синтезе таких диопсидов был им использован, возникает сомнение в отношении соответствия состава полученных титан-диопсидов составу исходных смесей. На основании предыдущего очевидно, что диопсидовый расплав легко поглощает из материала тигля глинозем, если таковой там имеется, и потому при поставленной Бартом задаче, в случае использования, например, фарфорового или алуновдого тигля, титан мог с глиноземом образовать компонент $\text{RO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, который, как уже известно, прекрасно растворяется в диопсиде. Поэтому возникла необходимость проверки опытов Барта в условиях, заведомо исключающих растворение глинозема.

Для этого была выбрана смесь 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 10 мол. % $\text{CaMgTi}_2\text{O}_6$. В платиновом тигле в окислительной атмосфере эта смесь была расплавлена и закристаллизована. Вполне гомогенных кристаллов, как у Барта, получить не удалось, но результат нужно считать подтверждающим данные Барта. При полной кристаллизации сплава он оказался состоящим единственно из диопсида, но интенсивно зонального, что исключало возможность точного определения его оптических констант, соответствующих минералу именно состава взятой смеси. В центральных зонах кристаллов светопреломление их по N_g было 1,714; в краевых оно достигало 1,750. Барт для диопсида данной смеси, подчеркивая, что кристаллы вполне гомогенны, дает $N_g = 1,730$.

Из всего этого ясно, что TiO_2 действительно в отсутствие глинозема растворяется в диопсиде, химически замещает кремнезем. Однако в структурном отношении такую замену кремния на четырехвалентный титан все же нельзя считать безусловно доказанной. Чтобы это было так, надо принять, что в данной структуре на место кремния не может встать магний. Хотя замещение кремния магнием и мало вероятно, все же приходится учитывать, что ионные радиусы Mg^{2+} и Ti^{4+} очень близки, и если титан может встать на место Si^{4+} , то по величине ионного радиуса на это место может быть поставлен и магний. Здесь нужны доказательства другого рода.

Крайне интересно сравнить оптические константы получаемых в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaMgTi}_2\text{O}_6$ титан-диопсидов при разном содержании в них титана с таковыми для диопсидов, в которые титан введен в виде компонента $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, т. е. для которых следует предположить, что он входит в шестерную координацию, а также с диопсидами, содержащими трехвалентный титан. В табл. 40 приводятся данные в отношении светопреломления по N_g и N_p для синтезированных нами авгитов (см. фиг. 24 и 33) и для титан-диопсидов по Барту.

Чтобы сделать данные табл. 40 более наглядными, необходимо учесть влияние на светопреломление имеющегося в наших авгитах глинозема. Это влияние, судя по диаграмме для глиноземистых авгитов (фиг. 16), выражается примерно в увеличении показателя преломления на 0,001 на каждый весовой процент глинозема. Введя в данные табл. 40 соответствующие поправки, получим данные, приведенные в табл. 41.

Из данных табл. 41 видно, что влияние на оптические свойства авгитов трех- и четырехвалентного титана существенно различно (второго более сильное). Вместе с тем данные по титан-диопсидам Барта и наши по авгитам, содержащим четырехвалентный титан, образуют один общий ряд значений. Более наглядно это видно на фиг. 36, где константы составов

Светопреломление авгитов с трех- и четырехвалентным титаном

Авгиты с трехвалентным титаном				Авгиты с четырехвалентным титаном				Диопсид с частичным замещением SiO_2 на TiO_2 по Барту (Barth, 1931.)		
Вес. % Ti_2O_3	Вес. % Al_2O_3	N_g	N_p	Вес. % TiO_2	Вес. % Al_2O_3	N_g	N_p	Вес. % TiO_2	N_g	N_p
2,5	1,8	1,702	1,673	2,5	3,2	1,708	1,680	4,3	1,712	1,685
5,0	3,5	1,711	1,686	5,0	6,4	1,723	1,699	7,3	1,730	1,700
7,5	5,3	1,721	1,696	7,5	9,5	1,740	1,718	—	—	—
10,0	7,1	1,730	1,707	10,0	12,7	1,755	1,735	—	—	—

Таблица 41

Светопреломление диопсида в зависимости от количества растворенных в нем Ti_2O_3 и TiO_2

Вес. %	Ti_2O_3		TiO_2		Примечание
	N_g	N_p	N_g	N_p	
2,5	1,700	1,671	1,705	1,677	По Барту —
4,3	—	—	1,712	1,685	
5,0	1,708	1,683	1,716	1,692	По Барту —
7,3	—	—	1,730	1,700	
7,5	1,716	1,691	1,730	1,708	—
10,0	1,723	1,700	1,740	1,721	

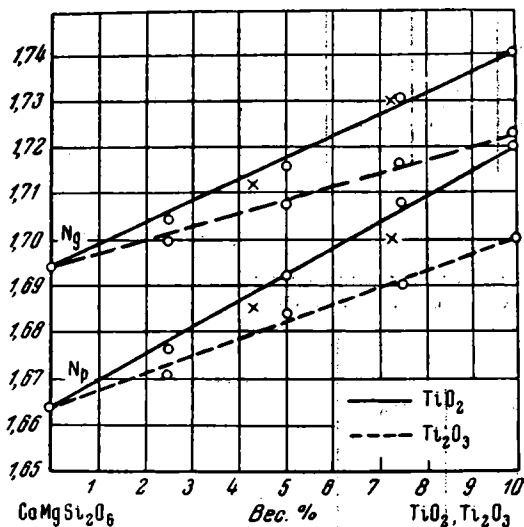
Барта с достаточной точностью ложатся на соответствующие прямые для авгитов с $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$.

Таким образом, и в данном примере мы в оптических константах не находим подтверждения тому, что в одном случае Ti^{4+} структурно замещает кремний, а в другом магний. Скорей наоборот, совпадение констант указывает на одинаковое структурное положение титана в авгитах с $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ и в титан-диопсидах Барта. Если допустить, что титан в том и другом случаях замещает магний, то тем самым необходимо признать для кристаллов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaMgTi}_2\text{O}_6$ замещение кремния на магний, так как другой возможности для стабилизации решетки авгита здесь нет. Наиболее вероятным, однако, кажется обратное предположение, именно, что титан в рассматриваемых кристаллах структурно замещает кремний. Поскольку выше уже достаточно наглядно было показано, что для трехвалентных элементов, в том числе и титана, может быть допущено замещение кремния в тетраэдрах SiO_4^{4-} , нет кажется оснований полагать это невозможным и для четырехвалентного титана.

Наконец, следует отметить еще и другое обстоятельство, склоняющее нас к предположению, что титан замещает кремний. Для глиноземистых авгитов была установлена ограниченная растворимость Al_2O_3 , достигающая в крайнем, наиболее богатом глиноземом члене этой серии 19 вес.%. Принимая равномерность распределения трехвалентных элементов в структуре пироксенов между шестерной и четверной координацией, получаем

предельное содержание алюминия в положении кремния для глиноземистых авгитов равным 9,5 вес. %.

Для титан-авгитов (см. табл. 31) максимальное содержание TiO_2 и Al_2O_3 составляет — для первого 11,0, для второго 13,5 вес. %. Если считать, что титан здесь замещает магний, то по условиям гетеровалентного изоморфизма весь алюминий надо полагать замещающим кремний. Получается таким образом, что в чисто глиноземистых авгитах предельное содержание алюминия в четверной координации в полтора раза меньше, чем



Фиг. 36. Изменение светопреломления титан-авгитов в зависимости от содержания в них TiO_2 или Ti_2O_3 .
x — данные Барта.

для титан-авгитов (9,5 против 13,5%). Возникшее противоречие при желании, конечно, можно объяснить, приписав, например, титану особую стабилизирующую роль в отношении замещения кремния алюминием, но естественнее, кажется, полагать, особенно если учесть все предыдущее, что титан в данном случае изовалентно замещает кремний.

Необходимо, однако, говорить, что допущением структурного замещения кремния четырехвалентным титаном вовсе не исключается замещение им в авгитах также и магния. Для конкретной проверки последнего мы имеем более благоприятные экспериментальные предпосылки.

Здесь при получении смешанных кристаллов мы можем наряду с титаном ввести в структуру диопсида элемент, для которого трудно допустить замещение им магния и которому свойственно в то же время находиться в четверной координации. Таким элементом является бериллий. Так как ионный радиус его близок к таковому кремния (0,34 Å и 0,39 Å соответственно), замещение им последнего в диопсиде вероятно при условии, что в положение магния при этом будет поставлен четырехвалентный титан, чем и будет соблюдено правило валентности. Следовательно, есть основание для получения смешанных кристаллов в системе $CaMgSi_2O_6 - CaTiBeSi_6$, и если таковые действительно получаются, — видеть в этом экспериментальное доказательство структурного замещения в диопсиде магния на четырехвалентный титан. Такой опыт синтеза был проведен. Смесь 90 мол. % $CaMgSi_2O_6$ + 10 мол. % $CaTiBeSi_6$, содержащая 1,14 вес. % BeO и 3,69% TiO_2 , была сплавлена в платиновом тигле в окислительной атмосфере и закристаллизована. В первом опыте такого синтеза были получены диопсид и стекло. Светопреломление диопсида было тщательно определено с контролем светопреломления иммерсионных жидкостей на гониометре и оказалось: $N_g = 1,708$, $N_p = 1,670$. Светопреломление остаточного стекла было 1,662. Такое незначительное, сравнительно с чистым диопсидом, увеличение светопреломления синтезированных кристаллов делало результат опыта сомнительным; если оно и допущало незначительное растворение в минерале титана, то ничего не говорило о растворении в нем бериллия.

В дальнейшем полученный сплав был вновь подвергнут длительной термической обработке при температурах более низких, чем в случае первой кристаллизации, для того чтобы и остаточное стекло перевести в кристаллическое состояние. Это делалось в предположении, что на ранее выделившихся кристаллах нарастут зоны, обогащенные титаном. Действительно, в конечном счете удалось получить полностью закристаллизованный сплав, состоявший только из зонального диоксида. Если в первоначально полученных кристаллах максимальное значение для N_g было 1,708, то во вновь выросших зонах, нередко одинаково оптически ориентированных с первичным кристаллом, оно достигало уже 1,728. Ни титанита (CaTiSiO_6), ни бромеллита (BeO) в сплаве обнаружено не было. Эти данные безусловно доказывают, что в данной системе возможно образование смешанных кристаллов, а так как бериллий нельзя представить замещающим магний, то, очевидно, замещающим последний надо считать титан.

В итоге проведенных экспериментов можно считать установленным следующее.

1. Двоукись титана в комбинации с глиноземом и окисью кальция в виде компонента $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ может в широких пределах изоморфно растворяться в диоксиде, вплоть до 30 мол. % этого компонента или около 10 вес. % TiO_2 .

2. Растворение компонента $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в диоксиде приводит к закономерно нарастающему изменению оптических констант смешанных кристаллов. В предельно насыщенных титаном кристаллах $N_g = 1,760$ и $N_p = 1,743$, сравнительно с $N_g = 1,694$ и $N_p = 1,664$ у диоксида. Одновременно происходит увеличение значения $2V$ и cN_g от $2V = +59^\circ$ и $cN_g = 38,5^\circ$ (диоксид) до $2V = +70^\circ$ и $cN_g = 59^\circ$ (в смешанных кристаллах с 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$). Двупреломление, наоборот, падает соответственно от 0,030 до 0,017.

3. Растворение двоукиси титана в диоксиде не приводит к появлению окраски в смешанных кристаллах, обычно свойственной природным титан-авгитам; кристаллы остаются бесцветными.

4. Образование смешанных кристаллов происходит при растворении в диоксиде как компонента $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, так и компонента $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Вероятно растворение компонентов и с другими трехвалентными элементами (Ti^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}).

5. Получение щелочных титан-авгитов возможно на основе растворения в диоксиде $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

6. Двоукись титана входит в структуру диоксида и в отсутствие как трехвалентных элементов, так и щелочей (смешанные кристаллы в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaMgTi}_2\text{O}_6$).

7. Смешанные кристаллы получаются в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$.

8. При получении смешанных кристаллов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ имеет место совпадение оптических констант этих кристаллов с вычисленными в предположении, что в диоксиде растворен жадеит, а часть кремния замещена титаном.

Одинаковым оказывается и влияние двоукиси титана на оптические свойства смешанных кристаллов в системах $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaMgTi}_2\text{O}_6$ и $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaTiAl}_2\text{O}_6$.

На основании всего этого можно сделать следующий общий вывод. Четырехвалентный титан, растворяясь в диоксиде, может замещать в его решетке как кремний, так и магний. Эта способность присуща, как было показано ранее, и трехвалентным элементам. Тем самым структурное положение титана в диоксиде становится неопределенным. Наиболее вероятно предположение, что при отсутствии полуторных окислов, или когда они присутствуют вместе со щелочным металлом в молекулярном

отношении 1 : 1, титан становится в положении кремния. Если же титан растворяется в диопсиде в комбинации с CaO и полуторными окислами, то в этом случае нет строгого критерия для оценки его местоположения. Не исключено, что в данном случае произойдет статистическое распределение титана между положением кремния и магния, обусловленное степенью сродства титана и трехвалентного элемента к той или иной из указанных координат.

5. Ванадийсодержащие авгиты

Специальными химическими исследованиями Гиллебрандта (Hillebrandt, 1898) установлено широкое распространение ванадия в земной коре и показана преимущественная приуроченность этого элемента к основным изверженным породам. В них ванадий входит, в частности, в состав пироксенов, однако количественное содержание его в них обычно незначительное и редко достигает значения целых процентов. Так, по Дельтеру (Doelter, 1914) имеются отдельные представители ванадиевых пироксенов (см. ниже табл. 48), содержащие до 4% V_2O_3 .

Возможность растворения в пироксенах именно V_2O_3 должна быть допущена на основании факта изоморфного замещения трехвалентного железа ванадием, установленного Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1925), изучившим кристаллохимически V_2O_3 . Так как строение V_2O_3 , так же как и Fe_2O_3 , отвечает структуре корунда (Goldschmidt, 1937), и, с другой стороны, ионные радиусы V^{3+} и Fe^{3+} очень близки (соответственно 0,65 Å и 0,67 Å), то при наблюдающемся весьма большом растворении Fe_2O_3 в диопсиде (см. выше) есть все основания предполагать наличие значительной растворимости в нем также и V_2O_3 . Подтверждающим это является факт увеличения содержания V_2O_3 сравнительно с природными пироксенами в искусственных разновидностях их, образующихся при некоторых технологических процессах. Так, например, Д. С. Белянкин и В. В. Лапин отмечают для соответствующих образований в некоторых ванадийстых шлаках содержание V_2O_3 до 4,57%. Есть все основания полагать, что это число в отдельных случаях может быть увеличено, а это, помимо теоретического интереса, имеет также и несомненное практическое значение.

Поскольку, таким образом, выясняется, что V_2O_3 может быть существенной составляющей как природных, так и получающихся в промышленных процессах 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. Само собой понятно, что такую задачу наиболее целесообразно решать путем синтеза соответствующих пироксенов, чтобы исключить тем самым влияние на их оптические свойства посторонних примесей, присутствующих в природных образованиях в переменных количествах.

Синтез ванадиевых авгитов, как и во всех предыдущих системах, осуществлен на основе диопсида растворением в нем V_2O_3 , взятой в виде компонента $CaO \cdot V_2O_3 \cdot SiO_2$.

Полуторная окись ванадия (V_2O_3) была приготовлена из химически чистой V_2O_5 следующим образом. Пятиокись ванадия в количестве 2—3 г загружалась в глазурованную фарфоровую лодочку, которая далее помещалась в трубчатую горизонтальную печь, приспособленную для создания в ней атмосферы водорода. После полного вытеснения из печного пространства воздуха водородом, при постоянном токе последнего, печь медленно нагревалась до 700° и выдерживалась при этой температуре один час. Затем печь выключалась и препарат охлаждался под током водорода до комнат-

ной температуры. Потеря в весе показывала степень восстановления ванадия. Так как теоретическая потеря в весе при переходе V_2O_5 в V_2O_3 составляет 17,59%, а в наших опытах восстановления она колебалась от 17,38 до 17,45%, можно считать, что восстановление до V_2O_3 в выбранных условиях происходит полностью. Такие препараты и были в дальнейшем использованы в качестве чистой V_2O_3 . В качестве других компонентов для синтеза брались попрежнему: SiO_2 из горного хрусталя, химически чистый Al_2O_3 и свежeproкаленные CaO и MgO также предельной чистоты. Применение окисей CaO и MgO , а не карбонатов их, здесь, как и в случае получения авгитов с трехвалентным титаном, было обусловлено стремлением исключить возможность окисления V_2O_3 в процессе синтеза.

Подготовка смесей из исходных препаратов для плавления осуществлялась как и ранее, а плавление и кристаллизация производились на установке, служившей для получения авгитов с трехвалентным титаном (см. стр. 35, 36 и фиг. 19 и 20). Тигли для плавления также были приготовлены из железа Армоко. Все смеси переплавлялись трижды с промежуточным дроблением и растиранием сплавов. Третье плавление считалось полностью обеспечивающим гомогенность расплава, который переводился на кристаллизацию. Последняя осуществлялась медленным охлаждением пробы в течение 6—8 часов от температуры жидкого расплава до 1100—1000°, после чего ток выключался и сплав охлаждался сравнительно быстро. Как всегда, задачей такой длительной кристаллизации было получение хорошо гомогенизированных и достаточно крупных кристаллов, годных как для микроскопического изучения, так и, после выделения из сплава, для химического анализа. Однако это удавалось далеко не всегда. Очень часто результатом такой длительной кристаллизации были интенсивно зональные кристаллы или скелетные формы их, густо пронизанные стеклом. Поэтому для отдельных сплавов, в особенности обогащенных ванадием, плавки приходилось проводить многократно, прежде чем удавалось получить удовлетворительный материал для дальнейших исследований.

Количество сплава в каждом отдельном случае было небольшим — 10—12 г, что соответствует примерно 3—4 см³. Это делалось для предотвращения возможности возникновения температурного градиента по отношению к отдельным зонам сплава, что могло привести к структурной и химической дифференциации растущих кристаллов. Однако малый объем сплава в свою очередь затруднял получение хорошей кристаллизации в них. Были сплавлены и закристаллизованы две серии смесей с различным соотношением компонентов: 1) $CaMgSi_2O_6—CaV_2SiO_6$; 2) $CaMgSi_2O_6—CaVAlSiO_6$.

Опыты с добавлением алюминия были поставлены потому, что еще при описанных выше синтезах железозакисных авгитов и титан-авгитов выяснилась стимулирующая роль его при изоморфном растворении в диопсиде других трехвалентных элементов. Это влияние алюминия понималось в том смысле, что благодаря относительно малой величине своего ионного радиуса он легче, чем прочие трехзарядные ионы, может становиться в положение кремния в тетраэдрах SiO_4^{4-} , тем самым открывая им возможность замещать в структуре диопсида магний, что этим ионам более свойственно. Между тем в литературе имеются высказывания об отрицательной роли алюминия для концентрации ванадия в минералах, хотя в отдельных случаях и допускается в виде исключения изоморфизм между V^{3+} и Al^{3+} (роскоэлит, например). В этой связи проведение серии синтезов ванадистых авгитов вместе с глиноземом представляло еще больший интерес.

Следует еще отметить для полной характеристики экспериментальных условий получения ванадистых авгитов, что отдельные смеси плавилась

и кристаллизовались как в атмосфере водорода, так и в атмосфере азота, причем результаты получались тождественные.

В табл. 42 приведены составы исходных смесей и их количества, применявшиеся для отдельных плавов.

Таблица 42

Состав и количество исходных смесей для синтеза ванадийсодержащих авгитов

№ п/п	Состав смеси в мол. %			Состав смеси в вес. %					Количество шихты для единичной плавки, в г
	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	CaV_2SiO_6	CaVAiSiO_6	SiO_2	Al_2O_3	V_2O_5	CaO	MgO	
1	80	20	—	47,74	—	13,25	24,76	14,25	12
2	85	15	—	49,61	—	10,05	25,03	15,31	10
3	90	10	—	51,53	—	6,78	25,30	16,39	10
4	95	5	—	53,47	—	3,43	25,60	17,50	10
5	100	—	—	55,49	—	—	25,89	18,63	10
6	90	—	10	52,09	2,33	3,42	25,59	16,57	10
7	80	—	20	48,78	4,60	6,77	25,29	14,56	12
8	60	—	40	42,38	9,00	13,23	24,72	10,67	12
9	50	10	40	38,87	8,81	19,42	24,19	8,71	14

Уже начальные опыты плавления проб показали существенное качественное различие сплавов, содержащих глинозем и не содержащих его. Первые были окрашены в зеленый, вторые в интенсивно фиолетовый цвет, причем микрофотографирование с несомненностью установило связь окраски сплава именно с цветностью пироксена, а не остаточного стекла, которое в каждом отдельном случае получалось в большем или меньшем количестве. Сначала можно было думать, что это различие в окраске вызвано каким-то не поддающимся учету различием в экспериментальных условиях плавов, но после того как оно было фиксировано при одновременном и несколько раз повторенном плавлении смесей с глиноземом и без него, как в атмосфере азота, так и в водороде, в одинаковых тиглях, поставленных один на другой, а значит в одинаковых условиях режима плавления и кристаллизации, стало очевидным, что неодинаковость окраски надо связывать с присутствием глинозема. Были получены два ряда хорошо закристаллизованных сплавов, различных по окраске. В образцах, не содержащих глинозема, кристаллы имели в общем фиолетовую окраску вне зависимости от количества V_2O_5 в исходной шихте и различались разве лишь ее интенсивностью. Наоборот, сплавы, содержащие глинозем, заметно различались как интенсивностью, так и тонами окраски. Содержащие V_2O_5 и Al_2O_3 в наибольшем количестве были окрашены в более интенсивный и более чистый зеленый цвет, тогда как с уменьшением этих составляющих зеленый цвет ослабевал, переходя в буро-зеленый и далее приближающийся к фиолетовому. Таким образом, уже макроскопически наметился совершенно отчетливый постепенный переход по окраске от фиолетовых чисто ванадистых разностей к зеленым сплавам с максимальным содержанием глинозема. На фиг. 37—40 представлена микроструктура некоторых из полученных сплавов.

Микроскопическое изучение показало, что все без исключения сплавы не являются, строго говоря, мономинеральными. Всегда наряду с подавляющим количеством пироксена в них присутствует некоторое количество свободной V_2O_5 , увеличивающееся по мере обогащения исходной шихты



Фиг. 37. Сплав: 95 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
5 мол. % CaV_2SiO_6 . Увел. 46, без
анализатора.



Фиг. 38. Сплав: 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
10 мол. % CaV_2SiO_6 . В пироксене ред-
кая вкрапленность V_2O_5 . Увел. 46,
без анализатора.



Фиг. 39. Сплав: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
20 мол. % CaVAlSiO_6 . Увел. 46, без
анализатора.



Фиг. 40. Сплав: 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$;
40 мол. % CaVAlSiO_6 . В пироксене
вкрапленность V_2O_5 . Увел. 46, без
анализатора.

этой составляющей, а также стекло. V_2O_5 рассеяна в виде мелких рудных выделений как в самом пироксене, так и в интерстициях. Стекло в зависимости от совершенства сплава наблюдалось или только в промежутках между зернами, или иногда еще в виде тонких лентовидных вростков в теле самого пироксена, обуславливая отчасти этим неравномерность интерференционной его окраски. По большей части стекло было относительно чистое, фиолетовой окраски, но в отдельных случаях девитрифицировано и тогда темнубурое. Поскольку в сплавах с большим содержанием ванадия наблюдалось значительное выделение свободной V_2O_5 (до нескольких процентов по объему), следовало ожидать наличия в них кроме пироксена и других кристаллических фаз. Таковые в одном сплаве (90 мол. % диоксида + 10 мол. % CaV_2SiO_6) действительно были обнаружены в доступном для микроскопического отождествления виде и оказались: окреманитом ($N_g = 1,631$ и $N_e = 1,638$) и псевдоволластонитом ($N'_g = 1,652$, $N_p = 1,613$). Общее содержание этих фаз в данном сплаве могло быть оценено примерно в 1—2%. Этот сплав в отличие от других, более богатых ванадием, оказался исключительно хорошо и крупно окристаллизованным, в силу чего, надо полагать, здесь и выделились вполне индивидуализированные сопутствующие пироксену фазы. В других образцах, хотя и с большим содержанием ванадия, но с более мелкой кристаллизацией, этого не произошло быть может потому, что остаточные компоненты, находясь в относительно малых количествах, распределялись на очень большой межзерновой поверхности и не имели достаточных условий для хорошей кристаллизации.

Кстати, следует отметить, что указанный выше псевдоволластонит отчетливо плеохроичен от бесцветного по N_p до голубого по N_g , что, несомненно, связано с растворением в нем некоторого количества ванадия.

Пироксен в серии сплавов $CaMgSi_2O_6 - CaV_2SiO_6$ резко плеохроичен: по N_g зеленовато-бурый, по N_m и N_p розовато-фиолетовый. Схема абсорбции $N_m > N_p > N_g$.

Плеохроизм пироксена в серии сплавов, содержащих глинозем, выражен много слабее; он практически незаметен в образцах с малым содержанием Al_2O_3 и наблюдается лишь в пироксенах, одновременно богатых и глиноземом и ванадием, где по N_g окраска буро-зеленая, а по N_p травянисто-зеленая. Схема абсорбции также $N_m > N_p > N_g$.

И в той и в другой серии наблюдается некоторая зональность в строении зерен пироксена. Для всех образцов были определены константы светопреломления иммерсионным методом, $2V$ и cN_g на Федоровском столике. Результаты приведены в табл. 43.

Таблица 43

Оптические константы пироксенов из полученных сплавов

Состав шихты в мол. %			N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	$+2V$	cN_g
$CaMgSi_2O_6$	CaV_2SiO_6	$CaVAlSiO_6$						
80	20	—	1,712	—	1,680	0,032	64°	47°
85	15	—	1,710	—	1,680	0,030	64	46
90	10	—	1,705	—	1,675	0,030	60—61	42
95	5	—	1,703	—	1,672	0,031	59—60	40
100	—	—	1,694	—	1,664	0,030	59	38,5
90	—	10	1,705	1,683	1,675	0,030	64	38—39
80	—	20	1,718	1,692	1,683	0,035	68	41
60	—	40	1,734*	—	1,693*	0,041	70	44
50	10	40	1,734	—	1,693	0,041	70	45

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

Как видно из табл. 43, оптические константы пироксенов закономерно изменяются в обеих сериях, постепенно увеличиваясь по мере обогащения сплавов V_2O_3 , что указывает на постепенное обогащение состава кристаллов этим компонентом. Однако характер зависимости этих констант от содержания V_2O_3 в сплаве остается неопределенным, поскольку они не мономинеральны, а содержат стекло и другие кристаллические фазы, в том числе и свободную V_2O_3 , хотя суммарное содержание этих примесей и незначительное.

Чтобы получить числа, характеризующие содержание в пироксенах V_2O_3 , было предпринято выделение их из сплавов для химических анализов. Так как уже по оптическим константам можно видеть, что растворимость V_2O_3 имеет ограниченный характер, а с другой стороны, операция выделения пироксена очень сложна и дает надежный результат только в случае очень хорошей кристаллизации сплава, для анализа были взяты не все образцы, а лишь наиболее характерные, а именно: № 3 и 4 из чисто ванадистой серии и № 6, 7 и 8 из глиноземистой серии (см. табл. 42).

Выделение пироксена осуществлялось следующим способом. Образец осторожно измельчался, чтобы не получить большое количество ненужной пылевидной фракции, и доводился до размера зерна примерно 0,05—0,08 мм. Эта фракция и использовалась для выделения пироксена. Обычно из сплава в 10—12 г удавалось получить такой фракции 4—5 г. Очистка пироксена от примесей производилась химическими реагентами. Сначала для удаления свободной V_2O_3 полученная фракция в течение часа обрабатывалась при нагревании, но не до кипения, азотной кислотой (1 : 5), чем достигалось растворение свободной V_2O_3 , затем раствор сливался, остаток декантировался водой и далее вновь обрабатывался при нагревании, но уже соляной кислотой (1 : 3), также в течение часа. Эта операция преследовала цель разложения стекла, окерманита и метасиликата кальция, поскольку таковые могли присутствовать. Далее раствор вновь сливался, следовала очередная промывка остатка, и наконец он подвергался обработке третьим и последним реагентом — кипятился в течение часа с 10% раствором соды, для растворения пленок аморфной SiO_2 , образовавшихся на зернах пироксена вследствие предыдущего растворения кислотами сопутствующих ему силикатных примесей. После промывки и высушивания остатка из него приготавливались иммерсионные препараты, в которых, во-первых, вновь определялись показатели преломления пироксена с целью проверки, не изменился ли его состав в результате химической обработки, и, во-вторых, устанавливалась степень чистоты препарата.

Как оказалось, во всех без исключения случаях константы пироксена остались без изменения, а значит и он не изменился от обработки кислотами. Что касается степени очистки его от примесей, то она была вполне удовлетворительной, так как в препаратах ни стекла, ни свободной V_2O_3 , ни каких-либо других примесей, вообще говоря, обнаружить не удавалось. Были зерна одного лишь пироксена, в подавляющем количестве совершенно чистые, хотя в отдельных экземплярах иногда все же отмечались точечные включения V_2O_3 или тончайшие прослойки стекла. Однако количество зерен с такими включениями не превышало 1—2%, учитывая же ничтожные размеры включений в них, можно было оценить общее содержание примесей никак не более, как десятными долями процента.

Результаты химических анализов, проведенных химиком В. А. Молевой, за исключением образца № 4 с 95% $CaMgSi_2O_6$ и 5% CaV_2SiO_6 , проанализированного автором, даны для безглиноземистого ряда в табл. 44, и для сплавов, содержащих глинозем, в табл. 45.

Химические анализы пироксенов безглиноземистой серии

Оксиды	Пироксен из сплава с 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и 10 мол. % CaV_2SiO_6 (3)			Пироксен из сплава с 95 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и 5 мол. % CaV_2SiO_6 (4)		
	Вес. %	В пересчете на 100	Мол. числа	Вес. %	В пересчете на 100	Мол. числа
SiO_2	53,50	53,41	0,890	53,62	53,76	0,896
V_2O_5	3,70	3,69	0,024	3,06	3,07	0,020
MgO	17,60	17,58	0,436	17,76	17,80	0,441
CaO	25,35	25,32	0,452	25,30	25,37	0,453
Сумма	100,15	100,00	—	99,74	100,00	—

Отсюда вычисляется состав пироксенов в мол. %:

Компоненты	Пироксен из сплава	
	(3)	(4)
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	94,7	95,6
CaV_2SiO_6	5,3	4,4
Сумма	100,0	100,0

Поскольку в сплавах присутствовал ванадий, необходимо вкратце охарактеризовать примененную методику химического анализа, заключающуюся в следующем. Ванадий определялся путем выделения его купфером из сернокислого раствора после определения кремнекислоты. Объем раствора доводился до 300—400 мл; это делалось для того, чтобы предотвратить захват кальция и магния получающимся объемистым осадком. Осадок, содержащий ванадий, отфильтровывался, прокаливался и взвешивался. Полученный результат был пересчитан на V_2O_5 . Фильтрат, содержащий алюминий, кальций и магний, после осаждения купфером выпаривался до выделения паров SO_3 ; затем для разрушения имеющегося в нем купферона к нему малыми порциями добавлялась концентрированная HNO_3 до полного обесцвечивания раствора. Раствор упаривался до возможно более полного удаления избытка H_2SO_4 и далее разбавлялся водой. Из этого раствора определялся Al_2O_3 обычным способом, осаждением NH_4OH . Фильтрат после отделения Al_2O_3 содержал большое количество сернокислых солей, поэтому определение кальция и магния производилось следующим образом. Сначала они осаждались совместно натрий-аммонийфосфатом, как обычно осаждаются магний, а затем после промывки и прокалывания осадок сплавлялся с содой, выщелачивался водой для удаления фосфатов, а нерастворимая часть сплава, состоящая из углекислых кальция и магния, обрабатывалась HCl для перевода их в хлориды. В полученном растворе обычным путем определялись сначала кальций, а затем и магний.

В отдельных образцах для проверки характера взаимодействия сплава с железным тиглем в отдельных навесках проведено определение закисного железа.

Химические анализы пироксенов глиноземистой серии

Оксиды	Пироксен из сплава с 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и 10 мол. % CaVAISiO_6 (6)			Пироксен из сплава с 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и 20 мол. % CaVAISiO_6 (7)			Пироксен из сплава с 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и 40 мол. % CaVAISiO_6 (8)		
	Вес. %	В пере- счете на 100	Мол. числа	Вес %	В пере- счете на 100	Мол. числа	Вес %	В пере- счете на 100	Мол. числа
SiO_2	52,30	52,10	0,868	48,80	48,90	0,814	44,67	44,86	0,748
Al_2O_3	2,70	2,68	0,026	4,52	4,52	0,044	8,00	8,03	0,078
V_2O_5	3,60	3,58	0,024	6,68	6,69	0,044	8,63	8,66	0,058
FeO	—	—	—	0,48	0,48	0,007	0,63	0,63	0,008
MgO	16,60	16,53	0,410	14,66	14,69	0,364	12,53	12,57	0,311
CaO	25,20	25,11	0,449	24,66	24,72	0,441	15,16	12,25	0,450
Сумма	100,40	100,00	—	99,80	100,00	—	99,62	100,00	—

Отсюда вычисляется состав пироксенов в мол. %

Компоненты	Пироксен из сплава		
	(6)	(7)	(8)
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	89,1	80,4	70,0
CaV_2SiO_6	5,2	9,8	12,8
$\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$	5,7	9,8	17,2
	10,9	19,6	30,0
Сумма	100,0	100,0	100,0

Из табл. 44 и 45 видно, что растворимость V_2O_5 в диопсиде весьма значительна и достигает в предельном случае 8,66 вес. %. На основании этого полученные минералы должны быть отнесены к ряду авгитов. Особенно интересно то, что наибольшая растворимость имеет место в присутствии Al_2O_3 . Это становится отчетливо видно при сравнении анализов пироксенов из сплавов (3) и (4) (табл. 44) соответственно с анализами пироксенов из сплавов (7) и (6) (табл. 45). При исходном равенстве содержания V_2O_5 в сравниваемых парах (табл. 42) пироксены первых сплавов характеризуются меньшими количествами этого окисла. Очевидно, что в данном случае глинозем играл определенно положительную роль в концентрации ванадия в минерале.

Для более наглядного представления о характере происшедших в диопсиде изоморфных замещений данные анализов, приведенные в табл. 44 и 45, перечислены на атомные отношения, согласно структурной формуле авгитов и приведены под теми же обозначениями в табл. 46.

Не сомневаясь, что изоморфные замещения в анализированных минералах происходили в рамках структуры моноклинных авгитов, мы должны допустить, что, во всяком случае в образцах (3) и (4), должно было произойти замещение кремния ванадием, наряду с эквивалентным замещением также и магния. Другой комбинации ионов, если исключить возможность замещения кремния магнием, для обеспечения образования структуры авгита

Атомные отношения синтезированных ванадистых пироксенов на основе формулы XYZ_2O_6

Атомы	(3)		(4)		(6)		(7)		(8)		
	Атомные числа в пересчете на 10										
O	6,000	6,000	6,000	6,000	6,006	6,006	6,000	6,000	5,991	5,991	
Si	1,950	—	1,958	—	1,897	2,006	1,806	2,002	1,676	—	
Al	—	2,003	—	2,002	0,109		0,196		0,305	1,981	—
V ³⁺	0,053	—	0,044	—	—		—		—	—	—
Al	—	—	—	—	0,004	—	—	—	0,045	—	
V ³⁺	0,053	—	0,044	—	0,105	—	1,196	—	0,260	—	
Fe ²⁺	—	1,007	—	1,008	—	1,006	0,015	1,018	0,018	1,020	
Mg	0,954	—	0,964	—	0,897	—	0,807	—	0,697	—	
Ca	0,990	0,990	0,990	0,990	0,982	0,982	0,980	0,980	1,008	1,008	
Сумма	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	

здесь нет. В остальных образцах замещающим кремний естественнее полагать алюминий, но не исключено (по выше сказанному), что в этом же положении частично окажется и ванадий. Распределение этих элементов при расчете анализов таким образом, что алюминий в первую очередь добавляется к кремнию и лишь избыток его относится к координации магния, в известной мере условно.

Полученные для синтезированных авгитов значения растворимости V_2O_3 более чем в два раза превышают наибольшие количества этого окисла, обнаруженные в единичных случаях для природных ванадистых пироксенов. Для сравнения с нашими данными приводим в табл. 47 результаты анализов некоторых природных и искусственных ванадистых пироксенов.

Обращаясь к сопоставлению данных, приведенных в табл. 44 и 45, с исходным составом смесей (табл. 42), легко убеждаемся, что составы полученных пироксенов при относительно малых содержаниях алюминия и ванадия почти точно отвечают составу взятых смесей, но в крайних членах серий резко от них отличаются. Это соответствует и результатам оптических измерений (табл. 43), дающим сходные числа для двух последних членов обеих серий. По всем этим данным можно считать, что в условиях проведенного синтеза растворимость V_2O_3 в диоксиде составляет примерно 9 вес. % V_2O_3 .

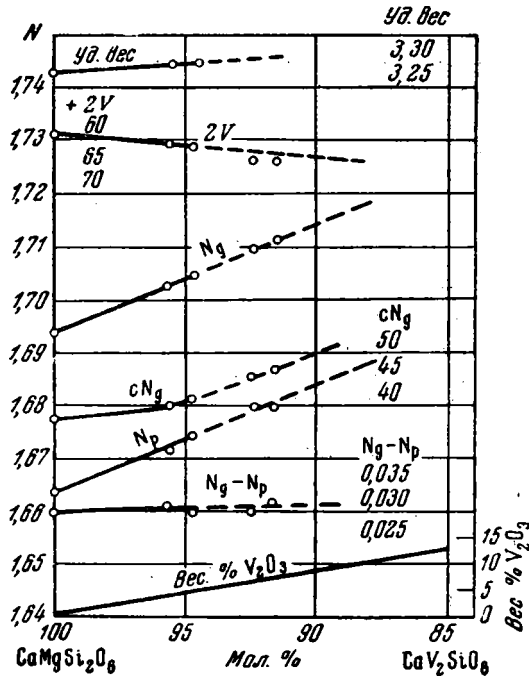
Для всех анализированных образцов был определен удельный вес. Как и в предыдущем, было применено гидростатическое взвешивание пикнометров с веществом и водой и пикнометров с водой, дававшее большую точность и лучшую сходимость повторных определений, чем взвешивание на воздухе. Для последовательности образцов, соответствующей табл. 46, получены следующие значения удельных весов: 3,308; 3,293; 3,296; 3,310; 3,314 г/см³.

Зависимость оптических констант и удельного веса от химического состава для авгитов, не содержащих глинозема, представлена на фиг. 41, а для авгитов глиноземистого ряда — на фиг. 42.

Анализы природных и искусственных ванадистых пироксенов (вес. %)

Оксиды	1	2	163	A
SiO ₂	51,91	53,32	49,50	37,58
TiO ₂	0,91	0,38	—	7,46 (Ti ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃	0,38	1,40	5,55	9,84
Fe ₂ O ₃	21,79	12,38	—	3,37
V ₂ O ₅	3,98	2,86	3,65	4,57
Cr ₂ O ₃	—	Следы	—	—
CaO	5,53	12,18	18,13	17,92
MgO	3,08	7,01	14,12	3,36
FeO	1,58	3,70	3,28	8,32
MnO	0,48	0,45	—	7,58
Na ₂ O	10,46	6,26	3,75	—
K ₂ O	0,22	0,26	—	—
S	0,13	—	—	—
CO ₂	Следы	—	—	—
H ₂ O ⁻¹¹⁰	0,06	0,07	1,77	—
H ₂ O ⁺¹¹⁰	—	0,13	—	—
Сумма	100,51	100,40	99,75	100,00

1,2 — эгирин и эгирин-авгит из Монтаны (Doelter, II, 2, 337, 1914).
 163 — ванадиевый пироксен из Генуи (Doelter, II, 1, 563, 1914).
 A — пироксен из ванадистого шлака (Д. С. Белянкин и В. В. Ланин, 1943).



Фиг. 41. Диаграмма состав—свойства для изоморфного ряда CaMgSi₂O₆ — CaV₂SiO₆.

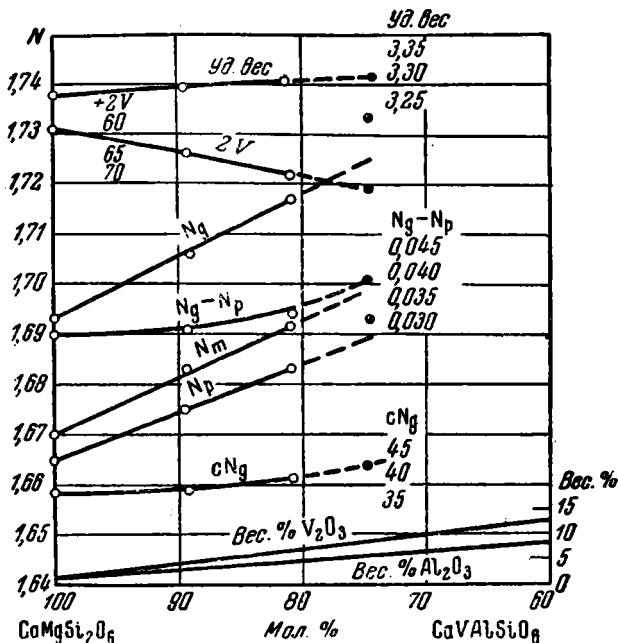
На фиг. 41 нанесены константы также и не анализированных образцов этого ряда. Абсциссы составов последних определены нанесением значений N_g на продолжение соответствующей прямой для анализированных образцов. Хотя определенный таким образом состав в известной мере условен, все же он, повидимому, близок к истинному, так как прочие константы довольно хорошо совпадают с пунктирным продолжением соответствующих прямых.

На фиг. 42 константы светопреломления образца с максимальным содержанием V_2O_3 отнесены к составу с 12,8 мол. % CaV_2SiO_6 . Так как реальный авгит содержит 17,2 мол. % $CaAl_2SiO_6$, то в светопреломление внесена поправка, отвечающая избыточному содержанию глинозема. Поскольку, кроме того, для этого образца отмечена некоторая зональность, обозначения его констант на диаграмме выделены в виде зачерненных кружков и продолжение соответствующих линий к ним дано пунктиром.

Сравнивая обе диаграммы, можно видеть, что характер изменений оптических констант в обоих случаях одинаков. Все различия сводятся, в общем, к весьма незначительному увеличению светопреломления в образцах, содержащих глинозем, что выражается в несколько большей крутизне соответствующих кривых на диаграмме фиг. 42.

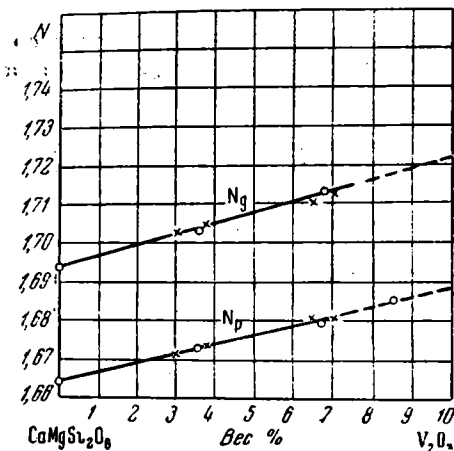
Так как различия эти связаны, несомненно, с присутствием именно глинозема, а влияние последнего на светопреломление диопсида известно (приблизительно 0,001 на один весовой процент Al_2O_3), представляется возможным сравнить изменения показателей преломления в обеих сериях в зависимости от весового содержания ванадия. После внесения соответствующих поправок для авгитов глиноземистой серии, интересующие нас данные сведены в табл. 48 и представлены на фиг. 43. На последней крестиками обозначены показатели преломления авгитов, не содержащих глинозема, а кружками — авгитов глиноземистого ряда. Константы тех и других в общем хорошо укладываются на одних и тех же прямых, за исключением N_g авгита с 8,66 V_2O_3 , характеризующегося зональностью. Тем самым устанавливается зависимость этих констант от содержания V_2O_3 в авгитах и выясняется, что присутствие Al_2O_3 не влияет на характер этой зависимости.

Выше было отмечено, что присутствие алюминия в ванадистых авгитах вызывает резкие качественные изменения в их цветности и плеохроизме. Эти изменения хорошо иллюстрируются цветными микрофотографиями, приведенными на фиг. 44 и 45. Факт изменения окраски от примеси алюминия весьма интересен, так как вне всякого сомнения он связан с изменением параметров кристаллической решетки. Чтобы более точно



Фиг. 42. Диаграмма состав—свойства для изоморфного ряда $CaMgSi_2O_6 - CaVAlSiO_6$.

охарактеризовать это явление, было предпринято измерение величины светопоглощения авгитов в различных участках видимого спектра в направлениях максимального и минимального показателей преломления. Измерения проведены с помощью фотометрического окуляра системы Н. М. Меланхолина (1940) в обычных прозрачных шлифах. В табл. 49 приводятся (номера образцов соответствуют таблицам химических анализов) значения коэффициента светопоглощения K в зависимости от длины волны, а на фиг. 46 и 47 та же зависимость представлена графически¹.



Фиг. 43. Зависимость светопреломления ванадийсодержащих авгитов от содержания в них V_2O_5 .

x — чисто ванадийсодержащие авгиты; o — ванадийсодержащие авгиты с глиноземом.

но с примесью глинозема ($Al_2O_3 = 2,68\%$) плеохроизм отсутствует. Для других авгитов глиноземистой серии, более богатых ванадием, плеохроизм хотя и наблюдается, но в очень слабой степени.

Как видно из кривых фиг. 46 и 47, между безглиноземистыми авгитами и образцами глиноземистой серии имеется существенное различие. Первые характеризуются большей разницей поглощения по N_g и N_p , а значит и соответственно большим плеохроизмом, чем вторые, хотя последние гораздо богаче V_2O_5 .

Так, чисто ванадийсодержащий авгит с содержанием $V_2O_5 = 3,69\%$ характеризуется наибольшим плеохроизмом, а в авгите из глиноземистого ряда с таким же содержанием ванадия ($V_2O_5 = 3,58\%$),

Таблица 48

Зависимость показателей преломления ванадийсодержащих авгитов от содержания V_2O_5

Вес. % V_2O_5	Ванадийсодержащие авгиты без глинозема		Ванадийсодержащие авгиты с глиноземом	
	N_g	N_p	N_g	N_p
3,07	1,703	1,672	—	—
3,58	—	—	1,703	1,673
3,69	1,705	1,675	—	—
6,5	1,710	1,680	—	—
6,69	—	—	1,713	1,678
7,0	1,712	1,680	—	—
8,66	—	—	1,726	1,685

В пределах каждой серии кривые светопоглощения вполне однотипны и различаются лишь по величине поглощения, увеличивающегося с ростом содержания V_2O_5 .

¹ При вычислении K дисперсия светопреломления не учитывалась, так как ее влияние на характер кривых при данном масштабе меньше, чем допустимых погрешностей непосредственных измерений на приборе.



Фиг. 44. Сплав: 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 10 мол. % CaV_2SiO_6 . Увел. 46, без анализатора. Цветная фотография.

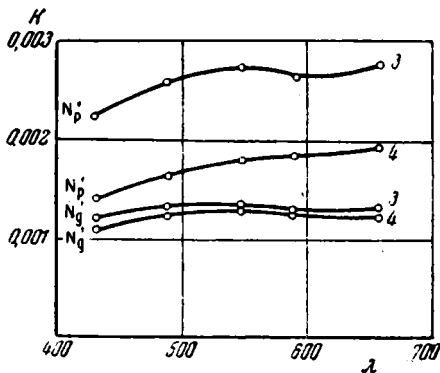


Фиг. 45. Сплав: 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 40 мол. % CaVAISiO_6 . Увел. 46, без анализатора. Цветная фотография.

Коэффициент светопоглощения K ванадистых авгитов

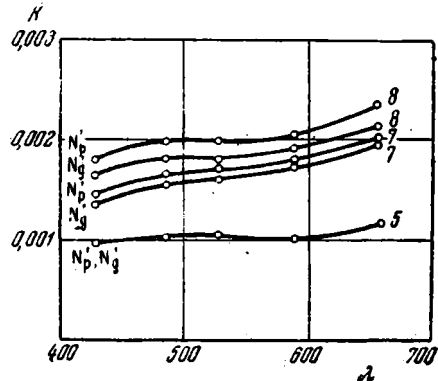
λ (м μ)	(3)		(4)		(6)		(7)		(8)	
	N_g	N_p	N_g	N_p	N_g	N_p	N_g	N_p	N_g	N_p
431	0,00124	0,00227	0,00111	0,00140	0,00098	0,00098	0,00136	0,00146	0,00172	0,00179
486	0,00132	0,00261	0,00122	0,00164	0,00104	0,00104	0,00159	0,00168	0,00185	0,00200
527	0,00134	0,00275	0,00130	0,00178	0,00105	0,00105	0,00165	0,00168	0,00182	0,00197
589	0,00127	0,00266	0,00127	0,00187	0,00098	0,00098	0,00176	0,00182	0,00194	0,00204
656	0,00131	0,00274	0,00129	0,00193	0,00122	0,00122	0,00196	0,00202	0,00211	0,00236

Из кривых фиг. 46 и 47 можно заключить, что для чисто ванадистых разностей имеется пологий максимум поглощения в средней части спектра, а для глиноземистых максимальное увеличение коэффициента светопоглощения приурочено к длинноволновому участку спектра. Таким образом, при добавке глинозема происходит смещение максимума поглощения на кривых слева направо, что и вызывает наблюдающееся визуально изменение окраски с фиолетовой на зеленую. Одновременно с этим интенсивность плеохроизма резко ослабляется. С. В. Грум-Гржимайло (1940,



Фиг. 46. Кривые светопоглощения ванадистых авгитов.

3 — 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 10 мол. % CaV_2SiO_6 ;
4 — 95 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 5 мол. % CaV_2SiO_6 .



Фиг. 47. Кривые светопоглощения ванадисто-глиноземистых авгитов.

8 — 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 40 мол. % CaVAISiO_6 ;
7 — 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 20 мол. % CaVAISiO_6 ;
5 — 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 10 мол. % CaVAISiO_6 .

1945, 1947), посвятившая ряд работ выяснению природы окраски минералов, считает, что в ряде случаев может быть установлена с полной несомненностью связь окраски с параметрами кристаллической решетки. В частности, относительно рубина названный автор отмечает, что его красная окраска обусловлена малыми размерами элементарной ячейки по сравнению с таковой хромофорного вещества — окиси хрома (зеленой). Так как ионный радиус алюминия — 0,57 Å, а хрома — 0,65 Å, то при изоморфном замещении первого вторым ион хрома и окружающие его ионы кислорода в рубине поляризуются сильнее, чем в окиси хрома. Этим вызывается смещение полосы поглощения в рубине в коротковолновую часть спектра, тогда как для окиси хрома она отвечает длинноволновой его части.

Обращаясь к нашим авгитам, мы видим здесь обратную картину: смещение поглощения при растворении в пироксене глинозема наряду с ванадием происходит из коротковолновой части спектра в длинноволновую, но при этом наблюдается обратное соотношение и ионных радиусов изоморфных элементов ванадия и алюминия (0,65 Å и 0,57 Å соответственно).

В связи с этим представляется, что наблюдаемое изменение окраски ванадистого пироксена вызвано теми же причинами, что и в случае рубина.

В результате проведенного экспериментального изучения ванадистых авгитов можно считать установленным следующее.

1. V_2O_3 в комбинации с CaO и SiO_2 , отвечающей стехиометрически силикату Чермака, растворяется в диопсиде, образуя с ним непрерывный ряд смешанных кристаллов приблизительно до содержания V_2O_3 , равного 9 вес. %.

2. В присутствии Al_2O_3 растворение полуторной окиси ванадия происходит более легко.

3. Получаемые смешанные кристаллы характеризуются существенно иными значениями всех оптических констант, чем диопсид, причем возрастание показателей преломления, обусловленное V_2O_3 , составляет приблизительно 0,0025 на один весовой процент V_2O_3 .

4. Диопсиды, содержащие полуторную окись ванадия, в отличие от природных имеют фиолетовую окраску и отчетливый плеохроизм.

5. Примесь к ванадистым диопсидам глинозема вызывает изменение фиолетовой окраски на зеленую и одновременно ослабляет плеохроизм.

6. Хромовые авгиты

Как известно, хром вследствие незначительного кларка и приуроченности преимущественно к ультраосновным горным породам играет в минералах вообще, а в силикатах в частности, мало существенную роль. В пироксенах он встречается сравнительно редко и присутствует здесь всегда в трехвалентной форме. Хромсодержащие пироксены наиболее характерны для парагенезисов минералов хромитовых месторождений. В СССР они известны для ряда точек Урала и Закавказья.

Относительно количественной стороны содержания хрома в природных пироксенах, а также зависимости от этого их оптических свойств имеются лишь разрозненные и крайне недостаточные сведения. Существуют лишь единичные анализы, которые, как правило, не увязаны с оптическими константами минерала, вследствие чего нельзя ни судить о чистоте проанализированного материала, ни установить количественную зависимость между содержанием хрома и оптическими константами. Последнее сделать затруднительно даже при отсутствии сомнений в чистоте анализированных минералов, поскольку обычно в них наряду с хромом велико содержание других примесей, в частности железа.

На основании имеющихся химических анализов природных хромовых пироксенов можно думать, что растворимость хрома в пироксенах вообще незначительна и ограничивается приблизительно несколькими процентами (7,7% Cr_2O_3 ; Бетехтин, 1937). Однако в технологической практике известны случаи большей растворимости Cr_2O_3 . Так, по данным В. В. Лапина (1937) в хром-диопсидах некоторых хромсодержащих шлаков содержание Cr_2O_3 достигает 9,21%. Эти данные не вызывают сомнений, так как определение хрома в минерале было проделано трижды. Еще большее растворение Cr_2O_3 отмечают Д. С. Белянкин и В. В. Лапин (1945) для хромового клиноэнстатита, образовавшегося при девитрификации хромсодержащего шлакового стекла (17,69% Cr_2O_3).

Последнее число, однако, как отмечают и сами авторы, не является вполне точным, так как анализированный минерал содержал значительное количество тонких вrostков стекла, от которых перед анализом не удалось освободиться. Все же это число не может быть значительно больше действительного содержания хрома: о большом растворении хрома, во всяком случае превышающем таковое для диоксида (9,21%), говорят сильно повышенные против чистого клиноэнстатита оптические константы минерала. Для него $N_g = 1,722$ и $N_p = 1,698$, тогда как для чистого клиноэнстатита $N_g = 1,660$; $N_p = 1,651$. Примесей, помимо хрома, способных резко повышать светопреломление, в данном минерале мало (2% Fe_2O_3). Таким образом, есть все основания считать, что структура пироксенов допускает значительное содержание в ней трехвалентного хрома, а это значит, с другой стороны, что можно ожидать находок и природных пироксенов с большим, чем известно в настоящее время, содержанием в них хрома.

В табл. 50 приводятся данные ряда химических анализов, иллюстрирующих состав некоторых природных и искусственных хромсодержащих пироксенов, а также их оптические константы.

Таблица 50

Химические составы (вес. %) и оптические константы природных и искусственных хромовых пироксенов

Окислы	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	52,12	51,62	53,58	47,82	44,42	51,16
TiO ₂	—	Нет	Нет	0,33	0,37	0,30
Cr ₂ O ₃	1,51	1,61	7,70	9,21	2,08	17,69
Al ₂ O ₃	1,32	1,85	1,19	7,29	16,49	10,79
Fe ₂ O ₃	3,43*	0,75	1,61	0,62	—	2,07
FeO	—	2,02	—	0,84	0,21	—
MnO	—	0,06	Нет	0,37	0,09	0,11
NiO	—	Следы	—	—	—	—
MgO	19,34	20,10	22,03	11,50	11,78	16,45
CaO	19,88	19,99	14,17	220,7	24,61	1,43
K ₂ O	—	0,05	—	0,22	0,14	—
Na ₂ O	—	0,24	—	0,04	—	—
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺¹¹⁰	2,72	1,88	—	—	0,27	—
H ₂ O ⁻¹¹⁰	—	Нет	—	—	—	—
Сумма	100,32	100,17	100,28	100,31	100,46	100,00

Оптические константы

N_g	—	1,692	—	1,728	1,719	1,722
N_p	—	1,656	—	1,701	1,691	1,698
$N_g - N_p$	0,036	0,036	—	0,027	0,028	—
cN_g	30—32°	32°	—	47°	44°	—
2V	+54°	+54—56°	—	+65°	+69°	—

* Все железо определено в виде окиси.

- 1 — хром-диоксид Халиловского р-на (А. Г. Бетехтин, 1940).
- 2 — то же (А. Г. Бетехтин и С. А. Кашин, 1937).
- 3 — хром-диоксид месторождения Гей-Дага (А. Г. Бетехтин, 1937).
- 4 — хром-диоксиды из шлаков (В. В. Лапин, 1937).
- 5 — то же.
- 6 — хромовый клиноэнстатит из шлака (Д. С. Белянкин и В. В. Лапин, 1945).

Существенный интерес представляет установление зависимости оптических констант хромовых пироксенов от содержания в них хрома, что должно служить одним из средств количественной оценки растворимости последнего. Помимо минералого-петрографического значения, такая количественная оценка растворимости хрома имеет большое практическое значение для некоторых современных металлургических производств. Обычный и естественный вопрос здесь — в каких именно фазах шлака происходят потери хрома и с какими из них он наиболее прочно связан — получит лучшее освещение, если для пироксена, являющегося обычной и иногда существенной составляющей этих шлаков, будут даны оптические критерии содержания в нем хрома.

Синтез хромовых пироксенов был осуществлен на основе диопсида и силиката Чермака ($\text{CaCr}_2\text{SiO}_6$) прямым плавлением и кристаллизацией соответствующих смесей. Однако в отличие от опытов получения авгитов с другими трехвалентными элементами, когда при относительно малых содержаниях в смесях необходимого силиката Чермака получались, как правило, мономинеральные авгитовые сплавы, здесь в этом отношении были встречены серьезные затруднения. Получаемые кристаллы пироксена даже в случае незначительного количества Cr_2O_3 в исходной шихте, не были однородными. Они включали в себе тонкую сыпь чуждых пироксену образований, содержащих хром, освободиться от которых не было возможности, почему становилась невозможной и химическая проверка состава синтезированного пироксена. Между тем опыты показывали, что хром в диопсиде растворяется. Об этом с очевидностью свидетельствовало и соответствующее изменение оптических констант кристаллов и приобретение ими характерной зеленоватой окраски, свойственной природным хромдиопсидам. При этом обращало на себя внимание то, что по мере увеличения присадок хрома оптические константы пироксена непрерывно изменялись. Это определенно указывало, что содержание хрома в пироксене растет и что, следовательно, в сплавах с малым содержанием его наличие хромсодержащих включений в теле пироксена обусловлено не избыточным против предельного твердого раствора количеством хрома, а какими-то другими причинами. Естественно прежде всего было предположить, что избыточный хром является результатом неполного расплавления введенной в шихту Cr_2O_3 и что таким образом получаемый пироксен по отношению к составу исходной смеси является неравновесной фазой. Однако многочисленные проверочные опыты не подтвердили этого.

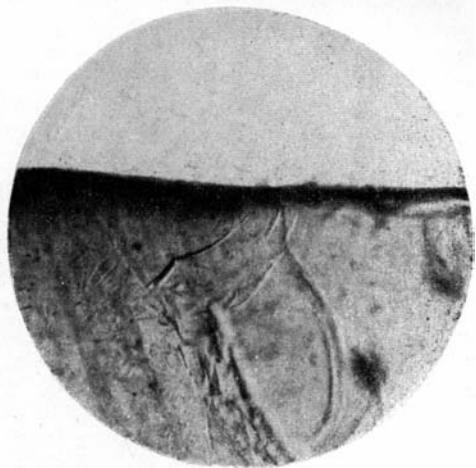
Для улучшения гомогенизации исходных расплавов были увеличены температуры нагрева (до 1500°) и время проварки (до 3 часов). Однородность расплава проверялась взятием специальных проб стекла, и только при полном отсутствии сомнений в его гомогенности он переводился на кристаллизацию. И все же, несмотря на такую тщательность подготовки расплава, конечные результаты оказывались аналогичными предыдущим: кристаллы пироксена характеризовались тем или иным количеством мельчайших включений, содержащих хром. Делалось очевидным, что эти включения есть новообразования, а не реликты хромового ингредиента шихты. Характер загрязнения хромового пироксена такими выделениями иллюстрируется фиг. 48. Здесь отчетливо видно, что участки нераскристаллизованного стекла свободны от выделений хрома, а кристаллы пироксена изобилуют им.

В предыдущих опытах получения авгитов, содержащих трехвалентные титан, железо и ванадий, было экспериментально установлено, что, хотя эти элементы и могут сами по себе входить в решетку диопсида, вхождение их облегчается, если наряду с ними в решетку входит также и алюминий.

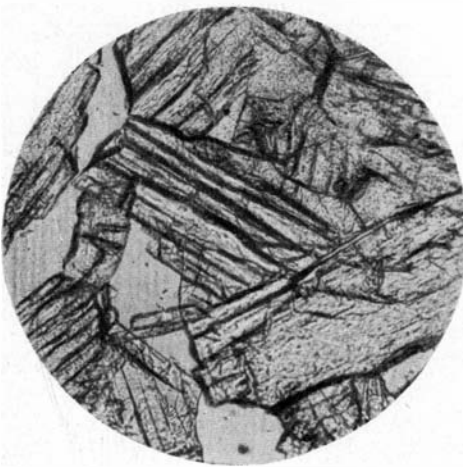
Поэтому все дальнейшие опыты получения хромовых диопсидов велись на основе растворения в диопсиде наряду с $\text{CaCr}_2\text{SiO}_6$ также и эквивалент



Фиг. 48. Сплав: 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 10 мол. % $\text{CaCr}_2\text{SiO}_6$. Кристаллы пироксена содержат включения; стекло (в центре шлифа) свободно от включений.
Увел. 90, без анализатора.



Фиг. 49. Стекло (темное). Сплав 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 20 мол. % CaCrAlSiO_6 .
Увел. 90, без анализатора.



Фиг. 50. Сплав: 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 10 мол. % CaCrAlSiO_6 . Полная кристаллизация. Увел. 90, без анализатора.



Фиг. 51. Сплав: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$; 20 мол. % CaCrAlSiO_6 . Полная кристаллизация. Включений в пироксене меньше, чем в образце фиг. 48.
Увел. 90, без анализатора.

ного последнему количеству $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, т. е. в диопсиде растворялся компонент CaCrAlSiO_6 . Для обеспечения лучшей гомогенизации расплавов исходные Cr_2O_3 и Al_2O_3 брались в наиболее дисперсном состоянии. И тот и другой препараты получались обезвоживанием и дальнейшим прокаливанием до 1500° соответствующих аммиачных квасцов, которые предварительно были смешаны в молекулярном отношении 1 : 1. При такой предварительной обработке препаратов следовало ожидать образования между Cr_2O_3 и Al_2O_3 твердых растворов, что действительно и наблюдалось. С. В. Грум-Гржимайло и А. Н. Лямина (1948) показали, что совместное прокалывание этих окислов при соотношениях до 1 : 1 включительно, при температуре 1750° приводит к полной реакции между ними с образованием твердых растворов. При более низких температурах (1350°), наоборот, однородная масса не образуется, так как реакция до конца не доходит. В нашем случае (1500°) на основании оптических иммерсионных исследований, показавших отсутствие свободных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, можно было считать, что реакция образования твердого раствора если и не закончилась, то во всяком случае близка к завершению и что, следовательно, распределение хрома и алюминия более или менее равномерное по всей массе образца. Поэтому при введении этого препарата в шихту для получения пироксена можно было рассчитывать на равномерность распределения в расплаве и тесную взаимную связь обоих интересующих нас элементов. На основе полученного указанным способом препарата Cr_2O_3 и Al_2O_3 , кристаллического кремнезема из горного хрусталя и свежeproкаленных CaO и MgO были приготовлены смеси, отвечающие содержанию в диопсиде 10, 20 и 30 мол. % CaCrAlSiO_6 . Состав этих смесей в молекулярном и весовом выражении приведен в табл. 51.

Таблица 51

Состав исходных смесей для синтеза хром-диопсидов

Мол. %		Вес. %				
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	CaCrAlSiO_6	SiO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO
100	—	55,48	—	—	25,89	18,63
90	10	52,07	3,47	2,33	25,57	16,56
80	20	48,79	6,86	4,61	25,29	14,45
70	30	45,51	10,17	6,83	25,00	12,49

Из этих смесей после тщательного растирания их в агатовой ступке приготавливалась на слабом растворе декстрина пластичная масса, из которой при помощи трубочек из фильтровальной бумаги формировались палочки длиной около 10 см, при толщине около 0,5 см. В один конец каждой такой палочки заделывалась платиновая проволока, с помощью которой образец в дальнейшем мог быть подвешен вертикально. Приготовленные палочки сначала высушивались на воздухе, а затем медленно обжигались до температур $500\text{--}600^\circ$ для полного просушивания, сжигания бумажной обертки и придания им необходимой механической прочности. Далее, в подвешенном вертикальном положении они снизу плавилась в пламени дуги, чтобы образующийся расплав накапливался медленно в виде постепенно увеличивающейся капли и таким образом наиболее совершенно гомогенизировался. Падающие капли закалялись в воде. Так последовательно переплавлялась вся масса каждой из приготовленных смесей. Это удавалось сделать, так как выделение газовой фазы было предотвращено введением в шихту вместо карбонатов кальция и

магния их окисей и предварительным медленным обжигом приготовленных образцов.

Для каждой смеси таким способом было приготовлено по 20—25 г исходного стекла. Применение именно такой методики в данном случае было вызвано необходимостью значительного, сравнительно с предыдущими опытами синтеза авгитов, повышения температуры нагрева расплава, для полной гарантии растворения в нем Cr_2O_3 и Al_2O_3 . Воспользоваться для этой цели печами с угольным обогревателем и соответствующими температуре опыта керамическими тиглями представлялось нерациональным из-за возможной частичной карбидизации кальция шихтной смеси и загрязнения последней вследствие взаимодействия ее с материалом тигля. Выбранный же способ первичной обработки смеси гарантировал и от того, и от другого. Кроме того, он давал возможность быстро пройти высокотемпературный интервал (закалка) и тем самым предотвратить вероятное здесь образование шпинели.

Полученные стекла имели интенсивную зеленую окраску, сгущающуюся по мере увеличения в них содержания хрома. Образцы с 10 и 20 мол. % CaCrAlSiO_6 были вполне однородными, в стекле же с 30 мол. % этого компонента наблюдалось некоторое количество мелких выделений хромовой шпинели. На фиг. 49 дана микрофотография стекла, содержащего 20 мол. % CaCrAlSiO_6 .

Обжиг полученных стекол производился при температурах, близко отвечающих его полному размягчению, что способствовало лучшей кристаллизации пироксена. При этом было обнаружено интересное явление изменчивости окраски выделяющихся кристаллов в зависимости от начальной температуры кристаллизации. Если она была более низкой, чем то требовалось для полного размягчения стекла, т. е. взятые кусочки его не теряли полностью своей формы и разве лишь острые края их слегка закруглялись и они частично сваривались друг с другом, новообразования пироксена, характеризуясь хорошо развитыми формами и однородностью, макроскопически имели интенсивный синий цвет, а в шлифе были голубыми. Если же предварительно стекло доводилось до вполне жидкого состояния, так что образовывалась компактная капля, то после снижения температуры выделяющийся пироксен как в шлифе, так и макроскопически имел зеленую окраску. Интересно, что и в том и в другом случае при обычном иммерсионном исследовании не удалось обнаружить разницы в светопреломлении кристаллов. Такие опыты были проведены многократно, но результат оказывался одинаковым. Несомненно, что в данном случае, поскольку исключается возможность загрязнения кристаллов посторонними примесями и существенное изменение их состава в зависимости от различия начальных температур кристаллизации, причина изменчивости окраски кристаллов должна быть связана с различием параметров их решетки. Возможно, что она обусловлена различной степенью упорядоченности решетки, и если это действительно так, то наиболее упорядоченной надо считать решетку, соответствующую зеленой окраске в силу того, что она возникла в условиях большей подвижности ионов (из жидкого состояния).

Применение алюминия как добавочной составляющей пироксена действительно улучшило условия растворения хрома в последнем. Так, из стекла с 10 мол. % CaCrAlSiO_6 оказалось возможным получить вполне мономинеральный агрегат хорошо гомогенизированного пироксена, чего в отсутствие алюминия не удавалось добиться. Лучшее растворение хрома было также и в образцах с 20 и 30 мол. % CaCrAlSiO_6 , однако здесь все же полного растворения хрома получено не было. Образец с 20 мол. % CaCrAlSiO_6 удалось закристаллизовать полностью, но полученный пироксен содержал (по подсчету под микроскопом) 1,5 объемных процента мелких кристалликов шпинели; в сплаве с максимальным содержанием хрома

выделившийся пироксен содержал уже весьма значительное количество выделений шпинелей и, кроме того, в нем, а также между кристаллами, присутствовало стекло. Таким образом, несмотря на явное усиление растворимости хрома в присутствии алюминия, все же этот процесс не получил достаточного развития; во всяком случае он проходил гораздо менее интенсивно, чем то наблюдалось в отношении других трехвалентных элементов.

Пироксены всех сплавов, поскольку кристаллизация производилась из предварительно полностью расплавленного стекла, как уже отмечено, были зелеными. В шлифе в них отчетливо наблюдался плеохроизм. Окраска по N_m зеленая, по N_p зелено-голубоватая, по N_g слабо розоватая. В толстых зернах окраска по N_g отчетливо розовая. Схема абсорбции $N_m > N_p > N_g$. Характер кристаллизации сплавов иллюстрируется фиг. 50 и 51.

Оптические константы пироксенов приведены в табл. 52.

Таблица 52

Оптические константы синтезированных хром-диоксидов

Состав сплава в мол. %		Вес. %	Вес. %	Стекло	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	eN_g	2V
$CaMgSi_2O_6$	$CaCrAlSiO_6$	Al_2O_3	Cr_2O_3	N						
100	—	—	—	1,604	1,694	1,671	1,664	0,030	38,5°	+59°
90	10	2,33	3,47	1,612	1,704	1,681	1,674	0,030	41,0	+61
80	20	4,61	6,86	1,618	1,713	—	1,684	0,029	43,0	+63
70	30	6,83	10,17	1,621*	1,716	—	1,687	0,029	43,0	+63

* Стекло не вполне гомогенное, имеются точечные выделения хромсодержащей фазы (шпинель).

Из этой таблицы видно, что оптические константы синтезированных пироксенов непрерывно изменяются, однако между ними и содержанием хрома в исходной шихте нет линейной зависимости. Точнее, такая зависимость, или во всяком случае очень близкая к ней, существует для пироксенов с содержанием $CaCrAlSiO_6$ до 20 мол.%, но далее она нарушается. Последнее вызывается тем, что, начиная с этих составов, в конечных продуктах кристаллизации наряду с пироксеном выделяется хромсодержащая шпинель, количество которой увеличивается по мере обогащения сплава хромом. Это обстоятельство, особенно если учесть, что в богатых шпинелью образцах присутствует также и стекловатая фаза, делает состав выделившихся здесь пироксенов неопределенным и, следовательно, не позволяет построить диаграмму состав—свойства без химического изучения выделенных из сплавов пироксенов. Вместе с тем присутствие шпинели в сплавах не показывает еще, что образовались предельные растворы хрома в пироксене, так как константы последнего от сплава к сплаву изменяются.

Химическое исследование полученных хром-диоксидов встретило, однако, серьезные затруднения. Оказалось, что механически выделить их в чистом виде из шпинельсодержащих образцов практически невозможно. Единственно возможный в данном случае метод разделения тяжелыми жидкостями также не привел к желаемым результатам из-за чрезвычайно мелких размеров шпинели. В конце концов от попытки выделения пироксена из таких образцов пришлось отказаться. В связи с этим, пригодным для анализа оказался только один образец с 10 мол. % $CaCrAlSiO_6$, не содержащий шпинели. После обработки соляной кислотой (1 : 3) для

удаления возможных мелких включений стекла, а затем содой полученный из него совершенно чистый и гомогенный пироксен был проанализирован. Для того чтобы иметь возможность нанести на диаграмму константы пироксенов и других образцов, необходимо было иметь на этой диаграмме по крайней мере еще одну опорную точку. В качестве таковой был использован состав искусственного пироксена из шлака (В. В. Лапин, 1937). Этот хромдиопсид близко отвечал по составу выбранному в изучаемой системе соотношению компонентов $\text{CaCr}_2\text{SiO}_6$ и $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (1 : 1) и для него имелись точно установленные оптические константы. Пришлось мириться с некоторым загрязнением минерала примесями, поскольку более подходящего объекта, по имеющимся литературным данным, не удалось подобрать. Серьезных искажений диаграммы от этого нельзя было ожидать, так как суммарное содержание примесей было всего около 2% при общем количестве хрома и алюминия приблизительно в 17%. Кроме того, влияние отдельных примесей на оптические константы минерала — щелочных металлов и магния, с одной стороны, железа и титана, с другой — должно было бы быть противоположным, что еще более уменьшало шансы искажения диаграммы. Поэтому для первого приближения к установлению зависимости оптических констант пироксена от содержания в нем хрома указанным составом можно было воспользоваться.

В табл. 53 приводятся результаты химических анализов хром-диопсидов, синтезированного и из шлака.

Таблица 53

Химический состав хром-диопсидов

Оксиды	Хром-диопсид из сплава с 90% мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и 10 мол. % CaCrAlSiO_6		Хром-диопсид из шлака	
	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа
SiO_2	52,54	0,873	47,82	0,797
TiO_2	—	—	0,33	0,004
Al_2O_3	2,18	0,022	7,29	0,071
Fe_2O_3	—	—	0,62	0,004
Cr_2O_3	3,34	0,022	9,21	0,061
FeO	—	—	0,84	0,011
MnO	—	—	0,37	0,005
CaO	25,38	0,452	22,07	0,394
MgO	16,80	0,416	11,50	0,288
Na_2O	—	—	0,04	0,001
K_2O	—	—	0,22	0,002
Сумма	100,24	—	100,31	—

Сопоставляя приведенные составы хром-диопсидов, можно видеть, что общая закономерность соотношения главных окислов здесь одинакова. Это говорит о принципиальном сходстве строения обоих пироксенов, хотя условия образования их различны.

Чтобы получить данные для нанесения точек состава на диаграмму состав—свойства, результаты анализов были пересчитаны на компоненты $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и CaCrAlSiO_6 . Этот расчет, чрезвычайно просто осуществляемый в отношении синтезированного пироксена, был значительно более сложен в применении к его аналогу из шлака. Он был проведен следующим образом. Сначала были вычислены по содержанию щелочных металлов мол. % компонентов $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ и KAlSi_2O_6 , затем по FeO и MnO — $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mn})\text{Si}_2\text{O}_6$ и далее по Fe_2O_3 и TiO_2 — $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$ и $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. По остатку Al_2O_3 вычислено содержание $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, а по Cr_2O_3 — содержание

соответствующего хромового компонента. По остатку CaO рассчитан диоксид, а получившееся против диоксида избыточное количество MgO представлено в виде $Mg_2Si_2O_6$. В итоге все окислы, за исключением оказавшихся в избытке 5% SiO_2 , что исследовавший данный хром-диоксид В. В. Лапин (1937) связывает с присутствием в минерале тонких вростков кислого стекла, оказались надлежащим образом распределены между соответствующими компонентами. Результат пересчета анализов приведен в табл. 54.

Не сомневаясь, что в структурном отношении эти пироксены отвечают формуле XYZ_2O_6 , мы должны на основании предыдущего допустить, как наиболее вероятное, что хром замещает магний, а эквивалентное ему количество алюминия становится в положение кремния. Избыточное против хрома количество алюминия в хром-диоксиде из шлака естественно считать распределенным между четверной и шестерной координациями в соответствии со структурным смыслом вычисленных в табл. 54 компонентов. Представление о количественной стороне структурного распределения элементов дается в табл. 55, где данные химических анализов представлены в атомных отношениях.

Таблица 54

Состав хром-диоксидов

Компоненты	Хром-диоксид синтезированный, мол. %	Хром-диоксид из шлака, мол. %
$CaMgSi_2O_6$	89,4	58,8
$Mg_2Si_2O_6$	0,8	4,6
$CaCr_2SiO_6$	4,9	14,4
$CaAl_2SiO_6$	4,9	15,2
$CaFe_2SiO_6$	—	0,9
$CaTiAl_2O_6$	—	0,9
$Ca(Fe, Mn)Si_2O_6$	—	3,9
$NaAlSi_2O_6$	—	0,3
$KAlSi_2O_6$	—	1,0
Сумма	100,0	100,0

9,8 } 29,6

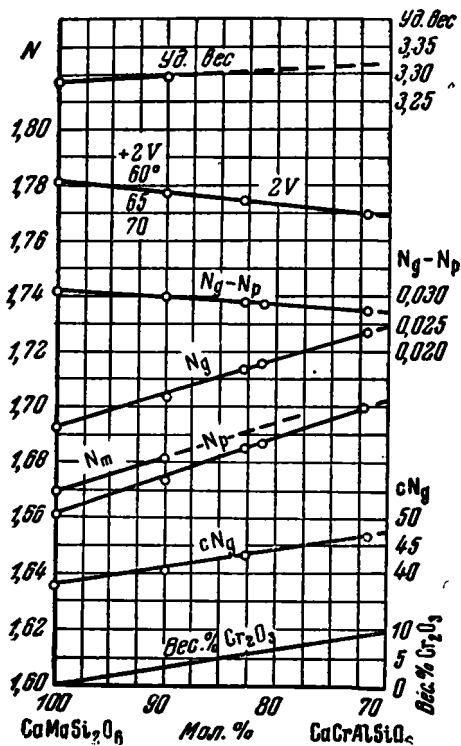
Таблица 55

Атомные отношения в хром-диоксидах на основе формулы XYZ_2O_6

Атомы	Хром-диоксид синтезированный		Хром-диоксид из шлака за вычетом избытка SiO_2	
	Атомные числа в пересчете на 10			
O	6,002	6,002	6,012	6,012
Si	1,908	} 2,004	1,687	} 2,016
Al	0,096		0,329	
Al	—	} 1,005	0,008	} 1,037
Fe^{3+}	—		0,017	
Cr	0,096		0,285	
Ti^{4+}	—		0,009	
Fe^{2+}	—		0,027	
Mn^{2+}	—		0,012	
Mg	0,909		0,679	
Na	—	} 9,989	0,001	} 0,935
K	—		0,003	
Ca	0,989		0,931	
Сумма	10,000	10,000	10,000	10,000

Следует обратить внимание, что здесь, так же как и в большинстве предыдущих случаев, расчет дает заметное преобладание ионов шестерной координации над ионами восьмерной координации.

Диаграмма состав—свойства, представленная на фиг. 52, построена следующим образом. Построены ординаты оптических констант, отвечающие содержанию компонента CaCrAlSiO_6 в анализированных образцах.



Фиг. 52. Диаграмма состав—свойства изоморфного ряда $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — CaCrAlSiO_6 .

Одноименные точки соединены линиями. В результате определена линейная зависимость констант от состава. Положение неанализированных шпинельсодержащих пироксенов нанесено по максимальному показателю преломления (N_g). При этом оказалось, что остальные константы этих пироксенов очень хорошо укладываются на соответствующие линии, проведенные для анализированных образцов. Это показывает, что определенный таким образом состав неанализированных пироксенов весьма близок к действительному их составу. Подтверждением этого служит также и следующее. Выше отмечено, что сплав с 20 мол. % CaCrAlSiO_6 не содержит стекла, а состоит из хорошо окристаллизованного пироксена, включающего 1,5% шпинели (объемных). Принимая удельный вес пироксена равным 3,3 (для образца с 10 мол. % CaCrAlSiO_6 пикнометрическое определение дало 3,295), а для шпинели, считая ее за магнохромит, равным 4,4 [по Н. Л. Дилакторскому (1940), удельный вес синтезированного магнохромита равен 4,39], определяем весовое содержание шпинели в сплаве: оно равно 1,97%. Этому количеству соответствует 1,56 вес. % Cr_2O_3 , которое, следовательно, нужно исключить из состава выделившегося пироксена. Таким образом, содержание хрома в последнем, поскольку в исходной шихте было 6,86 вес. % Cr_2O_3 , составит 5,3 вес. %. Диаграмма дает 5,6%. Числа эти достаточно близки, и, таким образом, можно считать, что диаграмма в общем правильно отображает зависимость оптических свойств от состава. Конечно, при образовании шпинели должно было получиться и некоторое количество кислого стекла, но так как шпинели в данном сплаве немного, то возникшее стекло, при условии более или менее равномерного распределения его, могло остаться незамеченным. В образцах с большим содержанием шпинели стекло наблюдается в значительных количествах.

В предыдущем, на примере сравнения констант двух рядов ванадийсодержащих авгитов (с глиноземом и без него), было выявлено, что изменение констант в ванадий-глиноземистом ряду равно сумме изменений, обусловленных глиноземом и ванадием. Есть все основания полагать, что и в случае хром-глиноземистых пироксенов имеет место то же самое. Так как действие добавок глинозема на оптические константы диоксида,

в котором он растворяется, известно (приблизительно 0,001 на 1 вес. % Al_2O_3 для показателей преломления), то, внося в данные диаграммы фиг. 52 соответствующую поправку на глинозем, а для хром-диоксида из шлака и на Fe_2O_3 и TiO_2 , что на основании предыдущего также возможно, получим

Таблица 56

Показатели преломления хром-диоксидов после поправки на главные загрязняющие примеси (Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2)

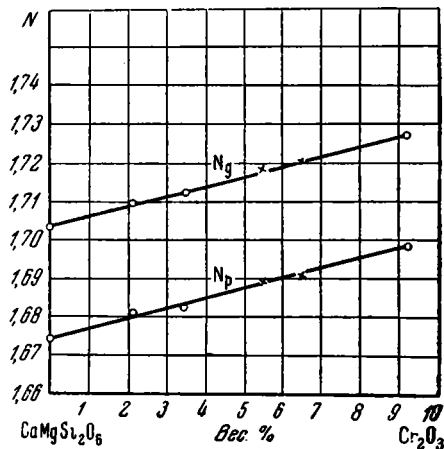
Образцы	Вес. % Cr_2O_3	N_g	N_p	Примечание
Хром-диоксид из сплава с 10 мол. % $CaCrAlSiO_6$	3,47	1,702	1,672	Поправка на 2% Al_2O_3
Хром-диоксид из шлака	9,21	1,716	1,689	Поправка на 7% $Al_2O_3 + 0,3\% TiO_2 + 0,6\% Fe_2O_3$
Хром-диоксид из сплава с 20 мол. % $CaCrAlSiO_6$	5,6	1,708	1,679	Поправка на 5% Al_2O_3
Хром-диоксид из сплава с 30 мол. % $CaCrAlSiO_6$	6,5	1,709	1,680	Поправка на 7% Al_2O_3
Хром-диоксид из шлака (табл. 51, обр. 6)	2,08	1,700	1,672	Поправка на 17% $Al_2O_3 + 0,3\% TiO_2$

количественное выражение зависимости оптических свойств диоксида от содержания хрома. Найденные после внесения указанных поправок значения показателей преломления хром-диоксида приведены в табл. 56, а их зависимость от весового содержания Cr_2O_3 представлена графически на фиг. 53.

Как видно из фиг. 53, все точки хорошо легли на прямые, проведенные на основании констант химически анализированных образцов. Отклонения в общем не выходят за пределы допустимых при обычных иммерсионных определениях ошибок (0,003).

Это убеждает нас в том, что зависимость светопреломления от содержания Cr_2O_3 установлена правильно, несмотря на, казалось бы, незначительное количество изученных составов. То, что данные экспериментальных исследований и результаты изучения искусственных хром-диоксидов, известные по литературным источникам, взаимно дополнили друг друга, еще более подчеркивает, что установленная закономерность отображает реальные соотношения.

Численное выражение зависимости светопреломления диоксидов от содержания в них хрома, согласно диаграмме, представленной на фиг. 53, может быть принято равным 0,0025 на 1 вес. % Cr_2O_3 .



Фиг. 53. Зависимость светопреломления хромовых авгитов от содержания в них хрома.

○ — анализированные образцы; x — содержание хрома в пироксенах определено по диаграмме фиг. 52.

Подводя краткий итог проделанному, можно считать установленным следующее.

1. Из расплавов, отвечающих смесям $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{CaCr}_2\text{SiO}_6$, при кристаллизации получают окрашенные в зеленый цвет хром-диопсиды. Константы последних, по мере увеличения в сплаве содержания Cr_2O_3 , все более изменяются, по сравнению с чистым диопсидом, но полного растворения взятого хрома не наблюдается, даже в образцах, содержащих его в количестве всего 2—3% по весу.

2. В присутствии алюминия, т. е. в сплавах из $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{CaCrAlSiO}_6$, растворимость хрома увеличивается. Из таких сплавов, содержащих до 5 вес. % Cr_2O_3 , удается получить вполне гомогенные кристаллы, с полным растворением в них всего взятого хрома, но при больших содержаниях последнего попрежнему наблюдается некоторое количество нерастворенного хрома, хотя его и меньше, чем в сплавах без алюминия. Нерастворившийся хром сосредоточен в мелких выделениях шпинели.

3. В зависимости от начальной температуры кристаллизации исходных хромсодержащих пироксеновых стекол, появляется или зеленая (температура полного размягчения стекла), или синяя (температура начала видимой деформации острых краев стекла) окраска выделившегося хром-диопсида.

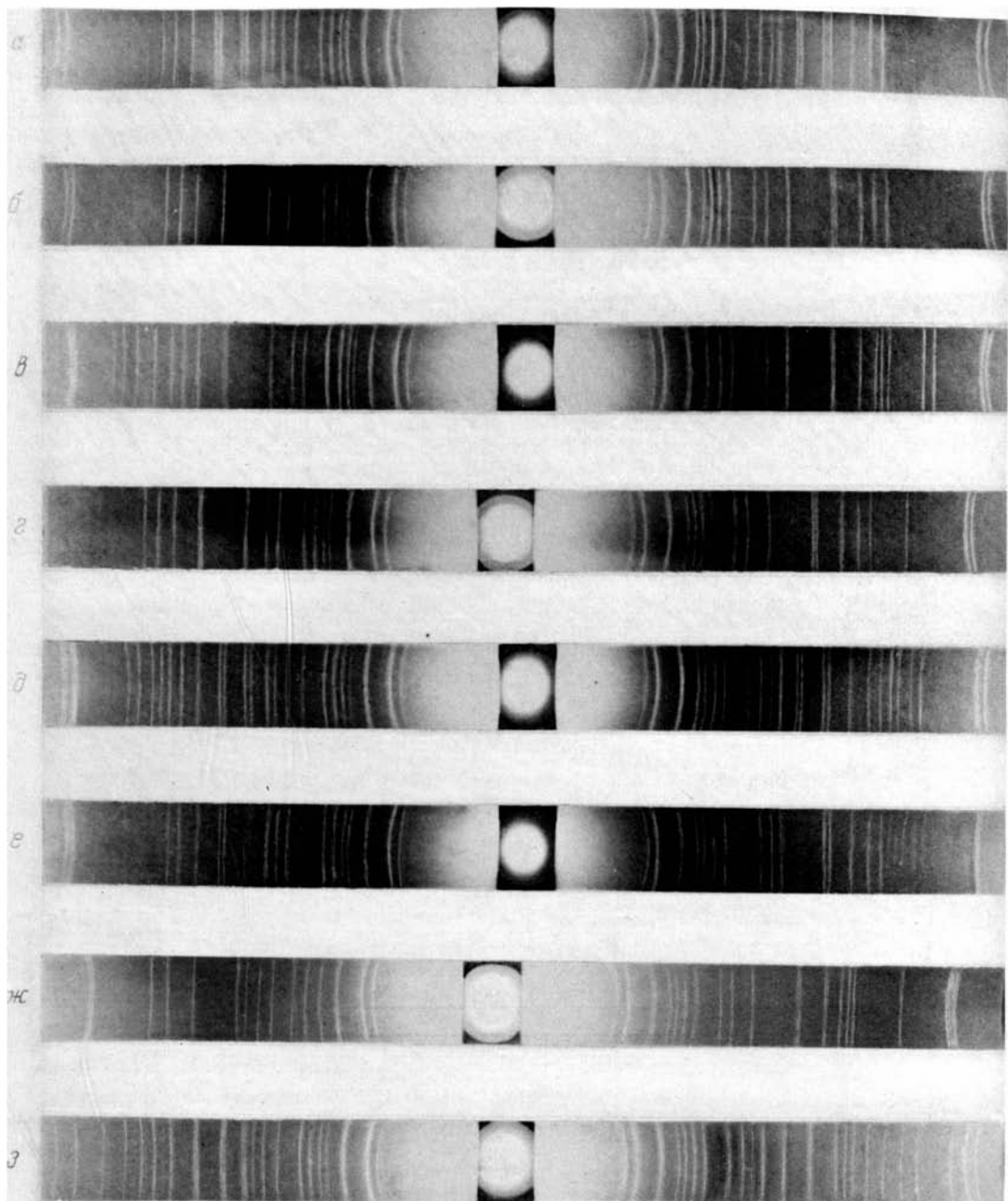
4. Растворение хрома и алюминия (в отношении 1 : 1) вызывает увеличение численных значений всех оптических констант хром-диопсидов за исключением величины двупреломления, которая уменьшается. Для ряда от чистого диопсида с $N_g = 1,694$, $N_p = 1,664$, $N_g - N_p = 0,030$, $cN_g = 38,5^\circ$ и $2V = +59^\circ$ до конечной изученной разности с содержанием 9,21 вес. % Cr_2O_3 или около 15 мол. % $\text{CaCr}_2\text{SiO}_6$ изменения констант происходят линейно и они достигают значений: $N_g = 1,728$, $N_p = 1,701$, $N_g - N_p = 0,027$, $cN_g = 47^\circ$, $2V = +65^\circ$. Изменения светопреломления, обусловленные только хромом (после поправки на Al_2O_3), составляют приблизительно 0,0025 на 1 вес. % Cr_2O_3 .

5. Необходимым условием растворения Cr_2O_3 в диопсиде является одновременное с ним растворение CaO и SiO_2 при стехиометрическом отношении всех этих окислов 1 : 1 : 1, т. е. растворение компонента $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

6. Не исключена возможность большего, чем в конечном члене изученного ряда, растворения Cr_2O_3 , так как доказательств того, что был достигнут предел растворимости, не имеется.

7. Рентгенографическое исследование синтезированных авгитов

Все синтезированные образцы авгитов, вне зависимости от их состава, принадлежат к моноклинной симметрии и, как было отмечено в предыдущем, характеризуются весьма хорошей степенью окристаллизованности. В отдельных сплавах кристаллизация оказалась столь совершенной, что можно было выделить из них довольно хорошо индивидуализированные кристаллы. Представлялось поэтому весьма заманчивым количественно выяснить на таких кристаллах по методу снятия рентгенограмм вращения влияние на решетку диопсида растворенных в нем трехвалентных элементов, или Ti^{4+} , если не во всех, то хотя бы в отдельных случаях. Предпринятые в этом направлении попытки, однако, не увенчались успехом, так как выделенные кристаллы, несмотря на кажущуюся удовлетворительную огранку их, оказались в действительности далеко не совершенными: не давали четкого оптического сигнала при гониометрическом способе их установки в рентгенокамере, вследствие чего не достигалось точное совмещение оси вращения камеры с той или иной кристаллографической осью



Фиг. 54. Рентгенограммы синтезированных диопсида и авгитов.

а — диопсид искусственный; **б** — ванадистый авгит: 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 10 мол. % $\text{CaV}_2\text{Si}_2\text{O}_6$; **в** — хромово-глиноземистый авгит: 90 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 10 мол. % + CaCrAlSiO_6 ; **г** — ванадистоглиноземистый авгит: 80 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 20 мол. % CaVAlSiO_6 ; **д** — железистый авгит: 50 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 50 мол. % $\text{CaFe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$; **е** — титано-глиноземистый авгит: 60 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 40 мол. % CaTiAlSiO_6 ; **ж** — авгит с четырехвалентным титаном: 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 30 мол. % $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$; **з** — глиноземистый авгит: 70 мол. % $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ + 30 мол. % $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.

авгита. Результатом этого явилось получение не вполне доброкачественных рентгенограмм, ненадежных для выяснения поставленного выше вопроса, почему от этого способа рентгенографического исследования полученных смешанных кристаллов в дальнейшем пришлось отказаться.

Поскольку, однако, и чисто качественное решение этого вопроса представляло существенный интерес, то, учитывая большую растворимость диопсиде трехвалентных элементов и четырехвалентного титана, а также возможность исключения влияния побочных загрязняющих примесей, отдельные, наиболее характерные представители каждой из исследованных систем были изучены рентгенографически по методу Дебая-Шерера.

Получение дебаеграмм и их расчет были произведены в рентгеноструктурной лаборатории Института геологических наук АН СССР научным сотрудником этой лаборатории Н. Н. Слудской.

Рентгенограммы сняты при железном излучении ($FeK\alpha$) с применением фильтра из MnO_2 для подавления $FeK\beta$ -излучения. Однако вследствие длительности экспозиции и несовершенства фильтра эффект фильтрации был не полным, так что наиболее интенсивные $FeK\beta$ -отражения сказались на рентгенограммах.

Диаметр камеры равнялся 57,9 мм. Диаметр образца (столбика) — 0,6 мм. Максимальная ошибка промеров линий на рентгенограмме составляла 0,2—0,3 мм. Точность определения межплоскостных расстояний (d) была порядка 1% от измеряемой величины: несколько больше 1% при больших d и меньше 1% при малых d .

В качестве эталона была снята рентгенограмма диопсида, специально синтезированного из химически чистых CaO , MgO и SiO_2 ; с той же целью использована рентгенограмма природного диопсида, приводимая В. И. Михеевым (1939) как эталонная. Химический состав природного эталонного диопсида (в вес. %), по В. И. Михееву, следующий: SiO_2 — 53,88; TiO_2 — 0,04; Al_2O_3 — 1,28; Cr_2O_3 — 0,00; Fe_2O_3 — 0,28; FeO — 2,20; MgO — 16,95; CaO — 25,35; MnO — 0,19; пот. при прок. 0,28; сумма 100,45.

В пересчете на формулу он содержит: $CaMgSi_2O_6 = 95,83\%$; $CaFeSi_2O_6 = 3,46\%$ и $(Al, Fe)_2O_3 = 0,71\%$.

На фиг. 54 ($a—z$) приводятся рентгенограммы синтезированных диопсида и авгитов (по одной для наиболее характерных кристаллов каждой из изученных систем), а в табл. 57 представлен их расчет в сопоставлении с соответствующими данными для природного эталонного диопсида по В. И. Михееву.

Как можно убедиться из сопоставления рентгенограмм и особенно данных табл. 57, все исследованные образцы дают в общем однотипную картину распределения линий и их относительной интенсивности, различаясь между собой в этом отношении лишь частными комбинациями. Более наглядно это представлено на фиг. 55, где дано графическое выражение расположения и относительных интенсивностей линий.

В пределах точности эксперимента изученные разновидности авгитов можно грубо разделить на две группы по общему расположению линий на рентгенограммах:

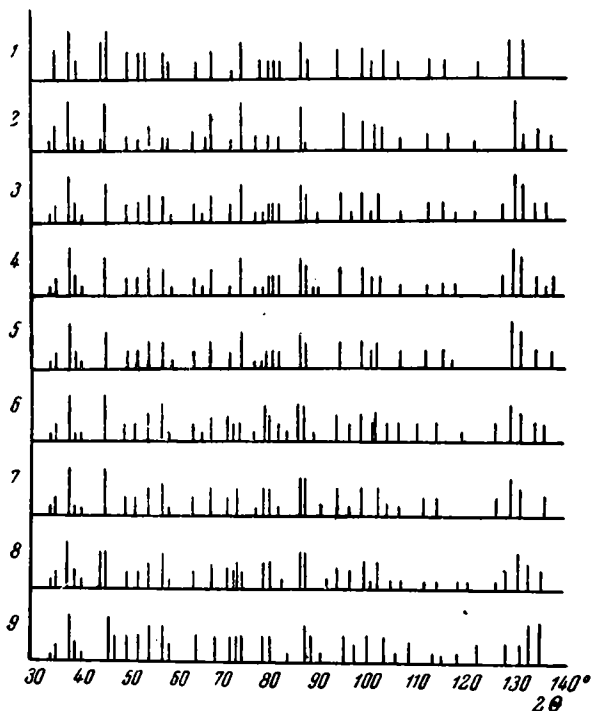
1-я группа — образцы, обозначенные в табл. 57 — № 3, 4, 5;

2-я группа — образцы № 6, 7, 8, 9.

Образцы 1-й группы в пределах отмеченной выше точности имеют аналогичные рентгенограммы, в общем весьма сходные с эталоном диопсида. Наиболее резкие отклонения от последнего наблюдаются здесь в интенсивностях отражений $d = 1,406$ и $d = 1,063$ (по эталону диопсида).

Образцы 2-й группы могут быть объединены по общему характеру расположения линий на рентгенограммах, но они несколько более различаются по размерам решетки от диопсида, нежели образцы 1-й группы. Последнее,

по всей вероятности, необходимо связывать с относительно большим растворением в авгитах 2-й группы новых, по сравнению с составом диопсида, элементов. Отклонения здесь все же не столь велики, чтобы можно было говорить об утрате этими образцами принципиальных черт структуры диопсида.



Фиг. 55. Расположение и относительные интенсивности линий рентгенограмм синтезированных авгитов (нумерация та же, что и в табл. 57).

В. И. Михеев считает характерным комплексом линий дебаеграммы диопсида десять линий, имеющих наибольшую относительную интенсивность. Особенностью этого комплекса является близкое расположение друг к другу первых двух линий и группировка линий 6—9 с постепенно уменьшающимися расстояниями между ними и понижением относительной интенсивности от центра к краю дебаеграммы. Конечная линия удалена от всех других и располагается на краю дебаеграммы. Перечень этих линий дается в табл. 58.

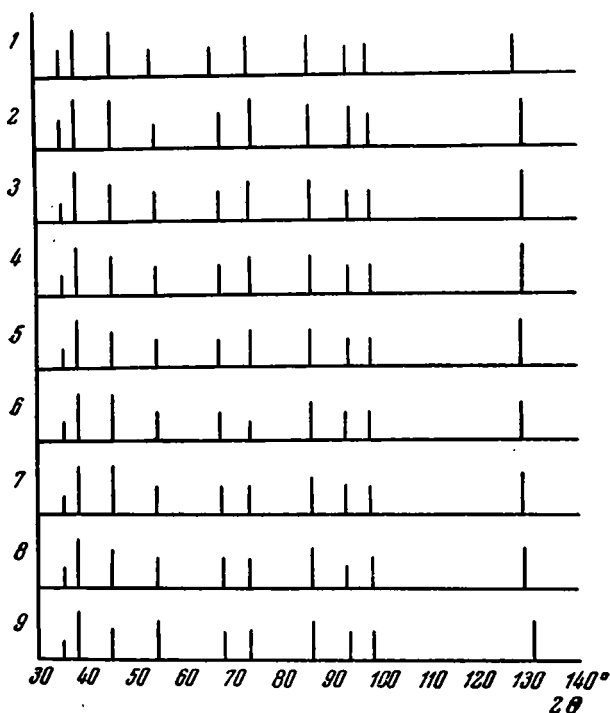
Таблица 58

Относительные интенсивности I , углы отблеска θ и расстояния d между плоскими сетками для линий характерного комплекса дебаеграммы диопсида

№	I	θ	d	№	I	θ	d
1	6	17°15'	3,26	6	10	36°45'	1,616
2	10	18°48'	3,00	7	9	43°00'	1,418
3	10	22°32'	2,523	8	8	47°00'	1,322
4	5	27°02'	2,128	9	7	49°04'	1,280
5	7	33°41'	1,744	10	10	64°36'	1,071

На фиг. 56 даны относительные интенсивности линий характерного комплекса диопсида и их расположение на рентгенограмме для эталона и наших образцов.

Суммируя результаты рентгенографического исследования синтезированных авгитов, можно утверждать, что все они сохранили в общем



Фиг. 56. Относительные интенсивности линий характерного комплекса диопсида для синтезированных образцов (нумерация та же, что и в табл. 57).

структуру диопсида. Последняя лишь несколько изменена вследствие различий в химическом составе образцов, но наблюдаемые изменения невелики и часто лежат на границе точности эксперимента.

СОПОСТАВЛЕНИЯ И ВЫВОДЫ

Проведенные экспериментальные исследования охватывают в общем все принципиально важные разновидности бесщелочных авгитов, встречающиеся в природе и технологической практике. Полученные результаты вполне определенно указывают на общность изученных систем в отношении условий образований в них твердых растворов и закономерностей изменения физических свойств последних от количественного содержания в них посторонних, по сравнению с составом диопсида, элементов.

Из многочисленных химических анализов синтезированных авгитов вполне четко выясняется, что образование смешанных кристаллов во всех изученных системах происходит по одному общему правилу. В диопсиде растворяется не та или иная полуторная окись, или TiO_2 , а гораздо более сложная химическая составляющая, все элементы которой связаны определенной количественной закономерностью. Эта закономерность, как было показано выше, подчиняется структурной формуле пироксенов — XYZ_2O_6 . Поскольку рентгеновское исследование полученных смешанных кристаллов

во всех случаях показало картину, типичную для структуры диопсида, постольку это бесспорно устанавливает структурное соответствие растворенных компонентов и диопсида.

Таким образом, получается, что выведенный, на основании эмпирически установленной закономерности химических составов природных авгитов, силикат Чермака ($\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), как изоморфная составляющая их, в проведенных экспериментах получил прямое подтверждение. Однако содержание, вкладываемое в этот термин, в свете полученных данных и кристаллохимических соображений должно быть существенно расширено. В том виде, как он был выведен Чермаком для существенно глиноземистых авгитов, а в дальнейшем получил более общий вид у Дельтера, силикат Чермака охватывает лишь частный случай растворения в пироксенах полуторных окислов. Наоборот, формула XYZ_2O_6 , где X, Y и Z соответственно ионы восьмерной, шестерной и четверной координации, является более общим выражением этого компонента, охватывая всю совокупность комбинаций элементов, могущих изоморфно растворяться в диопсиде, вне зависимости от их валентности. Приданием растворяющемуся компоненту вида XYZ_2O_6 подчеркивается то существенное обстоятельство, что получающиеся в системах пироксенов смешанные кристаллы являются растворами замещения. На примере проведенных экспериментов можно убедиться в действительной целесообразности структурного отождествления растворимого компонента с диопсидом. Во всех случаях, когда вводимые в растворимый компонент элементы по своим кристаллоструктурным параметрам могли разместиться в решетке диопсида, этот компонент до известного предела хорошо растворялся в диопсиде. Весьма показательны в этом отношении опыты растворения в диопсиде бериллия и четырехвалентного титана в соответствующих комбинациях друг с другом, окисью кальция и кремнеземом, а также четырехвалентного титана вместе с окисью кальция и глиноземом, или с окисью кальция и Fe_2O_3 или, наконец, с Na_2O , Al_2O_3 и SiO_2 .

С этой точки зрения состав синтезированных, а также и природных моноклинных авгитов рационально рассматривать как изоморфные смеси из диопсида и компонентов XYZ_2O_6 . К числу последних по структурному признаку надо отнести $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ и $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, которые, в отличие от других компонентов XYZ_2O_6 , образуются в природе и получают искусственно в виде самостоятельных минералов — жадеита и эгирина. Как известно, оба эти минерала в структурном отношении являются аналогами диопсида и отличаются от него лишь тем, что в одном случае вместо ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} присутствуют ионы Na^+ , Al^{3+} , а в другом — Na^+ , Fe^{3+} . В обоих случаях, таким образом, трехзарядный ион находится целиком в шестерной координации, тогда как для бесщелочных компонентов XYZ_2O_6 , содержащих трехвалентные элементы, при растворении их в диопсиде для соблюдения баланса валентностей, обеспечивающего стабильность решетки, трехзарядные ионы должны разместиться как в положении магния (шестерная координация), так и в положении кремния (четверная координация). Однако пироксеновая решетка не допускает 50% замены кремния на трехзарядные ионы, вследствие чего бесщелочные компоненты XYZ_2O_6 с трехвалентными элементами как самостоятельные минералы не образуются в природе и не могут быть получены искусственно. Они могут существовать лишь как изоморфная примесь к пироксену, когда содержание трехзарядного иона в четверной координации относительно всей решетки сравнительно невелико. Все это приводит к обязательности ограниченной растворимости бесщелочных полутораокисных компонентов XYZ_2O_6 в диопсиде, что и наблюдается в действительности. По данным проведенных нами экспериментальных исследований максимальное содержание замещающих кремний трехзарядных ионов в полученных смешанных кри-

сталлах во всех случаях, за исключением системы с четырехвалентным титаном, которая должна трактоваться особо¹, не превышает 25% и соответствует: для железистых авгитов — 22,1%, глиноземистых — 20,6%, авгитов с трехвалентным титаном — 19,8%, хромовых — 16,3% и ванадистых — 15,4% от общего содержания мест кремния.

Наоборот, для щелочных компонентов XYZ_2O_6 , когда в положении Y находится трехвалентный элемент, нет препятствий для неограниченной растворимости в диопсиде, поскольку структурная роль трехзарядного иона здесь совершенно иная — он целиком находится в шестерной координации, допускающей полное замещение на R^{3+} (реальное существование минералов $NaAlSi_2O_6$, $NaFeSi_2O_6$), которое действительно происходит, как об этом убедительно говорят исследования химических составов природных авгитов, а также специальное физико-химическое изучение систем $CaMgSi_2O_6 - NaAlSi_2O_6$ и $CaMgSi_2O_6 - NaFeSi_2O_6$.

Геохимический смысл этого явления сводится к тому, что в основных щелочных магмах создаются условия, наиболее благоприятные для концентрации в выделяющихся авгитах различных трехвалентных элементов (Fe, Al, Ti, V), что действительно и наблюдается.

Рассматривая авгиты вообще как твердые растворы замещения и воспользовавшись тем, что в экспериментально изученных нами системах в качестве X растворяемого компонента всегда вводился Ca^{2+} , можно вывести зависимость изменения оптических свойств полученных смешанных кристаллов непосредственно от содержания в них новых, по сравнению с составом чистого диопсида, элементов или их окислов, поскольку изменение свойств данных кристаллов обусловлено именно ими. На примере изученных систем эту зависимость можно дать для Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3 и TiO_2 . На фиг. 57 помещена сводная диаграмма зависимости показателей преломления N_g и N_p синтезированных кристаллов от весового содержания в них указанных окислов. Как отмечалось выше, при растворении в диопсиде более чем одного полуторного окисла резульативное изменение оптических констант полученного кристалла равно сумме влияний отдельных окислов. Поэтому при составлении диаграммы в нее внесены поправки на присутствующий в отдельных сериях кристаллов дополнительный глинозем.

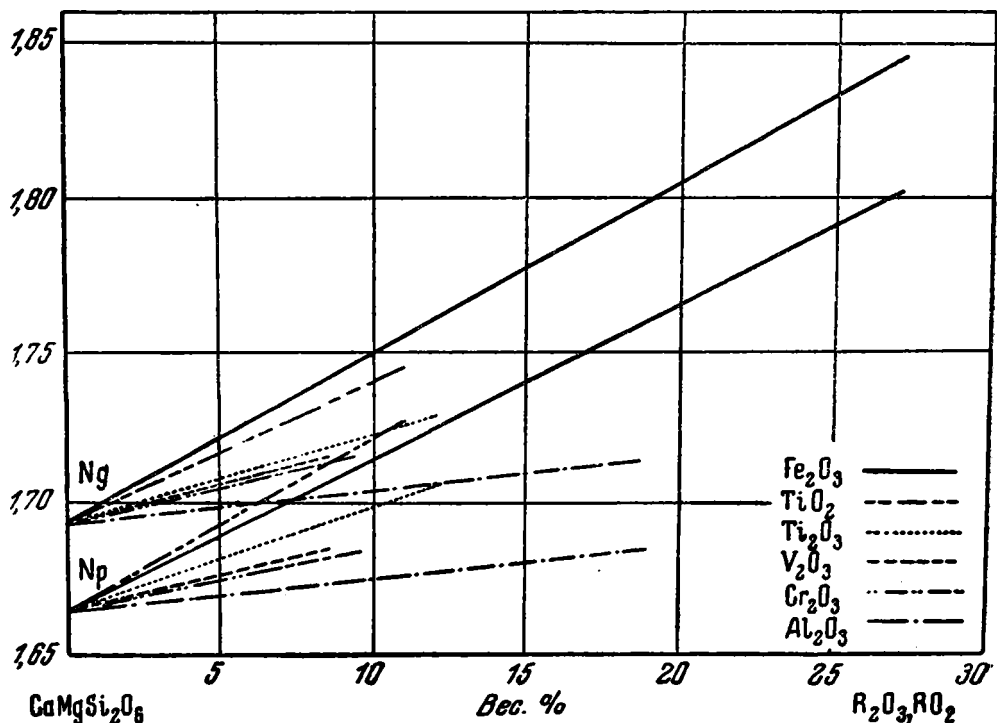
Как видим, качественно влияние полуторных окислов и двуокиси титана на показатели преломления одинаково для всех изученных систем: с увеличением содержания растворенных окислов происходит рост показателей преломления, причем состав и свойства авгитов оказываются связанными линейной зависимостью. Однако количественно действие различных окислов различно. Наибольшее изменение констант имеет место для железистых авгитов и составляет приблизительно 0,005 на один весовой процент Fe_2O_3 . Такое же, но немного меньшее увеличение светопреломления обуславливает двуокись титана. Ti_2O_3 , Cr_2O_3 и V_2O_3 вызывают примерно одинаковое нарастание этих констант, приблизительно равное 0,0025 на один весовой процент каждого данного окисла. Для Al_2O_3 характерно очень слабое влияние на показатели преломления: приблизительно около 0,001 на один весовой процент глинозема.

Общность физико-химических условий образования синтезированных смешанных кристаллов, проявившаяся в определенном соотношении входящих в их состав окислов, характере изменения свойств и принципиальной тождественности строения решетки, показывает, что изоморфные

¹ Для системы с четырехвалентным титаном при допущении, что Ti^{4+} замещает Mg^{2+} , расчетное содержание Al^{3+} в положении кремния достигает 29,5%, что противоречит данным изучения чисто глиноземистых авгитов и потому заставляет относить титан в данном случае к четверной координации. Подробно все это обсуждено в разделе «Авгиты с четырехвалентным титаном».

замещения в данных системах протекали по единому типу, и, следовательно, позволяет с большой степенью вероятности наметить конкретный структурный план этих замещений.

Перед нами, несомненно, явление гетеровалентного изоморфизма в его чистом виде, поскольку в полученных кристаллических решетках осуществлено замещение ионов различной зарядности, и это должно служить руководящим моментом при оценке распределения мест в решетке для включившихся в нее новых ионов. Как известно, основным условием гетеровалентного изоморфизма является обязательность при замене одной пары ионов замещения также и другой пары ионов для компенсации зарядов,



Фиг. 57. Изменение светопреломления диопсида в зависимости от весового содержания в нем окислов R_2O_3 и RO_2 .

необходимой для поддержания электростатического баланса. Если такая замена возможна, то изоморфизм осуществляется, но, вообще говоря, это условие весьма сильно сокращает возможности замещения ионов различной зарядности. Структура диопсида допускает гетеровалентный изоморфизм, но если в нее, как в рассматриваемых случаях, вводятся только трехзарядные ионы, компенсирующая замена другой пары ионов становится весьма ограниченной. Так как в этой структуре, по условиям координационного соответствия, осуществляется замещение трехзарядным ионом иона магния, то единственной возможностью компенсирующего замещения другой пары ионов остается обмен иона кремния на ион опять-таки трехвалентного элемента. Иного представления о положении в структуре диопсида трехзарядных ионов в том случае, если никаких других качественно иных ионов, например ионов щелочных металлов, в нее не вводится, не может быть; иначе нарушается или правило валентности, или структура диопсида.

Таким образом, для получения в рассматриваемых системах смешанных кристаллов, поскольку в структуру диоксида вводились одни лишь трехзарядные ионы, необходимо считать обязательным равномерное распределение этих ионов между положениями магния и кремния. Обязательность именно такого распределения должна иметь своим следствием допущение замещения кремния в структуре диоксида не только на алюминий и железо, что общепризнанно, но и на другие трехзарядные ионы (Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+}), которые в соответствующих образцах или резко преобладают над алюминием (железоокисные, титанистые авгиты), или даже присутствуют без него (соответствующие серии ванадистых и хромовых авгитов). Этот вывод представляется вполне закономерным, вытекающим из всей суммы фактов, полученных при экспериментальном исследовании, и вполне согласуется с кристаллохимической теорией изоморфизма.

Следует отметить, однако, что замещение кремния на трехвалентные титан, хром, ванадий и железо происходит труднее, чем на алюминий. Материалы проведенных экспериментов дают этому многочисленные примеры. Наиболее убедительным доказательством в этом смысле может служить, например, сопоставление двух серий ванадистых авгитов — с глиноземом и без глинозема. При одинаковом содержании ванадия в исходной шихте (см., например, анализы 3 и 6 в табл. 44 и 45) и тождественности других условий синтеза кристаллы глиноземистой серии полностью включили ванадий в свой состав, тогда как безглиноземистые лишь частично, немногим больше, чем половину. То же самое наблюдалось для хромовых авгитов, титанистых и железистых и должно поэтому быть признано явлением общим не только для изученных систем, но, повидимому, и для авгитов вообще.

Представляется, что предпочтительность растворения в диоксиде различных трехвалентных элементов вместе с алюминием следует связывать с особой кристаллоструктурной ролью алюминия, обусловленной величиной радиуса его иона. Эта роль довольно наглядно выявляется из табл. 59, в которой даются отношения ионных радиусов интересующих нас элементов к радиусу аниона кислорода, в сопоставлении с координационными числами (по Гольдшмидту, 1937) (табл. 60).

Таблица 59

Радиусы катионов и отношение радиусов катионов к радиусу аниона (кислород)

	Al^{3+}	Cr^{3+}	V^{3+}	Fe^{3+}	Ti^{3+}	Ti^{4+}
R_k	0,57	0,64	0,65	0,67	0,69	0,64
$R_k : R_A$	0,43	0,48	0,49	0,50	0,52	0,48

Таблица 60

Пределы устойчивости координационных полиэдров

Геометрическая граница отношения радиусов	Координационное число
$< 0,15$	2 и 1
$0,22-0,41$	4 и 2
$0,41-0,73$	6 и 3
$> 0,73$	8 и 4

Как видно из приведенных таблиц, алюминий, характеризуясь наименьшим в рассматриваемой группе ионным радиусом, имеет также наименьшее отношение $R_k : R_A$ (0,43), приближающееся к нижней границе между координацией 6 и 4 (0,41). Вследствие такого своего пограничного положения он получает возможность участвовать в построении кристаллических структур, будучи не только в шестерной, но и в четверной координации, поскольку устанавливаемые отношением ионных радиусов геометрические границы координации не являются вполне жесткими, а могут

варьировать в зависимости от разных факторов, в том числе и от температуры образования минерала. Таким образом, для алюминия по сравнению с другими рассматриваемыми трехвалентными элементами условия замещения в четверной координации наиболее благоприятны. Этим, надо полагать, и объясняется отмеченный выше факт лучшего растворения в диопсиде других трехвалентных элементов в сообществе с алюминием. Легко занимаемая в этом случае положение кремния, алюминий тем самым открывает возможность равному количеству других трехзарядных ионов компенсировать электростатический баланс решетки, заместив магний в шестерной координации, что этим элементам наиболее свойственно. В этом проявляется своеобразная геохимическая роль иона алюминия как аккумулятора в пироксенах других трехвалентных ионов (Ti^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+}) и этим же, между прочим, объясняется факт чрезвычайной агрессивности диопсидового расплава по отношению к тигельным материалам, содержащим свободный глинозем.

Нет сомнения в том, что в условиях магматического образования пироксенов постоянно действует тенденция поглощения ими Al_2O_3 . С этой точки зрения глиноземсодержащие магматические пироксены должны являться скорей правилом, чем исключением, даже и в том случае, когда они не содержат щелочных металлов. Присутствие или отсутствие в пироксенах глиноземистой составляющей, а также ее количественная роль служат отражением физико-химических условий образования данных минералов и, следовательно, имеет большой петрографический смысл. Поэтому следует признать принципиально неправильным стремление некоторых авторов, в интересах упрощения классификации бесщелочных моноклиновых пироксенов по оптическим признакам, исключить из рассмотрения глиноземистую составляющую. Так поступает, например, Гесс (Hess, 1941) на том лишь основании, что глинозем слабо влияет на оптические свойства пироксена, вследствие чего не обнаруживается микроскопически. Подобного рода шаг, хотя действительно и упрощает классификацию, придает ей чисто формальный характер и не помогает интерпретации магматического минералообразования, а скорей затрудняет ее.

Следует отметить и еще одно обстоятельство, связанное с растворением в диопсиде трехвалентных элементов. Как указано в самом начале настоящей работы, при выборе экспериментальных условий синтеза авгитов было обращено внимание на то, что растворение в диопсиде чистой полупторной окиси, а не компонента XYZ_2O_6 , в случае образования растворов замещения поведет к осложнениям при дальнейшем установлении количественной зависимости изменения свойств полученных кристаллов от содержания в них трехвалентного элемента.

При такой комбинации составов исходных смесей в результате замещения в образовавшейся структуре диопсида ионов Mg^{2+} и Si^{4+} трехзарядными ионами, «высвободившиеся» ионы ($Mg^{2+} : Si^{4+} = 1 : 1$) также найдут место в структуре диопсида, изменив в нем соотношение ионов шестерной и восьмерной координации. Это обстоятельство является дополнительным фактором, влияющим на оптические свойства пироксенов. Общее изменение свойства диопсида явится, таким образом, результатом суммарного действия различных факторов, а не будет связано только с влиянием трехвалентных элементов. Растворением же в диопсиде полупторных окислов в виде дополнительного компонента CaR_2SiO_6 (где R — Al, Fe, Ti, Cr, V) это осложнение устранялось.

Структурным следствием растворения в диопсиде одной лишь полупторной окиси является смещение отношения ионов X : Y, т. е. уменьшение количества ионов восьмерной координации (Ca^{2+}) при соответственном увеличении ионов шестерной координации ($Mg^{2+} + R^{3+}$).

Такого рода смещение широко наблюдается для природных авгитов

и в наиболее чистом виде прослеживается экспериментально для системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. С кристаллохимической точки зрения все это обосновано Махачки (Machatschki, 1929), выразившим наблюдаемое явление типовой формулой моноклинных авгитов $X_m Y_{2-m}[(\text{Si}, \text{Al})_2(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_6]$, где $X = \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}$ (восьмерная координация), а $Y = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}$ (шестерная координация).

В наших экспериментальных исследованиях отмечаемая закономерность также прослеживалась и была особенно отчетлива при изучении системы железокисных авгитов. Поскольку здесь синтез производился в корундизовых тиглях, материал последних реагировал с расплавом, вследствие чего происходило дополнительное обогащение выделяющихся кристаллов глиноземом, а значит, и относительное увеличение количества ионов шестерной координации. То же явление, но в меньшей степени, наблюдалось и в других системах, причем характерно, что оно имело место даже при невозможности дополнительного обогащения сплава полукторными окислами за счет тигля (платиновая посуда). Здесь увеличение количества ионов шестерной координации осуществлялось за счет не абсолютно полной кристаллизации сплава, что, несомненно, и обеспечивало возможность некоторого избирательного распределения ионов в решетке. На примере изученных систем можно видеть, что существует вполне определенная направленность в процессах формирования решетки пироксенов, выражающаяся в стремлении к увеличению количества ионов шестерной координации, что, вероятно, с точки зрения энергетического баланса решетки является более выгодным.

Что касается конкретного структурного плана размещения ионов Ti^{4+} в титан-авгитах, то здесь, в отличие от полуктораокисных авгитов, уже нельзя категорически утверждать, что титан замещает исключительно ионы магния при одновременном компенсирующем электростатический баланс замещении двойного количества ионов кремния на алюминий или другие трехзарядные ионы.

Противоречащим этому является вся сумма полученных экспериментальных данных (подробно обсуждены в соответствующем разделе), из которых наиболее показательным, пожалуй, является факт растворения в диопсиде до 10,95 вес. % TiO_2 (табл. 31), требующего замещения 29,5% мест кремния в цепочечном анионном радикале. Последнее, однако, не согласуется с данными для чисто глиноземистых авгитов, для которых при предельном растворении глинозема было получено для алюминия четверной координации число 20,6%. Более вероятно поэтому вторая теоретически допустимая в данном случае возможность — изовалентное замещение титаном кремния. Весьма показательным в этом отношении образование смешанных кристаллов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaMgTi}_2\text{O}_6$. Предположение, что здесь четырехвалентный титан замещает магний, требует допущения компенсирующего замещения кремния магнием, что вряд ли имеет место, так как подобных примеров кристаллохимия не знает. Более того, имеющиеся для природных минералов наблюдения скорей, наоборот, говорят о невозможности подобного рода компенсационных замещений. Так, известно, что в эпидоте, в котором алюминий находится в шестерной координации, естественным является замещение Ca^{2+} на Ce^{3+} с одновременной компенсационной заменой Al^{3+} на Mg^{2+} . Вместе с тем в сходном с ним по составу анортите подобной замены никогда не наблюдалось, и, надо полагать, потому, что в этом минерале алюминий находится исключительно в четверной координации, а замещение кремния на алюминий достигает предела (В. Соболев, 1949). Следовательно, возможность проявления в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaMgTi}_2\text{O}_6$ гетеровалентного изоморфизма с замещением магния титаном и компенсирующей валентности заменой кремния на магний, повидимому, должна быть исключена.

С другой стороны, экспериментальными данными показана возможность растворения в диопсиде компонента CaTiBeSiO_6 , что с точки зрения условий гетеровалентного изоморфизма и в соответствии с координационными возможностями взятых элементов обязывает Ti^{4+} замещать магний.

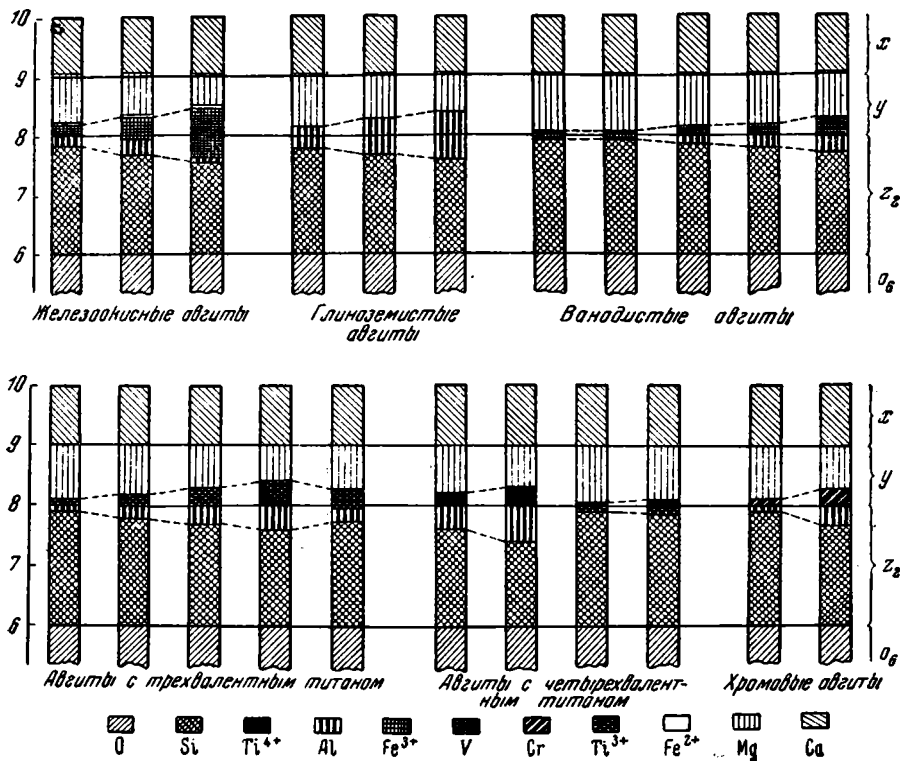
Вся совокупность фактов, таким образом, допускает возможность как изовалентного замещения в диопсиде Si^{4+} на Ti^{4+} , так и гетеровалентный изоморфизм с замещением Mg^{2+} на Ti^{4+} при компенсирующей замене Si^{4+} на трехзарядные ионы. В конкретных условиях образования бесщелочных титан-авгитов вполне вероятно поэтому совместное проявление того и другого, однако количественное соотношение между двумя возможными структурными положениями титана, зависящее от природы дополнительных до компонента XYZ_2O_6 элементов, при современном состоянии вопроса вполне определено быть не может. Наглядное представление о происходящих структурных замещениях в диопсиде при растворении в нем бесщелочных компонентов XYZ_2O_6 , содержащих трехвалентные элементы или четырехвалентный титан, дает сводная диаграмма, представленная на фиг. 58. На этой диаграмме представлены данные химических анализов синтезированных авгитов, перечисленные в соответствии со структурной формулой диопсида так, как это вытекает из рассмотренных для диопсида возможностей гетеровалентного изоморфизма.

Для титан-авгитов с четырехвалентным титаном представлено отношение, которое имело бы место при условии замещения титаном магния, для того, чтобы подчеркнуть противоречивость этих данных с таковыми для глиноземистых авгитов, для которых экспериментально был достигнут предел растворимости Al_2O_3 , и, следовательно, максимально возможное замещение кремния алюминием. Подробного пояснения и разбора диаграмма фиг. 58 не требует, так как все, что с ней связано, было обсуждено в предыдущих разделах настоящей работы.

Установленные изменения свойств авгитов в изученных рядах существенно дополняют наши сведения о характере взаимозависимости состава и свойств в группе пироксенов. Имевшиеся ранее данные определяли эту зависимость лишь для частных изоморфных рядов, причем характеризовали ее как результат изоморфного смешивания химических компонентов, отвечающих по составу различным чистым разновидностям пироксенов, т. е. касались, например, изоморфизма в системах: клинозистатит-геденбергит, диопсид-геденбергит и т. д. Новый фактический материал значительно расширяет представления подобного рода. В соответствии с существующими гипотетическими предположениями конкретно показано, что состав растворяемого компонента не обязательно должен отвечать реально существующим пироксенам, а может быть весьма разнообразным, причем устанавливается количественная зависимость между составом и свойствами для различных случаев такого рода (диопсид — $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$; диопсид — $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ и т. д.).

С кристаллохимической точки зрения все многообразие моноклинных пироксенов может быть сведено к единому типу. Эти пироксены, на основании принципиального тождества их структуры со структурой диопсида, допустимо рассматривать как диопсид, у которого кремний частично, а кальций и магний частично или полностью замещены другими элементами. Исходя из этого, можно, следовательно, и свойства их рассматривать как производные от свойств диопсида — как результат изменения последних под влиянием происшедших в решетке диопсида замещений. Это значит, что если для наиболее типичных изоморфных примесей установлена их роль в изменении свойств диопсида, полученные данные можно использовать для вывода расчетным путем свойств любого моноклинного пироксена. Такие данные, касающиеся замещений в диопсиде на трехвалентные элементы и четырехвалентный титан, даны в настоящем исследовании. Из

предыдущих работ других авторов можно вывести такого же рода зависимость в отношении MgO (система клиноэнстатит — диопсид) и FeO (система диопсид—геденберgit). Следовательно, для группы бесщелочных моноклинных пироксенов в целом имеется весь необходимый материал, позволяющий по составу пироксена оценить его оптические свойства даже и тогда, когда химический состав его сложен.



Фиг. 58. Диаграмма атомных отношений в синтезированных авгитах.

Для проверки приложимости такой идеи расчета были подвергнуты соответствующей обработке данные около 20 анализов природных пироксенов, характеризующихся переменным и значительным содержанием изоморфных примесей (считая на диопсид). В табл. 61 приводятся эти анализы, а также и оптические константы пироксенов, полученные отдельными исследователями путем непосредственного определения.

Контрольный расчет констант рассматриваемых пироксенов по их составу проведен в отношении лишь показателей преломления. Осуществлен он следующим образом.

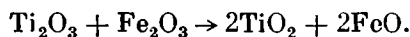
Щелочные металлы, присутствующие здесь всегда, но в очень небольшом количестве, вместе с соответствующим им глиноземом, идущим на образования жадеита ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), т. е. находящимся к щелочным металлам в молекулярном отношении 1 : 1, исключены из данных анализа, так как из диаграммы диопсид — жадеит следует, что присутствие в диопсиде 1, 2 и даже до 5 мол. % жадеита практически не сказывается на его оптических константах.

Двуокись титана, найденная аналитически, принята как действительно присутствующая в пироксене, хотя на самом деле она могла возникнуть

№ п.п.	Порода и местонахождение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
1	Диабаз, Бема-Цхаро . . .	48,21	0,75	3,17	3,52	—	6,87	0,15	15,48	19,24	1,32	0,39	0,75
2	Эксплозивные глыбы, вулкан Ксудач . . .	50,18	0,46	4,37	3,48	—	4,59	—	14,54	22,51	0,42	0,12	—
3	Базальт, Камчатка . . .	49,02	0,14	5,14	2,71	—	3,56	0,18	18,58	20,88	Нет	Нет	—
4	» » . . .	48,14	0,42	6,28	3,05	—	4,43	0,11	20,18	16,70	0,28	0,30	—
5	» » . . .	48,18	0,48	5,65	1,40	—	6,47	0,12	14,91	22,01	0,34	0,30	—
6	Трапп, Западная Сибирь	50,1	2,4	—	—	—	12,4	—	15,4	18,5	—	—	—
7	Хром-диопсид, Халиловский район . . .	51,62	Нет	1,85	0,75	1,61	2,02	0,06	20,10	19,99	0,24	0,05	—
8	Базальт, Япония . . .	50,40	1,13	1,63	2,06	—	9,74	0,09	13,37	20,65	0,66	0,23	—
9	Андезитовый туф, Вадаки	49,86	0,41	5,48	2,42	—	4,23	0,15	15,02	22,34	—	—	—
10	Оливин. базальт, Ионезьяма	50,10	0,70	4,57	2,34	—	7,14	0,32	14,20	20,18	0,32	Следы	—
11	Базальт, Насхагатаке	51,37	0,58	5,24	2,02	—	2,96	—	16,94	21,58	—	—	—
12	Диопсидовый порфирит, Сано-Каи	50,57	0,57	1,47	1,52	—	4,42	0,06	17,20	21,68	0,04	0,52	0,40
13	Туф, Навайо-Хопи . . .	49,6	2,10	4,45	2,53	—	4,75	0,05	14,75	20,05	0,58	0,06	Сл.
14	Кварцевый лагит, Колорадо	51,05	0,36	1,80	2,03	—	6,56	1,22	13,82	22,06	0,38	0,08	0,46
15	Андезито-лагит, Колорадо	51,45	0,36	1,5	3,15	—	6,45	0,53	14,11	21,66	0,32	0,0	0,48
16	Андезит, Колорадо . .	50,74	0,95	2,98	2,37	—	10,04	0,17	14,24	17,88	0,67	—	—
17	Оливиновый базальт, Тристан д'Акунья . .	48,70	2,42	4,69	2,30	—	5,0	0,12	14,38	21,80	0,64	0,06	—
18	Оливиновый долерит, Азорские острова . . .	49,90	2,06	5,35	1,07	—	4,88	0,04	15,51	20,20	0,78	0,28	—
19	Пепел, Стромболи . . .	50,94	0,96	3,57	2,05	—	7,41	0,10	14,59	20,34	0,61	0,18	—
20	Туф и пепел, Этна . . .	50,09	2,11	3,71	1,47	—	4,90	0,21	14,01	22,48	0,75	0,01	0,0
21	Пепел, Климанджаро	48,10	0,59	8,45	2,85	—	3,55	0,10	14,25	21,60	0,91	0,10	—
22	Лава, Гавай	47,70	1,89	6,82	3,36	—	4,43	0,16	13,34	21,35	0,65	0,03	—

¹ 1, 2, 8—22 взяты по работы М. М. Веселовской (1950); 3, 4, 5—по данным С. И. Набоко; 6—по титру и С. А. Камину (1937).

в процессе проведения химического анализа за счет окисления имевшейся в пироксене Ti_2O_3 . Такое, казалось бы, незаконное допущение для расчета показателей преломления вполне оправдывается следующими соображениями. Как показано выше, двуокись титана и окись железа влияют на показатели преломления диопсида приблизительно одинаково. С другой стороны, одинакова роль в изменении этих констант также FeO и Ti_2O_3 . Если в пироксене реально присутствует полусторонняя окись титана (что, кстати сказать, сказывается в появлении специального окрашивания минерала в шлифе), то в процессе анализа она переходит в TiO_2 по следующему уравнению:



Благодаря почти точному совпадению молекулярных весов в парах $2TiO_2 - Fe_2O_3$ и $Ti_2O_3 - 2FeO$ оказывается, что количеству окислившегося титана и восстановленного до закиси окисного железа соответствует такое же по весу количество Ti_2O_3 и Fe_2O_3 , находившееся в реальном пироксене.

константы природных пироксенов¹

H_2O^{10-}	H_2O^{10+}	Пог. при прок.	Сумма	cN_g	$2V$	N_g	N_m	N_p	Автор
2,01	—	—	101,86	43°	51°	—	1,706	—	Д. С. Белянкин
Нет	Нет	—	100,67	44	56	—	1,698	—	М. М. Веселовская
0,14	—	—	100,35	—	—	1,697	—	1,674	С. И. Набоко
0,12	—	—	100,01	—	—	1,709	—	1,686	»
0,12	—	—	99,96	—	—	1,713	—	1,688	»
—	1,2	—	100,00	—	—	—	1,710	—	Н. Л. Дилакторский
—	1,88	—	100,17	32	54—56	1,692	—	1,656	А. Г. Бетехтин, С. А. Кашин
—	—	0,51	100,47	43	51—66	1,718	1,697	1,691	Коцу
0,11	—	0,20	100,22	43—44	58—60	1,706 (1,723)	1,687—1,704	1,680—1,698	Куно
0,10	0,24	—	100,21	41—43	50—57	1,721	1,708	1,700	»
—	—	—	100,69	—	58	1,711	1,686	1,686	Оохи
0,03	0,59	—	99,09	—	—	1,701	1,679	1,673	Коцу
0,20	—	0,40	99,50	43	60	1,715	1,695	1,689	Вильямс
0,04	0,17	—	100,03	41	60	1,712	1,691	1,684	Ларсен
—	0,16	—	100,20	40	64	1,713	1,693	1,686	»
0,03	—	0,17	100,24	41	55	1,719	1,701	1,695	»
0,0	—	0,0	100,20	46	56	1,725	1,705	1,700	Дюне
0,08	0,0	—	100,15	45	54	1,729	—	1,704	Эзенвейн
—	0,08	—	100,63	43	58	1,719	1,699	1,693	Коцу и Вашингтон
—	0,22	—	100,0	—	—	1,732	1,711	1,704	Вашингтон
—	0,15	—	100,78	43—47	60	1,72	1,70	1,69	»
—	0,15	—	99,88	47—49	58—62	1,724	1,705	1,700	»

¹Ф. Ю. Левинсон-Лессингу, А. С. Гинзбергу и Н. Л. Дилакторскому (1932); 7—по А. Г. Бетех-

Суммарное влияние на показатели преломления диоксида окислов обеих частей уравнения, следовательно, одинаковое, а это значит, что для поставленной цели определения светопреломления по составу найденная аналитически двуокись титана может быть принята при расчете как таковая.

Глинозем, окись и закись железа даются непосредственно анализом. Окись магния в той ее части, которая является изоморфной примесью к диоксиду, т. е. относящаяся к клиноэнтатитовому компоненту и замещающая окись кальция (половина содержания окиси магния этого компонента), найдена следующим образом. По молекулярным количествам Al_2O_3 , Fe_2O_3 и FeO (двуокись титана не принята во внимание, так как четырехвалентный титан может или изовалентно замещать кремний, или образовывать компонент $CaTiR_2O_6$, замещающий магний) определено соответствующее этим окислам для образования компонента CaR_2SiO_6 или $CaFeSi_2O_6$ количество CaO ; последнее вычтено из общей суммы этого окисла. Остаток с равным ему содержанием окиси магния отнесен к диоксиду, а избыток окиси магния, если таковой получался, в половинной его части переведен в

весовые проценты, следовательно учтен как составляющая, изоморфно замещающая кальций в клиноэнстатитовом компоненте. Влияние этого окисла на показатели преломления диопсида найдено по диаграмме клиноэнстатит — диопсид. Аналогичная роль закиси железа определена из диаграммы диопсид — геденбергит.

Далее, основываясь на установленном факте, что общее влияние на оптические константы диопсида различных изоморфно замещающих элементов равно сумме их влияний в отдельности, путем простого сложения числовых значений показателей преломления диопсида ($N_g = 1,694$, $N_p = 1,664$) с величинами изменений, вносимых в них отдельными изоморфно растворенными окислами, вычислены показатели преломления пироксенов.

Величины изменений светопреломления диопсида от замещающих окислов, принятые при расчете, приведены в табл. 62.

Таблица 62

Изменение светопреломления диопсида на 1 вес. % замещающих окислов

TiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃		FeO		MgO	
N _g	N _p	N _g	N _p	N _g	N _p	N _g	N _p	N _g	N _p	N _g	N _p
+0,0046	+0,0057	+0,0011	+0,0011	+0,0055	+0,0051	+0,0024	+0,0027	+0,0021	+0,0025	-0,002	-0,0011

Порядок расчета показателей преломления по данным вышеприведенных анализов (табл. 61) и полученные результаты приведены в табл. 63¹. Нумерация анализов та же, что и в табл. 61.

Из сопоставления табл. 61 и 63 следует, что удовлетворительное совпадение констант светопреломления, вычисленных из анализов с найденными непосредственным измерением (в пределах 0,005), получилось лишь для половины рассматриваемых случаев. Для другой половины сходимость результатов гораздо хуже, причем характерным всюду является завышение вычисленных показателей преломления. Все это, безусловно, с точки зрения общей закономерности изменения свойств в зависимости от состава не является случайным. Исключая возможность систематических ошибок в сторону уменьшения показателей преломления при их непосредственном определении, особенно для N_p , наблюдаемое расхождение между расчетными и кристаллооптическими данными можно, повидимому, связывать, во-первых, с вероятным присутствием в решетке пироксенов воды (обнаружена многими рассматриваемыми анализами), не учтенной при расчете светопреломления, но, несомненно, в этом случае сильно влияющей на него в сторону снижения, и, во-вторых, с неизбежным для отдельных образцов загрязнением их тонкими рудными включениями, что для магматических пироксенов вообще наблюдается довольно часто. Невозможность полностью освободиться от этих включений при отборке пробы для анализа должна приводить к завышению расчетного светопреломления. В одном из рассматриваемых случаев (обр. 3), для которого расхождение измеренных и расчетных данных составляло 0,017 (для N_g) и 0,015 (для N_p), была возможность проверить чистоту анализируемого материала. Оказалось, что пироксен действительно содержал тончайшую, но довольно густую сыпь

¹ В табл. 63 в графе Al₂O₃ показано содержание этого окисла после исключения той его части, которая необходима для образования с имеющимися щелочными металлами компонента NaAlSi₂O₆.

Порядок вычисления показателей преломления по составу

№ п.п.	TiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		Cr ₂ O ₃		FeO		MgO		CaO		CaO-(FeO +R ₂ O ₃)	MgO-CaO (остаток)	0,5 остатка MgO	Вычислено			
	Вес. %	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа	Вес. %	Мол. числа	Мол. числа	Мол. числа	Мол. числа	Вес. %	N _g	N _m	N _p	
1	0,75	0,80	0,008	3,52	0,022	—	—	—	—	6,87	0,096	15,48	0,387	19,24	0,343	0,217	0,170	3,4	—	1,706	—
2	0,46	3,60	0,035	3,48	0,022	—	—	—	—	4,59	0,064	14,54	0,362	22,51	0,401	0,280	0,082	1,6	—	1,703	—
3	0,14	5,14	0,050	2,71	0,017	—	—	—	—	3,56	0,049	18,58	0,464	20,88	0,373	0,257	0,207	4,2	1,714	—	1,689
4	0,42	5,38	0,053	3,05	0,019	—	—	—	—	4,43	0,061	20,18	0,504	16,70	0,298	0,165	0,339	6,8	1,715	—	1,691
5	0,48	4,70	0,046	1,40	0,009	—	—	—	—	6,47	0,089	14,91	0,372	22,01	0,392	0,248	0,124	2,5	1,717	—	1,692
6	2,7	—	—	—	—	—	—	—	—	12,4	0,172	15,4	0,385	18,5	0,330	0,158	0,227	4,6	—	1,711	—
7	—	1,40	0,014	0,75	0,004	1,61	0,010	—	—	2,02	0,028	20,10	0,502	19,99	0,357	0,301	0,201	4,0	1,700	—	1,674
8	1,13	0,30	0,003	2,06	0,013	—	—	—	—	9,74	0,135	13,37	0,335	20,65	0,368	0,217	0,118	2,4	1,726	—	1,703
9	0,41	5,48	0,054	2,42	0,015	—	—	—	—	4,23	0,058	15,02	0,375	22,34	0,398	0,271	0,104	2,1	1,719	—	1,694
10	0,70	4,00	0,039	2,34	0,014	—	—	—	—	7,14	0,099	14,20	0,355	20,18	0,360	0,208	0,147	2,9	1,723	—	1,698
11	0,58	5,24	0,051	2,02	0,013	—	—	—	—	2,96	0,041	16,94	0,423	21,58	0,385	0,280	0,143	2,9	1,713	—	1,687
12	0,57	0,60	0,006	1,53	0,010	—	—	—	—	4,42	0,061	17,20	0,430	21,68	0,387	0,310	0,120	2,4	1,709	—	1,684
13	2,10	3,50	0,034	2,53	0,016	—	—	—	—	4,73	0,065	14,75	0,368	20,05	0,357	0,242	0,126	2,5	1,726	—	1,701
14	0,36	1,20	0,012	2,03	0,013	—	—	—	—	6,56	0,092	13,82	0,345	22,06	0,393	0,276	0,069	1,4	1,718	—	1,692
15	0,36	1,00	0,010	3,15	0,019	—	—	—	—	6,45	0,089	14,11	0,352	21,69	0,387	0,269	0,083	1,7	1,723	—	1,697
16	0,95	2,00	0,020	2,37	0,015	—	—	—	—	10,04	0,139	14,24	0,356	17,88	0,320	0,146	0,210	4,2	1,726	—	1,704
17	2,42	3,70	0,036	2,30	0,014	—	—	—	—	5,00	0,069	14,38	0,360	21,89	0,391	0,272	0,088	1,8	1,728	—	1,703
18	2,06	3,85	0,037	1,07	0,006	—	—	—	—	4,88	0,068	15,51	0,387	20,20	0,360	0,249	0,138	2,8	1,718	—	1,695
19	0,96	2,10	0,021	2,05	0,013	—	—	—	—	7,41	0,103	14,59	0,365	20,34	0,363	0,226	0,139	2,8	1,721	—	1,697
20	2,11	2,70	0,023	2,47	0,009	—	—	—	—	4,96	0,069	14,01	0,350	22,48	0,401	0,297	0,159	1,1	1,723	—	1,697
21	0,59	7,00	0,069	2,85	0,018	—	—	—	—	3,55	0,049	14,23	0,355	21,69	0,387	0,251	0,104	2,1	1,723	—	1,696
22	1,89	5,90	0,058	3,36	0,021	—	—	—	—	4,43	0,061	13,34	0,333	21,35	0,381	0,241	0,092	1,8	1,732	—	1,707

включений магнетита, освободиться от которой, конечно, никакой магнитной сепарацией или химической обработкой не удалось бы. Этот факт заставляет допустить, что аналогичное загрязнение пироксена весьма вероятно и в других случаях резких расхождений.

Проведенное сопоставление по количеству охваченного материала, конечно, далеко не достаточно, чтобы сделать вполне категорические выводы о возможности или невозможности применения данного метода расчета как безусловного контроля оптических констант пироксенов. Все же, однако, разобранный материал в определенных отношениях весьма показателен и, повидимому, даже в имеющемся количестве допускает, в порядке пока что предварительном, сделать некоторые заключения. Заключение эти следующие.

1. Совпадение измеренных констант пироксена с вычисленными по его анализу служит подтверждением мономинеральности анализируемого материала.

2. Меньшее значение светопреломления против расчетного прежде всего делает необходимым проверку материала на присутствие в нем загрязняющих рудных примесей, а если таковые отсутствуют, — делает вероятным нахождение в решетке минерала ионов OH^- .

3. Увеличение измеренного светопреломления против расчетного заставляет предположить ошибочность проведенных кристаллооптических измерений.

Суммируя все данные, можно сказать, что экспериментально полученные нами ряды авгитов по величине достигнутого в них максимального растворения полуторных окислов, а также и TiO_2 , включают в себя если и не все случаи подобного растворения в природных и аналогичных искусственных образованиях, то во всяком случае их большинство. По всем своим химическим, оптическим и структурным показателям они являются полноправными членами единого (в структурном смысле) ряда моноклинных авгитов, крайними членами которого являются: диопсид с отношением $X : Y = 1$ и клиноэнстатит, для которого $X = 0$, а $Y = 2$. Следовательно, полученные для них оптические характеристики можно переносить на соответствующие природные или получаемые в заводской практике авгиты и пользоваться этим как средством уточнения состава названных порообразующих фаз в отношении содержания в них трехвалентных элементов и двуокиси титана. До настоящего времени критериев микроскопической оценки содержания указанных элементов в моноклинных пироксенах не было. Конечно, следует отдавать себе ясный отчет в том, что при чрезвычайно широких возможностях изоморфных замещений в группе пироксенов определение их состава по ограниченному числу оптических констант становится весьма неопределенным, если не невозможным. Однако, если известен валовой химический состав породы или технического каменного продукта и, кроме того, состав некоторых фаз, выделившихся совместно с пироксеном, возможности идентификации последнего в отношении детализации его состава весьма сильно возрастают, а в отдельных случаях состав пироксена на основании предлагаемых диаграмм состав—свойства может быть определен с удовлетворительной точностью. Вполне естественно, что такие случаи наиболее часто встречаются и будут встречаться в практике технической петрографии, имеющей дело обычно с каменными образованиями хотя и своеобразного, но более упрощенного по сравнению с горными породами химического состава.

Если состав пироксена определен аналитически, полученные в настоящем исследовании данные вместе с известными ранее могут служить критерием чистоты анализируемого продукта, а также точности измерения его оптических констант.

- Белов Н. В. Структуры ионных кристаллов и металлических фаз. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1947.
- Белов Н. В. и Беляев Л. М. Кристаллическая структура рамзанта. Доклады Акад. Наук СССР, 1949, 69, № 6, 805—808.
- Белянкин Д. С. и Иванов Б. В. К петрографии контактных минералообразований в цементных печах и в печах для обжига извести. Зап. Мин. общ., 1944, ч. 73, № 2—3, 149—157.
- Белянкин Д. С. и Лапин В. В. О хроме в челябинских шлаках безфлюсовой плавки феррохрома. Изв. Акад. Наук СССР, отд. техн. наук, 1945, № 1—2, 1—16.
- Бетехтин А. Г. Шорджинский хромитоносный перидотитовый массив (в Закавказье) и генезис месторождений хромистого железняка вообще. Хромиты СССР, 1. Л.—М., Изд. Акад. Наук СССР, 1937, 7—156.
- Бетехтин А. Г. Халиловские месторождения хромистого железняка на Южном Урале. Хромиты СССР, 2. Л.—М., Изд. Акад. Наук СССР, 1940, 285—338.
- Бетехтин А. Г. и Кашин С. А. Минералогия халиловских месторождений хромистого железняка на Южном Урале. Хромиты СССР, 1. Л.—М., Изд. Акад. Наук СССР, 1937, 157—246.
- Билибин Ю. А. Эволюция пироксенов в процессе кристаллизации щелочных магм. Зап. Мин. общ., 1946, ч. 75, № 3, 206—216.
- Борнеман-Старынкевич И. Д. и Мясников В. С. Об изоморфных замещениях в клиногумите. Доклады Акад. Наук СССР, 1950, 71, № 1, 137—140.
- Боуэн Н. Л. и Шерер Дж. Ф. Система FeO — SiO₂. Классич. работы по физикохимии силикатов. Л., ОНТИ, 1937, 85—124.
- Вернадский В. И. и Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Л.—М., ОНТИ, 1937.
- Веселовская М. М. Химико-минералогические исследования в области пироксенов диоксид-авгитового ряда. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 86.
- Винчелл А. Н. Оптика и микроскопия искусственных минералов. Л., ОНТИ, 1932.
- Винчелл А. Н. Оптическая минералогия. М., Изд. иностр. лит., 1949, 335—353.
- Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. Л., ОНТИ, 1937.
- Григорьев Д. П. Экспериментальное исследование влияния глинозема на оптические свойства тремолита. Доклады Акад. Наук СССР, 1939, 23, № 1, 71—73.
- Грум-Гржимайло С. В. Об окраске минералов, вызываемой хромом. Тр. Лаб. крист. Акад. Наук СССР, 1940, вып. 2.
- Грум-Гржимайло С. В. О возможности определения валентности и координации окрашивающих минералы элементов по кривым поглощения. Зап. Мин. общ., 1945, ч. 74, вып. 2.
- Грум-Гржимайло С. В. Об александритовой окраске кристаллов. Зап. Мин. общ., 1947, ч. 75, вып. 4.
- Грум-Гржимайло С. В. и Лямина А. Н. Оптический контроль керамических красителей. Журн. прикл. хим., 1948, 21, № 12, 1228—1241.
- Дилакторский Н. Л. К вопросу об исследовании окраски минералов. Зап. Мин. общ., 1940, ч. 69, вып. 4, 480—484.
- Дилакторский Н. Л. и Каденский А. А. Синтез и исследование шпинелей ряда MgCr₂O₄ — MgFe₂O₄. Тр. 3-го совещ. по exper. мин. и петр. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1940, 217—221.
- Заварицкий А. Н. Петрографические наблюдения в окрестностях Миасского завода. Зап. Горн. инст., 1910, 3, вып. 1, 191.
- Заварицкий А. Н. Дальнейший шаг в применении универсального столика. Зап. Мин. общ., 1943, ч. 72, вып. 2, 93—107.
- Лапин В. В. К петрографии феррохромовых и ферровольфрамовых шлаков. Тр. Петр. инст. Акад. Наук СССР, 1937, вып. 11, 127—143.
- Ларсен Е. и Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. М.—Л., ОНТИ, 1937.
- Лебедев П. И. Титано-магнетитовый габбровый комплекс массива Патыш (Кузнецкий Алатау). Тр. Петр. инст. Акад. Наук СССР, 1935; вып. 5, 57—92.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю., Гинзберг А. С. и Дилакторский Н. Л. Траппы Тулуно-Удинского и Братского районов в Восточной Сибири. Тр. Совета по изуч. произв. сил Акад. Наук СССР, сер. сибирск., 1932, вып. 1, 30—38.
- Лодочников В. Н. Главнейшие породообразующие минералы. Л.—М., Геоиздиздат, 1933.
- Меланхолин Н. М. Измерение абсорбции минералов в шлифах с помощью фотометрического окуляра. Тр. Всес. инст. мин. сырья, 1940, вып. 165, 66—76.
- Михеев В. И. Эталонные дебаграммы минералов каменного литья. Зап. Ленингр. горн. инст., 1939, 12, вып. 1, 1—93.

- Морозевич И. Опыты над образованием минералов в магме. Варшава, изд. Варшав. унив., 1897.
- Никитин В. В. Универсальный метод Е. С. Федорова, вып. 1 и 2. Пг., 1923.
- Островский И. А. Оптические свойства синтетических эгирин-диопсидов. Академику Д. С. Белянкину к семидесятилетию со дня рождения. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1946, 505—512.
- Ринне Ф. и Берек М. Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа. М., ОНТИ, 1937.
- Соболев В. Значение координационного числа алюминия в силикатах. Минерал. сб. Львовск. геол. общ., 1947, № 1, 16—30.
- Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Львов, изд. Львовск. гос. унив., 1949.
- Струве Э. А. Сборник анализов изверженных и метаморфических горных пород. Петрография СССР, сер. 2, вып. 5. М.—Л. Изд. Акад. Наук СССР, 1940.
- Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Свердловск—М., Metallurgizdat, 1941.
- Федоров Е. С. Теодолитный метод в минералогии и петрографии. Тр. Геол. ком.; 1893, 10, № 2.
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. 1. Л., Госхимтехиздат, 1934.
- Ферсман А. Е. Цвета минералов. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1936, 1—153.
- Ферсман А. Е. Исследования в области окраски минералов. Доклады Акад. Наук СССР, 1937, 17. № 4, 199—202.
- Хансен М. Структуры бинарных сплавов, т. 2. М.—Л., Metallurgizdat, 1941, 658.
- Цветков А. И. Зависимость оптических свойств от состава в серии твердых растворов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Зап. Мин. общ., 1943, ч. 72, № 1, 39—42.
- Цветков А. И. Синтез глиноземистых пироксенов и зависимость их оптики от состава. Зап. Мин. общ., 1945, ч. 74, вып. 3, 215—222.
- Цветков А. И. Ванадий в составе пироксенов. Доклады Акад. Наук СССР, 1948, 60, № 1, 101—104.
- Цветков А. И. О растворимости V_2O_5 в диопсиде. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1949, вып. 106, 56—66.
- Черномордик Э. М. 1. Определение восстановленного титана в титанистых силикатных шлаках. Зав. лаб., 1945, № 9, 796.
- Черномордик Э. М. 2. Определение восстановленного титана в доменных титанистых шлаках. Зав. лаб., 1945, № 9, 801.
- Barth T. F. 1. Mineralogical petrography of pacific lavas. Amer. Journ. Sci., 1931, 21, № 125, 377—405.
- Barth T. F. 2. Pyroxen von Hiva — Oa, Marquesas Inseln und die Formel titanhaltiger Augite. N. Jb. Min., Abt. A, 1931, 64, 217—224.
- Beger P. Optische Messungen in einem Titanaugit. N. Jb. Min., Abt. A, 1932, 63, 141—172.
- Boeke H. E. Zur chemischen Zusammensetzung der tonerdehaltigen Augite, eine Anwendung quaternärer graphischer Darstellungen auf mineralogische Fragen. Zs. Krist., 1914, 55, 445.
- Bowen N. L. The ternary system: diopside — forsterite — silica. Amer. Journ. Sci., 1914, 38, 207—264.
- Bowen N. L. a. Schairer J. F. The system MgO — FeO — SiO_2 . Amer. Journ. Sci., 1935, 29, № 170, 153—217.
- Bowen N. L., Schairer J. F. a. Posnjak J. The system CaO — FeO — SiO_2 . Amer. Journ. Sci., 1933, 26, № 153, 193—284.
- Chretien A. et Wuss R. Sur la réduction de l'oxyde titanique par le calcium et par magnésium. C. R. Acad. Sci. Paris, 1947, 224, 1642—1643.
- Darken L. S. a. Gurry R. W. The system iron — oxygen. Journ. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, № 8, 1398—1412; 1946: 68, № 5, 798—815.
- Deer W. A. a. Wager L. R. Two new pyroxenes included in the system clinoenstatite — clinoferrosilite, diopside and hedenbergite. Min. Mag., 1938, 25, № 160, 15—22.
- Dittler F. Zur Frage der Oxydationsstufe des Titans in den Silikaten. Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. I, 1929, 138, 371—411.
- Doelter C. Ueber die Constitution der Pyroxene. Tscherm. Min. Petr. Mitt., 1879, 2, 193.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie, Bd. 2. Dresden — Leipzig, 1914.
- Ehrlich P. Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan — Sauerstoff. Zs. Electrochem., 1929, 45, 362—370.
- Ernst T. Der Melilith-Basalt des Westberges bei Hofgeismar, nördlich von Kassel, ein Assimilationsprodukt ultrabasischer Gesteine. Chem. d. Erde, 1936, 10, № 4, 650—653.
- Ferguson J. B. a. Buddington A. F. The binary system Akermanit — Gehlenite. Amer. Journ. Sci., 1920, 50, № 296, 131—140.

- Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Vidensk. Selsk. Skrift., I. Mat.-naturw. Kl., 1923, № 3.
- Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, V. Videnskops. Akad. Oslo, I Kl., 1925, № 7.
- Goldschmidt V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII. Srift. Norske Akad., I Kl., 1926, № 2, 82.
- Hillebrandt W. F. Distribution and quantitative occurrence of vanadium and molybdenum in rocks of the United States. Amer. Journ. Sci. 1898, 6 (4), 209—216.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie, Bd. 1, Abt. 2. Leipzig, 1915.
- Hess H. H. Pyroxenes of common mafic magmas. Amer. Min., 1941, 26, № 9—10, 515—540, 573—594.
- Holzner J. Beiträge zur Chemie und Optik sanduhrförmiger Titanaugite. Zs. Krist., 1934, 87, 1—42.
- Kennedy G. C. Charts for correlation of optical properties with chemical composition of some common rock-forming minerals. Amer. Min., 1947, 32, № 9—10, 561—574.
- Kunitz W. Die Rolle des Titans in den Silikaten. Cbl. Min., Abt. A, 1928, 400—404.
- Kuno H. 1. Petrological notes on some pyroxene andesites from Hacone volcano, with special reference to some types with pigeonite phenocrysts. Jap. Journ. Geol. Geogr., 1936, 13, 107—140.
- Kuno H. 2. On the crystallization of pyroxenes from rock-magmas, with special reference to the formation of pigeonite. Jap. Journ. Geol. Geogr., 1936, 13, 141—150.
- Lacroix A. Mineralogie de la France, 4. Paris, 1893—1895.
- Lemann E. Der Basalt von Stoffel (Westerwald) und seine essexitisch-theralitischen Differentiate. Chem. d. Erde, 1930, 5, 319—372.
- Machatschki F. Ueber die Formel der monoklinen Amphibole und Pyroxene. Zs. Krist., 1929, 71, 219—236.
- Machatschki F. Ueber «Titanolivin». Ein Beitrag zur Frage der Rolle des Titans in Silikaten. Cbl. Min., Abt. A., 1930, 191.
- Mügge O. u. Rosenbusch H. Mikroskopische Physiographie, Bd. 1, Halfh. 2. Stuttgart, 1925.
- Naylor B. F. High temperature heat contents of TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 and TiO_2 . Journ. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, № 6, 1077—1080.
- Niggli P. Gesteinchemismus und Mineral Chemismus. Schweiz. Min.-Petr. Mitt., 1943, 23, 2.
- Pirsson L. V. The petrographic province of Central Montana. Amer. Journ. Sci., 1905, 170, 35—49.
- Poldervaart A. The relationship of orthopyroxene to pigeonite. Min. Mag., 1947, 28, № 198.
- Schairer J. F. a. Bowen N. H. The binary system $CaSiO_3$ — Diopside and the relation between $CaSiO_3$ and Akermanite. Amer. Journ. Sci., 1942, 240, № 10.
- Scott A. Augite from Bail Hill Dumfreeshire. Min. Mag., 1914, 17, № 79, 100—110.
- Tomita T. Variations in optical properties according to chemical composition in the pyroxenes of the clinoenstatite — clinohypersthene — diopside — hedenbergite system. Journ. Shang. Sci. Inst., sect. 2, 1934, 1, 41—58 (M. A. 6—71).
- Tschermak G. Ueber Pyroxen und Amphibol. Tscherm. Min.-Petr. Mitt., 1871, 30.
- Warren Ch. H., Allen J. A. a. Conner M. F. Titanaugite from Ice River, British Columbia. Amer. Journ. Sci., 1917, 43, № 4, 75—78.
- Warren B. E. a. Bragg W. L. The structure of diopside, $CaMg(SiO_3)_2$. Zs. Krist., 1928, 69, 168—193.
- Warren B. E. a. Biscoe J. The crystal structure of the monoclinic pyroxenes. Zs. Krist., 1931, 80, 391—401.
- Winchell N. H. a. Winchell A. N. Elements of optical Mineralogy, pt.2. N. Y., 1927.
- Wülfing E. A. Beiträge zur Kenntnis der Pyroxenfamilie. Heidelberg, 1891.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Введение	1
Экспериментальное исследование	7
1. Железоокисные авгиты	7
2. Глиноземистые авгиты	19
3. Авгиты с трехвалентным титаном	29
4. Авгиты с четырехвалентным титаном	48
5. Ванадийсодержащие авгиты	66
6. Хромовые авгиты	78
7. Рентгенографическое исследование синтезированных авгитов	88
Сопоставления и выводы	91
Литература	105

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

Редактор издательства *О. Я. Самойлов* Технический редактор *Г. Н. Шевченко*

РИСО АН СССР № 4622. Т-078)8. Издат. № 3099. Тип. заказ № 1346. Подп. к печ. 27/IX 1964 г.
Формат бум. 70×108. Бум. л. 3, 38+12 вклеек. Печ. л. 9,25. Уч.-издат. 9,9. Тираж 1200.
2-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

