# T P Y A BI

# ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

вып. 106. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (Ж 30), 1949

Академик Д. С. Белянки, О вристаллическом глиноземе, безводном и водном, в природе и технике. Академик Д. С. Белянкин, М. М. Веселовская и В. П. Цетров. О сериците вторичных кварцитов Коунрада. Б. В. И ванов. К минералогии зонального динаса цветной металлургии. В. В. Ланин. О ликвадии некоторых фосфор-и фторсодержащих силикатных расплавов. А. А. С. о и ть е ва. Влияние содержания окислов железа на линейную скорость кристаллизации твердых фаз в базальтовых стеклах. В. П. Цетров. Волынские габбро-лабрадориты и проблема казанинзации плавноклазов. А. И. Цвет во в. О растворимости У.03 в диоисиде. А. И. Цветьов. Термоаналитические характеристики безводных карбонатов. К. М. Феодотьев и И. В. Корисевич. К вопросу о термическом поведении водного бората пандермита



# АКАЦЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

вып. 106. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 30). 1949

Гл. редактор академик Д. С. Белянкин

Отв. редактор В. В. Лапин

#### Академик Д. С. БЕЛЯНКИН

# о кристаллическом глиноземе, безводном и водном. В ПРИРОЛЕ И ТЕХНИКЕ<sup>1</sup>

Природный кристаллический глинозем с относительно давних пор стал нам известен в трех его формах: как безводный корунд и как водные минералы: диаспор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и гидраргиллит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. Корунд вследствие своей исключительной твердости издавна применяется в технике пля шлифовки и полировки металлических и им подобных изделий (наждак). Уже с древних времен красиво окрашенные разности этого минерала (красный рубин и синий сапфир) были весьма популярными драгоденными камнями. В противоположность корунду, диаспор и гидраргиллит весьма долго были не больше как чисто минералогическими объектами и, входя в соответственные музейные собрания, не интересовали нас в какой-либо мере с практической стороны. Так было еще в прошлом веке.

Теперь же, когда глинозем стали использовать в технике, положение вещей довольно резко изменилось. Вообще во всех тех случаях, когда тем или иным природным объектом как следует заинтересуется техника, она не только преобразует его в своих целях, но и открывает в связи с этим новые явления, расширяющие пределы нашего ведения. Так оказалось, в частности, и с глиноземом, где, благодаря его техническому использованию, вскрылись новые его формы, имеющие и свой теоретический интерес, и свое практическое значение. Пока, в сущности говоря, здесь нет еще чего-нибудь окончательного, но тем большего нашего внимания заслуживает уже достигнутое нами.

Означенной теме — прогрессу нашему в области изучения кристаллических форм природного и искусственного глинозема, в связи со все большим техническим освоением этого окисла, и посвящаем мы небольшое наше сообщение. Согласно заглавию темы, она естественно распадается на две отдельные части, имеющие своим предметом: первая — безводный, а вторая — водный глинозем.

Корунд, образующий единственно известную в настоящее время природную форму безводного глинозема, весьма долгое время (с 1858 по 1916 г.) занимал подобное же монопольное положение и в искусственных лабораторных и заводских минералообразованиях. В 1858 г. он впервые был

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Доклад на юбилейной сессии Всесоюзного научного инженерно-технического общества (ВНИТО) силикатной промышленности, 7 октября 1947 г.

синтезирован Сен-Клер Девиллем и Кароном. Впоследствии корунд получался многократно у нас, в частности И. Морозевичем (1897). С самых первых лет XIX в. он начал производиться и заводским путем для технических целей. К 1916 г. относится первое указание на еще одну, кроме корунда, искусственную форму безводного глинозема. В отличие от корунда, применено было для нее наименование «β-глинозем», а корунд стал называться тогда «α-глиноземом».

Все наиболее основные особенности и свойства корунда были определены в свое время уже на базе его природных материалов. Не мало существенного дало нам также и изучение его искусственных препаратов, в частности, например, его морфологии (Григорьев и Шафрановский, 1941), температуры плавления (Geller a. Yavorsky, 1944) и остальной его термики, оптики (Белянкин и Лапин, 1941), диэлектрических констант, твердых растворов с окисью хрома (Jay a. Wilde, 1944), фазовых равновесий и пр. В соответствии со счастливым сочетанием механических, термических, электрических и прочих свойств, корунд играет в настоящее время все более выдающуюся роль в технологии абразивов, огнеупоров и различной керамики и т. д. В настоящее время α-глинозем, или ксрунд, в достаточной степени изучен. Все важнейшие его свойства и области применения стали достоянием не только справочников, но и учебных пособий, поэтому нет нужды распространяться здесь дальше по. этому предмету.

Совершенно иначе обстоит дело с  $\beta$ -глиноземом. Несмотря на то, что за 30 лет, начиная с 1916 г., по нему накопились весьма значительные исследовательские материалы, мы и сейчас не имеем еще чего-нибудь окончательного не только в отношении свойств, но даже и самого химизма этого минерала. Ранкин и Мервин (Rankin a. Merwin, 1916), впервые описавшие его в 1916 г. как одну из фаз в системе CaO — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — MgO, определили гексагонально-табличатую его кристаллизацию со светопреломлением N<sub>0</sub> = 1.665 — 1.680 и N<sub>e</sub> = 1.63 — 1.65, N<sub>0</sub> — N<sub>e</sub> = 0.025 — 0.045, Браунмиллер и Бог (Brownmiller a. Bogue, 1932) впоследствии (1932) дали более определенные цифры: N<sub>0</sub> = 1.678 ± 0.003, N<sub>e</sub> = 1.635 ± ± 0.003, N<sub>0</sub> — N<sub>e</sub> = 0.043.

Первые рентгеноструктурные исследования Хендрикса и Паулинга (Hendricks a. Pauling, 1926) сопровождались установлением соответственных констант: a = 5.60 Å, c = 22.14 Å.

Биверс и Брохюлт (Beevers a. Brohult, 1936) на основании изучения препаратов Нортон Компани не только уточнили эти данные, но и увязали их с химическим составом и плотностью минерала.

Хим. формула	a	C	Плотность
Na <sub>2</sub> O•11Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$5.584 \text{ \AA} \pm 0.005$	$22.45 \text{ \AA} \pm 0.02$	3.24
K <sub>2</sub> O•11AI <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5.584 A <u>+</u> 0.005	<b>22.67 A</b> <u>+</u> 0.02	<b>3.27</b> 5

Все это, как видим, не чистый глинозем, а скорее щелочные алюминаты.

В 1935 г. Н. А. Торопов путем сплавления составных частей синтезировал подобный же гексагональный алюминат, но на этот раз не со щелочами, а с ВаО, состава ВаО·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и с константами:  $N_0 = 1.702 \pm 0.002$ ,  $N_e = 1.694 \pm 0.002$ ,  $N_0 - N_e = 0.008$ ;  $D_{25}^4 = 3.69 \pm 0.01$ .

Молекулярные отношения здесь, таким образом, уже новые: RO: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 6, вместо 1 : 11. Несколько позднее, в 1937 г., Вестгрен и его сотрудники Лагерквист и др. синтезировали подобным же путем и рентгенографически исследовали, кроме бариевого, и известковый и стронциевый гексаалюминаты. Сначала, правда, им приписан был состав 3RO.16Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но уже в 1938 г. он был поправлен Аделскьелдом (Adelsköld, 1938) на RO.6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так же как и у Торопова.

Хим. формула	a	C
CaO+6 Al <sub>9</sub> O <sub>8</sub>	5.536 Å	21.825 Å
SrO.6 Al	5.557 Å	21.945 Å
BaO.6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.577 Å	22.67 Å

В 1939 г. Н. А. Торопов и М. М. Стукалова, в результате повторного сплавления BaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со щелочами и последующей обработки каждый раз сплава соляной кислотой, получили гомогенные алюминаты, в которых BaO во все возрастающей степени замещался щелочью, между тем как соотношение RO : 6Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub> все время оставалось неизменным.

В 1940 г. те же авторы, сплавляя нормальный щелочной β-глинозем с хлоридами щелочных земель, наблюдали явления почти полного замещения щелочи с образованием следующих алюминатов:

Хим. формула	No	Ne	$N_o - N_e$	Плотность	
CaO+5.64 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.702 + 0.002	1.667 + 0.002	0.035	3,30	
SrO • 5.21 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.702 \pm 0.002$	$1.680 \pm 0.002$	0.022	3.538	
BaO · 5.816 Al.O.	1.702 + 0.002	1.694 + 0.002	0.008	3.637	

Интересные данные по известково-алюминатному β-глинозему были получены в 1945 г. Н. Е. Филоненко. Изучая пластинки этого минерала, выделенные ею из блока электрокорунда, она определила в нем частичное растворение Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и совершенно иную оптику, чем у Торопова и Стукаловой.

Хим формула	Цвет	No	Ne	$N_o - N_e$	Плотность	Арбазивность
CaO•5.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.4 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Зеленый	1.790	1.780	0.010	3.64	0.117
CaO•5.8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Синий	1.785	1,776	0.009	3.61	0.109
$CaO \cdot 6 Al_2O_3$	Бесцв.	1.757	1.750	0.007	3.54	0.092
$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Бесцв.	1.768	1.760	0. <b>008</b>	3.96	0.156

По заключению Филоненко в данном случае получилась «новая модификация CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или кристаллического глинозема». Насколько она права или не права, трудно сказать, но, во всяком случае, известковый β-глинозем с оптикой Филоненко был установлен нами с В. В. Лапиным и Ю. П. Симановым в 1946 г. также и в случае высокоглиноземистого шлака, где он обнаружен был в прорастании с корундом в пропорции: 20% корунда с  $N_0 = 1.765$  и 80% β-глинозема CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $N_0 = 1.748 - 1.760$  и рентгено-структурой Вестгрена. Плотность последнего минерала, D = 3.90, значительно отличалась, однако, от полученной Филоненко для ее гексаалюмината.

В другом случае для высокоглиноземистого шлака, на этот раз лабораторной алюмотермической плавки, те же авторы (1947) наблюдали более замечательное явление — зональное обрастание известковым β-глиноземом нормального щелочного β-глинозема, при полном отсутствии в этом препарате корунда. Щелочной β-глинозем бесцветный, с  $N_0 = 1.677 \pm 0.002$ ,  $N_e = 1.640 \pm 0.002$ ,  $N_0 - N_e = 0.037$  и рентгенографическими постоянными: a = 5.59 Å и c = 22.67 Å, тогда как известковыстый глинозем сине-зеленый (из-за присутствия  $Ti_2O_3$ ) с  $N_0 = 1.795 \pm 0.006$ ,  $N_e = 1.780 \pm 0.004$ ,  $N_0 - N_e = 0.015$ , и рентгено-константами: a = 5.56 Å и c = 21.93 Å. Последние несколько отличаются от вестгреновских. Возможно влияние примеси Ti.

Все перечисленное нами показывает, насколько сложны физикохимические явления в случае β-глинозема. Напомним дополнительно, что первый в-глинозем был установлен в системе MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким образом выходит, что возможна еще и магнезиальная его форма, точный состав которой остался нам неизвестным. В той же связи заслуживает упоминания и еще один случай близко родственного с В-глиноземом алюмината, описанного в 1938 г. нами совместно с И. М. Шумило. Алюминат этот из шлака, полученного при выплавке по термитному способу металлического марганца, кристаллизовался в табличках гексагональной системы  $N_e = 1.691 \pm 0.002$ ,  $N_o - N_e = 0.020$ .  $N_0 = 1.711 \pm 0.002$ Химический состав этих табличек оказался, однако, довольно неожиданным: 2RO.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где R=Mn, Ba, Mg. Также и рентгеновские их константы были оригинальными: а = 5 Å и с = 32 Å.

В итоге продолжают накопляться все новые материалы по β-глинозему, требующие дальнейшего исследовательского внимания к этому минералу (точнее — совокупности минералов). И это тем более, что и практически все это представляет весьма немаловажный интерес — во всяком случае, по отрицательному пока влиянию β-глинозема на изделия разного рода, где он сопровождает корунд: на абразивы — меньшая твердость, приблизительно, как у топаза (Winchell, 1945), на огнеупоры понижение температуры плавления, на керамику.

Ввиду того что все те минералообразования, которые мы ныне объединяем под названием β-глинозема, представляют собой не столько собственно глинозем, сколько те или иные алюминаты, следует и самое это название рассматривать только как временное, впредь до установления в будущем более соответственной и более детальной номенклатуры.

Хотя кристаллизуется  $\beta$ -глинозем исключительно из расплавов, тем не менее по отношению к  $\alpha$ -глинозему он всегда метастабилен, разлагаясь с образованием корунда при нагревании до более высоких температур (1600° и выше). В природе до сих пор он не встречен; но возможно, что некоторое отношение к нему имеет титанистый «корунд» Лаппарана, так называемый тоазит, — образующий продукт метаморфизации диаспора в наждаках о-ва Самоса (N<sub>0</sub> = 1.78, N<sub>0</sub> — N<sub>e</sub> = 0.035, плеохроизм в желтовато-бурых тонах), а также Честера в Массачусете, где он кристаллизовался независимо от присутствующего здесь же санфира.

β-глинозем со всеми его особенностями и странностями весьма сильно осложнил проблему научного освоения безводного кристаллического глинозема. Некоторое дальнейшее ее осложнение принесло открытие в 1925 г. чешским ученым Ульрихом (Ulrich, 1925) еще одной своеобразной модификации нашего окисла, названной им γ-глиноземом. γ-глинозем кристаллизуется в кубической системе; пространственная решетка его, как у шпинели. Образуется он, как общее правило, при умеренной термической обработке искусственного и отчасти природного водного глинозема и отличается, в результате, исключительной тонкодисперсностью, так что лишь применение рентгеновского метода позволило Ульриху определить его истинную кристаллическую природу.

В противоположность кристаллической решетке, плотность и светопреломление  $\gamma$ -глинозема относительно долго не поддавались точному определению. Согласно экстраполяции из данных Ринне, в отношении искусственных шпинелей с избыточным глиноземом, они предсказаны были нами в виде D = 3.65 и N = 1.73, тогда как практически получались все время значительно меньшие значения их. Картина в общем здесь следующая. Температура начала образования  $\gamma$ -глинозема в процессе дегидратации исходного вещества варьирует у разных авторов от 400° и выше. При 900° приблизительно начинается, а при 1200° заканчивается иревращение  $\gamma$ -глинозема в  $\alpha$ -форму, по отношению к которой он, как и  $\beta$ -глинозем, является метастабильным. С возрастанием температуры экспозиции исходного препарата уменьшается содержание воды в нем и увеличиваются постепенно плотность и светопреломление его, до значений, значительно меньше теоретических. Для препарата, экспонированного при 900°, мы совместно с Дилакторским получили, в частности, такие предельные величины: 0.34% H<sub>2</sub>O и N = 1.69 (Торопов, 1934). Предельное значение D, по Ганзену и Браунмиллеру (Hansen a. Brounmiller, 1928), 3.47.

Впервые не тонкодисперсный, но явно-кристаллический у-глинозем был синтезирован Барлеттом (Barlett, 1932) в виде микроскопических октаэдров до 0.01 мм в поперечнике, выделявшихся при охлаждении из литийсодержавших алюмосиликатных расплавов. Физические константы этого у-глинозема уже совершенно отвечали теоретическим: D = 3.6 и N = 1.736. Синтез подобного же явно-кристаллического у-глинозема, но на этот раз из литийсодержавших алюмофосфатных расплавов, повторил Кордес (Kordes) в 1935 г. Константы его у Кордеса: D = 3.619, N = 1.735.

Характерно, что явно-кристаллический ү-глинозем, как его получали Кордес и Барлетт, не только образовывался при высоких температурах, но и сохранялся как таковой при нагревании до еще более высоких температур: до 1600° по Кордесу, без превращения его в а-форму. Кордес связывает это явление со стабилизирующим влиянием на решетку ү-глинозема примеси Li<sub>2</sub>O (0.35% у Барлетта, 0.4% в препаратах Кордеса). Подобное же стабилизирующее влияние H<sub>2</sub>O на тонкодисперсный ү-глинозем должно прекращаться при 900—1000° вследствие удаления последних следов ее из препаратов при этих температурах.

Тонкодисперсная форма ү-глинозема, именно вследствие этой структурной особенности ее, находит значительное применение в технике в качестве десиккатора и превосходного полировочного материала (техническая марка — гамаль).

В природе γ-глинозем, подобно его β-видоизменению, до сих пор не был встречен. В соответствии со всем изложенным выше, а равно и с доказанным его появлением в продуктах диссоциации каолина при термическом анализе последнего, можно ожидать его в некоторых контактнометаморфических образованиях, происшедших не только из специально высокоглиноземистых, но и из более или менее обычных глинистых осадков.

Охарактеризованные только что вкратце  $\beta$ - и  $\gamma$ -формы безводного глинозема, — независимо от той или иной интерпретации их химизма, в настоящее время являются общепризнанными. Нельзя сказать того же о некоторых других его формах: о  $\zeta$  —  $Al_2O_3$  Барлетта и о  $\delta$  —  $Al_2O_3$ Парравано и Монторо (Раггаvапо и др., 1928, 1929). Первая из них, как показали мы в свое время, тождественна с  $\gamma$  —  $Al_2O_3$ ; под этим названием она и фигурирует выше. Что же касается второй, якобы установленной итальянскими авторами в продуктах высокотемпературного гидролиза хлоралюминиевого гидрата и подтвержденной вслед затем в них же Вейзером и Миллигеном (Weiser a. Milligan, 1932), то, с одной стороны, она не получалась ни там, ни здесь в совершенно безводном виде, а с другой, изучалась в обоих случаях только рентгенографически, причем весьма недостаточно. В более новой литературе действительное существование ее подвергается большому сомнению.<sup>2</sup>

Заканчивая на этом рассмотрение вопросов кристаллизации безводного глинозема и переходя теперь к водным его формам, мы констатируем также и здесь весьма немаловажный прогресс в их изучении от вмешательства во все это дело эксперимента и техники.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> См. данные Эдвардса и Тостеруда (Edwards a. Tosterud, 1933), также Лаубенгайера и Вейсца (Laubengauer a. Weiss, 1943) и пр.

Гидраргиллит и диаспор долгое время считались единственными важнейшими составляющими тех или иных природных бокситов. Хорошо нам известная ныне третья существенная составляющая весьма многих из них — моногидратный, подобно диаспору, бёмит — установлена была Бёмом лишь в 1925 г. Как следует из соответственной публикации (Böhm, 1926), Бём, подвергая алюмогель термической обработке в автоклаве, получил в итоге продукт, рентгенографически весьма схожий с известным французским бокситом из Бо. Название «бёмит» для этого синтетического продукта и соответственного природного минерала предложено было в 1930 г. Лаппараном; с тех пор оно вошло во всеобщее употребление. Бёмит, слагающий в основном французские бокситы, принимает сушественное участие, совместно с гидраргиллитом, также и в составе большинства наших советских бокситов: тихвинских (Левандо, 1940), среднеуральских и пр., в то время как в североуральских бокситах он уступает преимущественное место диаспору (Немова, 1934; Белянкин, Иванов и Лапин, 1937).

Более детально условия получения и свойства искусственного бёмита изучал Ахенбах (Achenbach, 1931) и Швирш (Schwirsch, 1933), причем они установили ромбическую кристаллизацию этого минерала и определили оптические его константы, значительно отличающиеся от таковых диаспора: Ng = 1.639, Np = 1.632, Ng — Np = 0.007 (бёмит по Швиршу), вместо Ng = 1.750, Np = 1.703, Ng — Np = 0.047 (диаспор). В новейшее время Рейхерт и Иост (Reichert a. Yost, 1946) определили структурные параметры синтетического бёмита, а Бонштедт и Влодавец (1945) весьма основательно исследовали природный бёмит. Оптика его оказалась при этом несколько отличной от оптики искусственного бёмита: Ng = 1.661, Np = 1.646, Ng — Np = 0.015. Вследствие прекрасной кристаллизации природного бёмита данные Бонштедт заслуживают особого внимания. Структурные параметры бёмита по Рейхерту и Иосту: a = 2.86 Å, b = 12.24 Å, c = 3.69 Å, т. е. совершенно иные, чем у диаспора: a = 4.43 Å, b = 9.36 Å, c = 2.80 Å.

По сравнению с диаспором бёмит отличается несколько меньшей химической стойкостью, что должно создавать известные преимущества соответственным бокситам при переработке их в технике. Кривые нагревания обоих моногидратов практически тождественны. Для безотказного распознавания их служит иммерсионная микроскопия.

При нагревании алюмогелей, с постепенным повышением температуры до 1000° и более, из них последовательно возникают: гидраргиллит, бёмит, ү-глинозем и корунд. Диаспор в этой цепи продуктов совершенно отсутствует. Старые литературные указания на искусственное получение диаспора основаны, таким образом, на явном недоразумении: получался бёмит, который не отличался тогда от диаспора.

В 1943 г. Лаубенгайер и Вейсц (1943) выполнили опытное — в гидротермальных условиях — исследование явлений равновесия в системе  $Al_2O_3 - H_2O$ . Они применяли при этом длительную экспозицию исходных фаз в бомбе при ряде температур — от 120 до 500°. Затем следовала закалка продуктов и изучение их при обыкновенной температуре. В итоге получились следующие температурные пределы устойчивости фаз: гидраргиллит — до 155°, бёмит — до 155—280°, диаспор — до 280—450°, корунд — выше 450°.  $\gamma - Al_2O_3$  показал себя неустойчивым по всему ряду опытных температур. Диаспор впервые за всю историю этого минерала наблюдался в процессе роста, но обязательно при условии затравки, в отсутствии же последней неизбежно возникал бёмит.

Как показано было в свое время уже Швиршем, диаспор при его обезвоживании, в противоположность бёмиту, непосредственно превращается в корунд, без промежуточного у-глинозема. В разделе трехводного кристаллического глинозема, как и у одноводного, также намечается род полиморфизма, хотя и выраженного здесь значительно менее ясно. Согласно Фрике (Fricke, 1928, 1929 и пр.), наряду с гидраргиллитом существует также еще и байерит как самостоятельная форма тригидрата. К сожалению, байерит как таковой охарактеризован до сих пор совершенно недостаточно. Единственным поводом для установления минералогической его индивидуальности послужила у Фрике только дебаеграмма этого вещества, несколько отличающаяся от дебаеграммы гидраргиллита. Правда, в последнее время Монторо (Montoro, 1942) на основании дебаеграммы байерита пришел к заключению о якобы действительной самостолтельности кристаллической решетки этого минерала—гексагональной



Puc. 1a





Фиг. 1. Кривые нагревания препаратов гидраргиллита, полученных из щелочного алюминатного раствора при температурах: *a*) 55°, *b*) 35°, *b*) 20° С

с параметрами: а = 5.01 Å и с = 4.75 Å, в отличие от совершенно иных параметров моноклинического гидраргиллита (а = 8.6236 Å, b = 5.0602 Å, с = 9.699 Å,  $\beta$  = 85°26'). Однако оригинальной его работы не было в наших руках, а только что приведенные данные заимствованы из краткого его реферата (Montoro, 1944).

Весьма туманны методические указания Фрике о способах получения байерита, как, например, непосредственно гидролизом или осаждением CO<sub>2</sub> из не слишком разведенных растворов щелочного алюмината при комнатной температуре — при условии более быстрого осаждения, чем при образовании гидраргиллита.

Возможно, что некоторое отношение к проблеме байерита имеет одна особенность гидраргиллита — распад эндотермического эффекта на кривой его нагревания на два эффекта: первый гидраргиллитовый при 190—200° и второй гидраргиллитовый при 260—310°. Однако К. М. Феодотьев, специально занимавшийся данным предметом, объясняет вто явление независимо от означенной проблемы. Исходя из опытного своего наблюдения, что оба гидраргиллитовых эффекта сливаются в один в случае предварительной длительной экспозиции препарата при 175°, - причем втот последный теряет 3.22 % H<sub>2</sub>O, — он заключает о ступенчатом термическом разрушении гидраргиллита по нижеследующей схеме:

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2.5 H<sub>2</sub>O + 0.5H<sub>2</sub>O 1-й гидраргиллитовый эффект 2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O + 1.5H<sub>2</sub>O 2-й гидраргиллитовый \*

бёмитовый

3.  $Al_{2}O_{3} \cdot H_{2}O \rightarrow Al_{2}O_{3} + H_{2}O$ 

Препараты К. М. Феодотьева получались из шелочных алюминатных растворов по методу карбонизации и выкручивания при 40-50°. Дополнительные опыты его, совместно с нами, относились к препаратам, синтезированным при 55, 35 и 20°. Кривые нагревания всех этих препа-. ратов представлены на фиг. 1. Как видим, при понижении температуры образования препарата до 35° еще сохраняется двойной гидраргиллитовый эффект, а когда она спускается до 20°, то он становится одинарным. Если стоять на точке зрения Феодотьева, то причиной здесь должно служить не что иное, как предельная, доказываемая микроскопически, дисперсность последнего препарата, препятствующая возникновению той промежуточной ступени в дегидратации гидраргиллита, которая свойственна более совершенно окристаллизованным его препаратам. Дебаеграммы. всех трех наших препаратов были совершенно одинаковы и более или менее удовлетворяли как гидраргиллитовым, так и байеритовым нормам.

Итак, при современном состоянии учения о кристаллических формах свободного глинозема в нем много еще неясного, в особенности в отношении **β-глинозема, диа**спора и байерита. Причину этого мы усматриваем в относительной технической молодости свободного глинозема и еще недостаточном использовании его в производстве. Дальнейшие надежды мы возлагаем на несомненно большое техническое будущее этого окисла и на обеспечивающую всю эту технику интенсивную научно-исследовательскую работу по данному предмету.

# ЛИТЕРАТУРА

- Белянкин Д. С., Иванов Б. В. и Лапин В. В. Материалы по минералогии уральских бокситов. Тр. Конфер. по генезису руд железа, марганца и алюминия. Изд. АН СССР, 1937, 139—150.
- Белянкин Д. С. и Лапин В. В. Новые данные по минералогии шлаков Зестафонского завода. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1941, вып. 8, петр. сер., № 19, 1---7.
- Белянкин Д. С., Лапин В. В. и Симанов Ю. П. Обизвестковом гекса-
- алюминате из Зестафони. Докл. АН СССР, 1946, 53, № 6, 529—582. Белянкин Д. С., Лапин В. В. и Симанов Ю. П. К минералогии β-глинозема. Докл. АН СССР, 1947, 55, № 6, 529—532. Белянкин Д. С. и Шумило И. М. Оминералогическом составе одного мар-гандовистого шлака. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1938, вып. 13, 241—246. Бонштедт Куплетская Э. М. и Влодавец Н. И. Бёмитиз нефели-
- новых пегматитов Вишневых гор на Среднем Урале. Докл. АН СССР, 1945, **59, №** 8, 611—613.
- Григорьев Д. П. и Шафрановский И. И. Кристаллографическое исследование искусственного корунда. Зап. Мин. общ., 2 сер., 1941, 70, вып. 1. 1-4.
- Левандо Е. П. Сравнительное изучение природного бёмита из тихвинских и французских бокситов и искусственного бёмита. Тр. III Совещ. по эксперим. мин. и петр., 1940, 153-157.
- Морозевич И. К. Опыты над образованием минералов в магме. Варшава, 1897, 1 - 246.
- Немова З. Н. Микроскопическое исследование бокситов Северного Урала. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1934, вып. 6, 485—489.

- Торопов Н. А. О полиморфизме безводной окиси алюминия. Тр. Нисалюминия,

- Торопов Н. А. О полиморфизме сезводной окиси алюминия. гр. писаломиния, 1934, 9, 76—79. Торопов Н. А. Химико-минералогическое исследование алюминатов бария. Докл. АН СССР, 1935, 1, № 2—3, 147—152. Торопов Н. А. и Стукалова М. М. Обмен оснований в кристаллах β-гли-нозема. Докл. АН СССР, 1939, 45, № 5, 458—460. Торопов Н. А. и Стукалова М. М. Замещение натрия в кристаллах β-глинозема кальцием, стронцием и барием. Докл. АН СССР, 1940, 27, № 9, 974— 977.
- Феодотьев К. М. К вопросу термической диссоциации трехводного гидрата глинозема. Сб. академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности. Изд. АН СССР, М., 1946. Филоненко Н. Е. О некоторых высокоглиноземистых минералах в блоке электрокорунда. Докл. АН СССР, 1945, 48, № 6, 456-459. А с h e n b a c h H. Thermischer Abbau von synthetischen Hydrarhillit und die dakei
- enstehenden Phasen. Chem. d. Erde, 1931, 6, 307.
- Adelsköld V. X-ray Studien in Magneto-Plumbite, PhO.6 Fe<sub>2</sub>O, and other Sub-
- stances resembling  $\beta$ -Alumina, Na<sub>2</sub>O-11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Arkiv. f. Kemi, 1938, 12 A, No 29. Barlett H. B. Occurrence and properties of crystalline Alumina in Silicate melts.
- Journ. Amer. Ceram. Soc., 1932, No 7, 361. Beevers C. A. a. Brohult S. The Formula of β-Alumina. Zs. Kryst., 1936, 95, H 5-6, 472.
- Böhm J. Ueber Aluminium und Eisenoxyde, I. Zs. f. anorg. Chem., 1926, 149, 203.
- Brown miller L. T. a. Bogue R. H. The System  $CaO Na_2O Al_2O_3$ . Amer. Journ. Sci., 1932, 23, 501. Edwards S. D. a. Tosterud H. The oxydes and Hydrates of Alumina. Journ.

- Phys. Chem., 1933, 37, 483.
  Fricke R. Ueber das krist. Tonerdehydrat v. Bonsdorff's. Zs. f. anorg. Chem., Teil 1. 1928, 175, 249; Teil 2, 1929, 179.
  Geller R. F. a. Yavorsky P. J. Melting Point of Alumina. Journ. Res. Bur. Stand., 1944, 34, 395.
  Hansen W. a. Brown miller L. T. Equilibrium studies on alumic and combinations of these with moments on alumic and provide and on binting of these with moments.
- ferric oxide and on combinations of these with magnesia and calcium oxide. Amer. Journ. Sci., 1928, 15, 225.
- Hen dricks S. B. a. Pauling L. Die Struktureinheit und Raumgruppensymmetrie von β-Aluminiumoxyd. Zs. Krist., 1926, 64, 303.
  Jay A. H. a. Wilde W. T. The lattice parameters of α-Alumina and Chromoxyde. Min. Mag., 1944, 27, 56.
  Kordes E. Kristallochemische Untersuchungen über Aluminiumverbindungen. 76 Kristallochemische Untersuchungen über Aluminiumverbindungen.
- Zs. Krist., 1935, 91, 193. Lagerquist K., Wallmark S. u. Westgren A. Röntgenuntersuchun-
- gen der Systeme CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SrO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zs. f. anorg. Chem., 1937, 224, H. 1, 1.
- Lapparent J. Les étapes du metamorphisme des émeris de Samos. C. R., 1935. **201**, 154.
- Lauben gauer A. W. a. Weiss R. S. A hydrothermal study of Equilibria in the System Alumina Water. Journ. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, No 2, 247. Montoro V. Кристаллическая структура байерита. Ricerca Sci., 1942, 13, 565. Peф.: Chem. Abstr., 1944, 38, 9. Parravano N. e Montoro V. L'allumina Blanc. Atti. accad. Lincei, 1928
- (6), 7, 885.
- Parravano N. e. Onorato E. L'allumina Blanc. Nota II. Atti accad. Lincei, 1929 (8), 10, 475.
- Rankin G. A. a. Merwin H. E. The ternary System  $CaO = Al_2O_3 = MgO_1$ . Journ. Amer. Chem. Soc., 1916, 38, 568. Reichert P. P. a. Yost W. J. The crystal Structure of syntetic Boemite. Journ.
- Chem. Phys., 1946, 14, 495. Schwirsch H. Thermischer Abbau der natürlichen Hydroxyde des Aluminiums
- und des dreiwertigen Eisens. Chem. d. Erde, 1933, 8, 251.
- Ulrich F. Notiz über die Kristallstruktur d. Korund-Hämatitgruppe. Norsk. Geo-
- Weiser H. B. a. Milligan W. O. X-ray Studies on the Hydrous Oxides. Journ. Phys. Chem., 1932, 36, No 12, 3010.
  Winchell H. The Knoop Microhardness Tester as a mineralogical Tool. Amer. Min., 1945 200 No. 4045 200 20
- 1945, 30, No 9-10, 583.

# АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК ВЫП. 106. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 30). 1949

Гл. редактор академик Д. С. Белянкин

Отв. редактор В. В. Лапин

# Абадемив Д. С. БЕЛЯНКИН, М. М. ВЕСЕЛОВСКАЯ и В. П. ПЕТРОВ

# О СЕРИЦИТЕ ВТОРИЧНЫХ КВАРЦИТОВ КОУНРАДА

Отождествление серицита с мусковитом как будто с давних пор получило всеобщее признание. Об этом свидетельствуют наши учебники. Так, у Дана (1937) на стр. 247 читаем: «Серицит — мелкочешуйчатый мусковит, слагающий волокнистые агрегаты и характеризующийся шелковистым блеском». Однако в последние годы на этот счет возникли сомнения и стали появляться работы, разграничивающие серицит от собственно мусковита. Так Винчелл пишет о том, что серицит содержит меньше калия, больше воды и обладает меньшим углом оптических осей, чем обыкновенный мусковит, т. е. является гидрослюдой. Это же мнение повторяется и в других справочниках, в том числе и русских (Лучицкий, 1938, стр. 226).

Совершенно серицитовый облик имеют гидрослюды (иллит), описанные Гримом, Бреем и Бредли (Grimm, Bray a. Bredley, 1937), и слюдоподобный серицитовый минерал, упоминаемый Россом и Керром (Ross a. Kerr, 1931) и почти совершенно не содержащий щелочей (не более 1%). То же относится и к изученным нами гидрослюдам Урала (Белянкин, Лапин и Петров, 1942). Уральские гидрослюды образуют продукты выветривания полевых шпатов; гидрослюды Шаннона происходят из зоны окисления рудных месторождений; иллит Гримма и др. входят в качестве существенной составной части в глинистые сланды.

Нельзя, однако, спешить с обобщениями. Так, Якоб, Фридлендер и Бранденбергер (Jakob, Friedlender a. Brandenberger, 1933) описали мелкочешуйчатый повообразованный серицит из гнейсов, представляющий настоящую, не гидратизированную слюду. Почти точно мусковитовый состав имел серицит из стенок рудных жил в Канадском руднике Тайлор (Baker, 1937).

Таким образом выходит, что среди серицитов вообще имеются разности, являющиеся гидрослюдой, и разности, представляющие нормальный мусковит. Существенно, в частных случаях, бывает определить, где же мы имеем дело с гидрослюдой, а где — с настоящим мусковитом.

Работы одного из нас на Урале показали, что в результате каолинового выветривания полевошпатовых пород образуются сначала настоящие мусковиты, а затем, в более высоких горизонтах выветривания, эти последние гидратизируются, давая гидрослюды с разным содержанием щелочей и воды (Петров, 1948).

Попытку определить более точно природу серицитов, серицитовых роговиков сделал ранее нас Н. И. Наковник. Все местные серициты

разделены были им на две группы: 1) с обственно серициты мелкозернистые агрегаты и псевдоморфозы по полевым шпатам во вторичных кварцитах, образованных за счет эффузивных порфиров и гранодворит-порфиров; 2) с обственно мусковиты — крупные широкие пластинки, размером 3.0—0.3 мм, среди кварца во вторичных кварцитах, происшедших за счет эффузивных порфиров и песчаников. Мусковитовой природе крупных листочков отвечали их оптические свойства: Ng = 1.597, Np = 1.561, 2V = 37°30′ (колебания в пределах 35—39°) и с Np = 0—2°.

Для более точного определения природы собственно серицита Н. И. Наковник предпринял химические пробы на щелочи и рентгенографическое изучение серицита. Произвести оптическое исследование ему не удалось вследствие крайней тонкокристалличности минерала. Материалом для исследования служили Наковнику специальные концентраты, получавшиеся им с применением тяжелых жидкостей или же посредством выцарапывания иглой отдельных серицитовых участков — псевдоморфоз по полевым шпатам. Концентраты эти содержали неопределенную, но довольно значительную примесь кварца, так что определенное химическим анализом некоторое повышенное содержание щелочей против исходных вторичных кварцитов могло быть истолковано и в смысле мусковита, и в смысле гидрослюды (табл. 1).

Таблица 1

(по Наковнику)								
Ni образца	55/I	56/V	57/XXIV	58	59/XX			

Сволва результатов анализов серипитового вонлентрата

№ образца	55/I	56/ <b>V</b>	57/XXI <b>V</b>	58	59/XX
K2O	<sup>.</sup> 2.71	6.16	5.4	4.5	1.55
Na3O	Нет	0.10	1.6	2.0	1.78

Рентгенографическое изучение концентратов показало в них содержание кварца, а в части серицита — совпадение его линий с линиями стандартного мусковита. Подобно химическим пробам, и эти данные не дают однозначного ответа на вопрос о природе серицита. Гидромусковит, равно как и собственно мусковит, должен давать, в силу своей слоистой структуры, те же мусковитовые линии, как это было показано Грюнером для сростков биотита и вермикулита.

Наши исследования, вследствие указанной только что неясности, приурочены были в особенности к тонкоаггрегатному серициту, причем к определению его состава мы подошли двояким путем: во-первых, в результате тщательного микроскопического подсчета удалось получить в помощь к химическому анализу количественно-минералогические данные; во-вторых, при помощи той же микроскопии мы вычисляли состав серицита из флотационного концентрата.

# исследование кварцита

Для изучения серицита в кварцитах было взято пять типичных образцов.

Микроскопическое исследование обнаружило, что первые четыре образда сложены в силикатной их части кварцем и серицитом. В обр. № 5, кроме этих минералов и каолинита, встречен в основной массе породы андалузит, а в промежутках между зернами кварца и по трещинкам в последнем — опал.

Некоторые замечания по отдельным образцам.

Обр. № 1. Очень неоднороден. В шести шлифах из тринадцати очень крупнозернист, кварц количественно преобладает, а в остальных наиболее распространен серицит. Встречаются останцы порфировидного кварца и заметны контуры полевошпатовых зерен, замещенных серицитом. Очевидно, что это кварцит, образованный за счет гранодиорит-порфира. Секущие кварцевые жилки.

Обр. № 2. Близок к предыдущему и также неоднороден. Реликты полевошпатовых вкрапленников.

Обр. № 3. Значительно более однороден. Местные псеводоморфозы по полевым шпатам.

Обр. № 4. Весьма напоминает образед № 1; та же неоднородность и те же реликты гранодиорит-порфировой структуры.

Обр. № 5. Более мелкозернист; обильные псевдоморфозы по полевым шпатам; более редкие вкрапленники кварца. Серицит и каолинит заполняют все промежутки между зернами кварца. Каолинит явно замещает чешуйки серицита.

В табл. 2 приводятся размеры зерна кварца и серицита, максимальные и минимальные, а также средняя их величина.

#### Таблица 2

		Серицит		Квај	рц
образ- да	Максимум	Минимум	Среднее	В основной массе	В жилках
1	0.026	0.0031	0.013	0.04-0.08	1.0-1.2
2	0.023	0.0071	0.013	0.03-0.05	До 1.5
3	0.019	0.003	0.010	0.2 - 0.3	· · · -
4	0.019	0.004	0.013	0.05	0.2-0.4
5	0.027	0.003	0.011	0.02-0.08	По 4.2

Размеры зереп серицита и кварца в коунрадских кварцитах (в мм)

Размеры зерен каолинита того же порядка, что и зерен серицита. Кроме псевдоморфоз по полевому шпату, серицит часто встречается в цементе между зернами кварца, и тогда агрегаты его мельчают; часто это отдельные листочки.

Количественно-минералогический состав коунрадских вторичных кварцитов колеблется весьма сильно, даже в одном и том же образце, от участка к участку. Поэтому на идентичность подсчитанного под микроскопом и анализированного материала было обращено специальное внимание. Подсчет велся в прозрачных шлифах, взятых из разных мест образца; отбиравшиеся параллельно кусочки из этих же мест составляли пробу для химического анализа образца. В табл. З даются результаты количественно-минералогического подсчета под микроскопом; в табл. 4 — результаты химического анализа тех же образцов.

Для лучшего сопоставления тех и других нами был приведен пересчет химических цифр на минералы, и результаты этих пересчетов в табл. 5 сравнены с соответственными цифрами из табл. 3. При пересчете элиминировались первоначально вся сера и связанное с ней железо, а также двуокись титана. Затем, по щелочам, вычислялись слюды теоретического состава парагонитовой, мусковитовой и биотитовой частиц. По содержанию Na<sub>2</sub>O вычислялся парагонит, по K<sub>2</sub>O — мусковит; щелочные земли и окисное железо, с соответствующими

Таблица З

Результаты микроскопических подсчетов изученных образцов (в вес. %)

Минерал	06p. Ni 1	O <b>бр. №</b> 2	06p. № 3	Обр. № 4	<b>06</b> p. № 5
Серицит	30.1	4.8	11.3	49.7	36.7
Каолинит.	Нет	Нет	Нет	Следы	12.2
Кварц	63.8	90.3	87.4	41.5	46.0
Андалузит	Нет	Нет	Нет	Нет	1.0
Опал	*	»		»	След <b>ы</b>
Рудные	6.1	4.9	1.3	8.8	4.1

Таблица 4

Химичесьий	COCTAB	<b>ИССЛОПОВАННЫХ</b>	образнов
	000100		0000000000

Окислы	06p. Ni 1	O5p. N 2	06p. N <del>1</del> 3	06p. Ni 4	06p. M (
SiO	76.44	90.81	85.88	70.38	65. <b>88</b>
TiO	0.34	0.04	0.14	0.59	0.53
AlzOz	11.40	2.48	4.88	14.23	19.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.62	2.28	0.40	1.70	4.07
FeS,*	4.19	Не обн.	5.15	0.7 <b>9</b>	0.15
BaO	Не обн.	<b>*</b> *	Не обн.	0.29	Не обн.
MnO	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы
CaO	0.30	0.45	0.15	0.42	0.10
MgO	Следы	0.13	Следы	0.52	0.08
K <sub>2</sub> O	3,23	0.80	1.25	4.10	3.62
Na <sub>2</sub> O	0.36	0.06	0.46	0.27	0.35
H <sub>2</sub> O	0.12	0.04	0.00	0.70	0.24
Пот. при прок.	0.80	<b>1</b> . <b>3</b> 6	0.30	3.62	5.09

• Вся сера как FeS<sub>2</sub>.

количествами глинозема и окиси калия, связывались в биотит. Хотя совпадение расчетных данных и непосредственных подсчетов под микроскопом довольно хорошее, все же встречались и некоторые затруднения при расчетах. Так, в случае обр. № 1, 2, 3 нехватило воды для образования слюды согласно формуле.<sup>1</sup> При пересчете обр. № 3, кроме того, нехватило около 0.6% глинозема. В обр. № 4 и 5 остается некоторый избыток воды; поскольку, однако, количество щелочей в общем соответствует количеству слюды, определенному под микроскопом, следует думать, что вода эта связана в рудных минералах.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Пониженное против формулы содержание воды в слюдах, впрочем, довольно частое явление. Ср. сводку Якоба.

Для проверки однородности серицита, во всех пяти образцах были проведены определения светопреломления серицитов. Полученные результаты сведены в табл. 6. Если бы в состав некоторых серицитов входила избыточная вода, то светопреломление их должно было бы быть резко пониженным, чего в действительности не наблюдалось. Светопреломление в обр. № 4 и 5 оказалось таким же, как и в обр. № 1, 2 и 3. Таким образом, подтверждается, что «излишняя» вода (1.0-0.5% потери при прокаливании) не связана в сериците.

Совпадение пересчетов анализов и количественно-минералогических подсчетов и светопреломление серицитов показывают, что состав серицита Коунрада отвечает теоретическому составу мусковита.

Таблица 5

Количественно-минералогический состав исследованных вварцитов Коунрада по микроскопическим подсчетам и пересчетам анализов

	N	1	y	<b>R</b> 2	<u>№ 3</u>		Ng 4		JN≩ 5	
	подсчет	апализ	подсчет	аналив	подсчет	анализ	подсчет	аналив	подсчет	анализ
Серицит в т. ч.:	30.1	31.8	4.8	7.8	11.3	15.6	49.7	43.8	36.7	3 <b>5</b> .95
мусковита Парагонита	-	27.4 44	-	6.7		<b>11.0</b> 4.6	-	34.8 4.0	-	30.7 4.4
Каолинит	Нет	-	Нет	_	Нет	_	Слелы	_	12.2	16.0
Кварц	63.8	62.0	90.3	87.6	87.4	77.7	41.5	50.2	47.0	44.3
Андалузит	Нет	_	Нет	_	Нет		Нет		Следы	
Опал	Нет		Нет		Нет	-	Нет	—	Следы	—
Разное	6.1	6.0	4.9	4.4	1.3	7.1	8.8	4.5	4.1	3.35

Примечание. Везде состав слюды принят, как у стандартных мусковита, парагонита и биотита. Совпадение цифр пар столбцов для каждой пробы оправдывает это предположение (см. текст).

Таблица 6

Колебания светопредомления серицита в разных образцах

		Ng				
№ образца	среднее значение	максималь- ное	минимальное	среднее значение	максималь- ное	минимальное
1	1.589	1.591	1.583	1.559	1.562	1.555
2	1.589	1.591	1.583	1.559	1.560	1.555
3	1.590	1.593	1.588	1.562	1.566	1.558
4	1.590	1.593	1.588	1.558	1.561	1.557
5	1.590	1.593	1.588	1.560	1.566	1.559
Среднее	1.590	· -		1.559		<u> </u>

$$(Ng - Np)$$
 cpequee = 0.031

Средние числа для чистого мусковита (по Винчелу):

Ng = 1.588, Np = 1.552, Ng - Np = 0.0316.

Средние числа для гидромусковитов:

Ng = 1.580, Np = 1.560, Ng - Np = 0.018 - 0.020.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРИЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Полную уверенность в правильности нашего вывода мы получили пръ исследовании серицитового концентрата обр. № 729, полученного М. А. Эйгелесом методом флотации из тех же пород.

Под микроскопом обнаруживается, что концентрат в основном состоит из мельчайших, порядка 0.1—0.02 мм по длинной стороне, листочков слюды, к которым примешивается некоторое количество кварцевых зерен. Подсчет количества зерен кварца и серицита в нескольких полях зрения микроскопа (учитывая поправку на большую крупность кварцевых зерен) дал цифру содержания свободного кварца в препарате около 5%. Более точно цифру содержания кварца определила химик В. А. Молева. Последовательными разложениями флотационного концентрата серной кислотой и содой ей удалось получить нерастворимый остаток, состонвший, согласно микроскопическому исследованию, почти нацело из кварца. Количество этого остатка составляло 3.83% от веса навески.

Валовой химический анализ концентрата обр. № 729 приведен в табл. 7 (колонка 1); в колонке 2 дан тот же состав, но за вычетом 3.83% кварца и TiO<sub>2</sub>. Для сравнения этих цифр с цифрами, характеризующими теоретический состав слюды, был проведен пересчет на 45.2% SiO<sub>2</sub> — теоретическое содержание кремнекислоты в мусковите (колонка 3). Совпадение полученных результатов с теоретическими данными (колонка 4) почти полное; остается лишь некоторая неясность в отношении воды.

Таблица 7

Онислы	1 Аналитиче- ские данные по обр. № 729	2 То же, что 1, но за вычетом кварца и ТіО,	3 То же, что 2, но перечи- сленное на 45.2 SiO.	4 Теоретиче- ский состав мусковита		
SiO <sub>2</sub>	45.20	41.37	45.2	45.2		
TiO <sub>2</sub>	0.21	_	-	—		
$Al_2O_3$	34.07	34.07	37. <b>1</b>	38.5		
$Fe_2O_3$	2.96	2.96	3.2	-		
K₂O Na₀O	10.20	10.20	11.2	11.8		
H <sub>2</sub> O	-	-	3.3*	4.5		
Сумма	92.64	88.60	100.0	100.0		
Нераствори- мый в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и соде оста- ток	3.83					

#### Состав вонцентрата серицита обр. № 729 и расчетный состав серицита Коунрада

 Разность до 100.0%. Количество воды должно быть немного больше, поскольку окись железа образует частично самостоятельный минерал лимонит.

Потеря при прокаливании флотационного концентрата не может характеризовать количества летучих в минерале, так как при флотации концентрат неизбежно оказывается загрязненным флотационными реагентами. Поэтому в колонке 3 количество воды показано как дополнение до 100%, что явно не точно, так как часть железа, несомненно, образует самостоятельные минералы, содержащие воду. В слюде, кроме того, присутствуют шелочные земли, не показанные в анализе. Все это не противоречит, однако, нашему основному выводу о том, что состав коунрадского серицита отвечает теоретическому составу слюды.

Что касается отдельных слюдяных компонентов в нашей слюде, то данные о них приведены в табл. 4. Соотношения калия и натрия отвечают 80-85% мусковитовой частицы, 10-15% парагонитовой и 5-7% железисто-мусковитовой. Означенные проценты использованы при составлении табл. 5.

#### выводы

1. В литературном введении показано, что современный термин «серицит» обозначает как гидрослюды, так и собственно мусковитовую слюду, содержащую нормальное количество щелочей и воды.

2. Областями распространения серицитов гидрослюд являются каолиновые месторождения, верхние горизонты зон выветривания и осадоч-, ные породы типа слинистых сланцев.

3. Серицит, представляющий собой настоящий мусковит, образуется в качестве первого этапа выветривания полевых шпатов (В. П. Петров), выделяется в гнейсах (Якоб и др.) и является одной из главных породообразующих частей вторичных кварцитов и т. д.

4. Серицит Коунрада представляет собой мусковит, в составе которого главную массу составляет мусковитовая (до 80-85%), парагонитовая (10-15%), и железисто-мусковитовая (5-7%) частицы.

5. Изучение светопреломления серицита может служить для суждения о составе и генезисе того или иного серицита.

# ЛИТЕРАТУРА

- Белянкин Д. С., Лапин В. В. и Петров В. П. Некоторые особенности минералогического состава уральских огнеупорных глин. Изв. АН СССР, сер. геол., 1942, № 5-6.
- Дана Е. С. Описательная минералогия. ОНТИ, М.— Л., 1937. Лучицкий В. И. Петрография, 1, 1938, 226.
- Петров В. П. Геолого-минералогическое исследование уральских белых глин. Тр.

- Петров В. П. Теолого-минералогическое исследование уральских ослых глин. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1948, вып. 95.
  Ваker J. Sericit from the Tailor Windfall Minn, British Colombia. Univ. of Toronto studies Geol., ser. No 40 C, 1937, No 7, 103—113.
  Grim R. E., Bray R. H. a. Bradley W. E. The mica in argillaceous sediments. Amer. Min., 1937, 22, No 7, 813—829.
  Jakob J., Friedlender C. u. Brandenberger E. Ueber Neubildung von Sericit. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 1933, 74—83.
  Ross C. S. a. Kerr P. F. The Kaolin Minerals. U. S. Geol. Surv., 1931, Prof. Pap., No 165-E
- No 165-E.

ТРУЛЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (Nº 30). Гл. редактор академик Д. С. Белянкин

вып. 106.

Отв. редактор В. В. Лапин

## Б. В. ИВАНОВ

# К МИНЕРАЛОГИИ ЗОНАЛЬНОГО ДИНАСА ПВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

#### введение

Динасовый огнеупор в результате службы в сводах мартеновских и электросталеплавильных печей приобретает характерное зональное строение с развитием зон: неизмененной, переходной, тридимитовой и кристобалитовой. В некоторых, довольно редких, случаях (например, при выплавке трансформаторной стали в электропечах) в служившем динасе отсутствует высокотемпературная кристобалитовая зона (Белянкин и Иванов, 1938). Этот пример свидетельствует о более легких температурных условиях службы для динаса, по сравнению с обычными случаями его применения в черной металлургии.

Автором подробно изучены химико-минералогические изменения динаса после службы его в медеплавильных печах — отражательных (Иванов, 1938) и рафинировочных (Иванов и Цветков, 1940). Динасовый огнеупор в этих печах приобретает только три зоны: неизмененную, переходную и тридимитовую, что вполне объясняется наличием в медеплавильных печах более низких температур, по сравнению с печными агрегатами черной металлургии.

В. В. Лапин (1942) подробно изучил минералогический состав шлаков, образующихся в электропечи при выплавке никеля. Эти шлаки разделены им на четыре типа: 1) окерманитовые, 2) монтичеллит-мервинитовые, 3) стекловатые кислые шлаки с выделением в них в качестве первой фазы форстерита и 4) форстерит-монтичеллитовые шлаки, богатые периклазом и твердыми растворами MgO и NiO.

Наиболее приемлемым видом шлаков как по их вязкости, так и по меньшей способности их к ошлакованию никеля, т. е. к переходу никеля в силикат, являются монтичеллитовые шлаки.

В настоящей статье описывается зональный динас из свода электропечи для выплавки металлического никеля.

## микроскопическое описание

Петрографическому исследованию был подвергнут динасовый кирпич, после службы в своде электропечи для выплавки мсталлического никеля. По внешнему виду и по микроструктуре в кирпиче ясно различаются три зоны: 1) неизмененная, 2) переходная и 3) тридимитовая. Последняя с горячей поверхности покрыта тонким (0.5—1.0 мм) слоем темносерой или темнозеленой глазури. Горячая поверхность кирпича, обращенная в плавильное пространство, имеет неровный, бугристый вид и иногда с нее свисают небольшие сталактиты длиной до 5—7 мм.

Исследованный кирпич имел длину 145 мм, т. е. в процессе службы он уменьшился на 85 мм. Производственники часто доводят свод до минимальной толщины (20—30 мм), т. е. до полного его износа.

Неизмененной зоны плотная, излом обычно наблюдается по зернам; выкрашивание отдельных зерен отмечается редко.

В прозрачном шлифе микроструктура обычного хорошего динаса, получаемого из кристаллических кварцитов представляется в следующем виде: крупные обломки, сравнительно мало перерожденного кварцита, цементируются основной массой, состоящей из скопления мелких копьевидных двойников тридимита и яркополяризующих зернышек псевдоволластонита. Обычно всегда наблюдаются также железистые выплавки.

Переходная зона. бурого цвета, имеет колеблющуюся мощность 5—10 мм. Границы ее с нижней, неизмененной, и верхней, тридимитовой, на-глаз не совсем четкие.

По микроструктуре переходная зона заметно отличается от неизмененной. Крупные обломки кварцита сильно аморфизованы; только в самых крупных обломках (во внутренней части их) сохраняются мелкие зернышки исходного кварца. Изотропная масса, в которую превратился кварц, показывает часто характерное черепитчатое строение. Согласно исследованиям Д. С. Белянкина и Н. Г. Казнаковой (1934), эта изотропная масса является метастабильным кристобалитом. Получается своеобразная кристобалитовая псевдоморфоза по кварциту.

В цементирующей массе много мелких копьевидных двойничков тридимита, находящихся в тесном срастании с темножелтым, иногда медово-желтым изотропным веществом. Светопреломление этого изотропного вещества близко к 1.631; оно, несомненно, является стеклом, имеющим сложный силикатный состав. В некоторой части оно девитрифицировано, причем волнистый характер его погасания в скрещенных николях микроскопа говорит о его сферолитовой, весьма несовершенной кристаллизации. В иммерсионных препаратах в некоторых кусочках этого желтого стекла обнаружена очень мелкая кристаллизация силиката, имеющего среднее двупреломление и косое погасание. Показатели светопреломления силиката близки к N стекла, а именно: Ng' > 1.635 и Np' = = 1.630. Вероятнее всего этот силикатный минерал является пироксеном.

Тридимитовая зона имеет слабую зеленоватую окраску, хотя и в ней хорошо различаются крупные белые зерна перерожденного кварцита. Мощность зоны 25—40 мм. В цементирующей зеленой массе видны мелкие поры. Зона очень плотная, излом только по зернам. Некоторые зерна имеют матовый облик, а некоторые становятся полупрозрачными.

В шлифе крупные псевдоморфозы по кварциту целиком заполнены метастабильным, изотропным кристобалитом с N > 1.481. В более мелких обломках хорошо видно дальнейшее перерождение материала в характерные копьевидные двойнички тридимита.

В цементирующей массе, по сравнению с переходной зоной, значительно увеличивается количество бурого девитрификата, который здесь дву-



Фиг. 1. Нижняя часть снимка представляет собой крупную псевдоморфозу кристобалита по кварциту, окруженную бесцветным стеклом. На периферии псевдоморфозы видна оторочка из мельчайших выделений силикатного минерала. В верхней части снимка — ветвистая кристаллизация Ni-содержащего оливина. × 76. Без анализатора

преломляет более сильно. Иммерсионным методом в отмытом шлифе выяснено, что светопреломление девитрификата ниже 1.600 и выше 1.575. Статистическим путем устанавливается: Ng'  $\ge$  1.587 и Np' = 1.579  $\pm$  $\pm$  0.002. В некоторых обломках девитрификата видно как будто косое погасание. Приведенные данные позволяют высказать предположение об анортитовой природе девитрификата. В цементирующей массе много тридимита с Ng' близким к 1.474 и Np' < 1.474. В участках тридимитовой зоны, близких к глазури, хорошо видно в прозрачных шлифах, как желтое стекло растворяет кристобалитовые псевдоморфозы. Желтое стекло. обычно мутное, большей частью девитрифицированное, имеет N < 1.605; светопреломление метастабильного кристобалита обычное, N  $\ge$  1.481.

Любопытно, что цементирующая масса тридимитовой зоны на-глаз в куске имеет зеленую окраску, тогда как в прозрачном шлифе никакого зеленого оттенка не видно. Повидимому, желтое стекло в толстом слое и придает зеленоватый цвет цементирующей массе.

Глазурь на горячей, тридимитовой зоне кирпича представляет собой темносерую или темнозеленую плотную корочку мощностью 0.5-1.0 мм. По внешнему виду она напоминает обычную матовую, кристаллическую глазурь. В ней часто сидят круглые шарики — корольки металлического никеля с диаметром 0.25-5 мм.

Темносерая глазурь под микроскопом в прозрачном шлифе представляет собой желтую массу, в которой находятся ветвистые образования поляризующего минерала и черные (или темнозеленые) кубики и звездочки, а иногда и дендриты. Фиг. 1 (× 76, николи ||) передает микроструктуру темносерой глазури. В нижней части снимка видны крупные псевдоморфозы кристобалита по кварциту (тридимитовая зона), постепенно растворяющиеся в желтом веществе. Более мелкая такая псевдоморфоза видна в средней части снимка. На всей территории псевдоморфозы хорошо различается оторочка из мельчайших двупреломляющих выделений силикатного минерала. Последний, несомненно, является



Фиг. 2. На снимке виден двупреломляющий характер девитрификата между зачаточной кристаллизацией оливина в виде метелок. То же самое, что и рис. 1, но в скрещенных николях

продуктом реакционного взаимодействия желтого вещества с кристобалитом. Фиг. 2 (× 76, николи +) иллюстрирует факт двупреломления промежуточной желтой массы (светлые участки на снимке). Вполне определенно можно говорить здесь, что это вещество является девитрифицированным стеклом. В девитрификате часто наблюдается волнистое погасание, что говорит о его сферолитовой кристаллизации. Любопытно, что в участках, пограничных с оторочками вокруг кристобалитовых псевдоморфоз, стекло это из мутного становится чистым, двупреломление полностью исчезает (фиг. 2) и оно превращается в бесцветное стекло. Светопреломление его также уменьшается. Все это свидетельствует о том, что компоненты желтого стекла входят в реакцию с кристобалитом с образованием зачаточных кристаллов силикатного состава, а остаточная жидкость превращается в гомогенное бесцветное стекло.

Ветвистый слабополяризующий минерал представляет собой зачаточную, весьма несовершенную еще, кристаллизацию оливина, тесно соединенного со стекловидной фазой. Кубики и дендриты в оливине и стекле принадлежат бунзениту, NiO, или, возможно, твердым растворам бунзенита с другим компонентом.

Темнозеленая глазурь по своей микроструктуре более проста по сравнению с темносерой глазурью. В прозрачных шлифах основным минералом является оливин с высоким светопреломлением и, особенно, двупреломлением. Кристаллы оливина часто имеют длину до 1 мм при ширине всего в 0.04 мм. При большом увеличении под микроскопом видны в оливине мелкие выделения бесцветного стекла или темные кристаллики. Кристаллы оливина иногда ориентируются перпендикулярно к горячей поверхности кирпича. Светопреломление оливина было измерено иммерсионным методом в отмытом шлифе и оказалось равным:

$$Ng' = 1.800 \pm 0.010$$
  
 $Np' = 1.740 \pm 0.004$   
 $Ng - Np = 0.060$ 



Фиг. 3. Длинные и узкие кристаллы (светлосерые) — никельсодержащий оливин; серая промежуточная масса — стекло; мелкие светлые кубики и дендриты — бунзенит; крупные белые шарики в правой части снимка — корольки металлического никеля. ×76. Свет отраженный

Между крупными, хорошо образованными кристаллами оливина располагается бесцветное стекло с N =  $1.545 \pm 0.003$ ; в меньшем коли честве встречается стекло с N =  $1.538 \pm 0.003$ .

Оливин имеет очень слабую зеленоватую окраску. Наряду с оливином и промежуточным стеклом содержатся в этой глазури корольки металла с диаметром от 0.20 до 3—4 мм, а также мелкие дендриты зеленого бунзенита, NiO.

Из сталактита, образовавшегося на горячей поверхности, был приготовлен полированный шлиф. Фиг. З (× 76, отраженный свет) представляет собой микрофотографию полированного шлифа. На снимке прекрасно видны длинные и узкие кристаллы оливина светлосерого цвета с мельчайшими включениями внугри кристаллов. Часть этих включений падает на стекло, которое могло быть увлечено оливином во время его кристаллизации. Промежуточная между кристаллами оливина серая масса на снимке также представляет собой стекло.

Кубики и дендриты являются бунзенитом. Крупные белые шарики в правой части снимка — корольки металлического никеля; черные участки на снимке — поры.

# химические детали

Образцы зонального динаса перед исследованием были разделены на две части: первая была использована для изготовления прозрачных шлифов, вторая была подвергнута химическому анализу. Гораздо труднее было подготовить для анализа темнозеленую глазурь; для этой цели она шлифовалась до такой степени, чгобы по возможности не оставить огнеупора в образце тридимитовой зоны. Вследствие тонкости глазури (0.5— 1 мм) решить задачу вполне удовлетворительно не удалось; в материале, поступившем для химического анализа, присутствовали в некотором количестве компоненты огнеупора. Так как неизмененная зона служившего динаса по существу ничем не отличается от еще не работавшего кирпича, то анализ неизмененной зоны не производился.

Химические составы переходной и тридимитовой зон, а также зеленой глазури на кирпиче приведены в табл. 1.

#### Таблица 1

Окислы	Переходная зона	Тридимито- вая зона	Зеленая глазурь на огнеупоре		
SiO.	89.94	86.39	69.80		
TiO	0.16	0.14	0 34		
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.28	3.27	12 45		
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.28	1.79	2.61		
NiO	0.10	0.35	14.50		
CoO	Нет	Нет	0.10		
MgO	0.60	2.05	13.33		
CaO	6.08	5.68	7.04		
Na <sub>2</sub> O	Нет	Нет			
K <sub>2</sub> O	0.35	0.60	rie onp.		
H <sub>2</sub> O_	Нет	0.12	0.04		
$H_{2}O_{+}$	Не опр.	}	-		
Сумма	100.09	100.32	100.21		

# Химический состав горячих зон служившего динаса и веленой глазури на нем (в всс. %)

Химические анализы выполнены химиком П. Н. Ниссенбаум.

Рассмотрение химического состава отдельных зон вполне отчетливо показывает, что из плавильного пространства в кирпич проникают следующие окислы:  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , NiO, MgO и CaO. Эти окислы, вместе с кремнеземом огнеупора, образуют мутное стекло желтого цвета, которое, судя по просмотру прозрачных шлифов, обладает большой способностью к кристаллизации. К сожалению, кристаллизация эта очень несовершенная, и продукты не могут быть точно определены оптическим методом. Светопреломление девитрификата, вообще говоря, близко к показателям преломления анортита. Что касается NiO, то она входит в кирпич в виде металлического никеля (корольки металла), бунзенита, NiO — черные и темнозеленые дендриты и кубические кристаллы, а также содержится в составе оливина.

В отличие от горячих зон огнеупора, которые представляют собой динасовый кирпич с довольно сильным пропикновением в него окислов из плавильного пространства, зеленая глазурь является продуктом реакционного взаимодействия этих окислов с кремнеземом кирпича. В составе зеленой глазури сильно уменьшается содержание SiO<sub>2</sub> — до 49.80%, по сравнению с 86.32% для тридимитовой зоны. Сильно повышается в ней содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — до 12.45%, NiO — 14.50%, MgO — 13.33% и CaO — 7.04%. Таким образом, получается картина преимущественного обогащения горячей поверхности кирпича указанными окислами с образованием кристаллической глазури. Теперь остается установить, откуда могли попасть на кирпич компоненты, содержащие эти окислы? Легче всего решается вопрос о появлении NiO, поскольку в электропечи происходит восстановление закиси никеля до металла. Кроме того, не требует объяснения присутствие в глазури корольков металлического никеля, которые механически запутываются в ней.

Глинозем попадает в печь вместе с закисью никеля за счет примеси шамотного огнеупора, который скапливается в ней в результате износа футеровки обжиговых печей.

Магнезия обогащает кирпич за счет разрушения магнезитовых стенок электропечи или в результате шлакового разъедания огнеупора магнезиальными шлаками.

Как указано выше, известь вводят в печь специально для ошлаковывания примесей; часть этой извести в том или ином виде может попасть на свод.

Таким образом, источники, откуда названные окислы поступают на горячую поверхность динасового огнеупора, можно считать установленными вполне достоверно. Эти окислы при довольно высоких температурах (~1700°) выплавки металлического никеля вступают во взаимодействие с кремнеземом динаса и образуют кристаллическую глазурь, при охлаждении которой выкристаллизовываются названные выше минералы. Глазурь названа кристаллической как по внешнему виду, так и потому, что преобладающей фазой в ней является минерал оливин.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В кристаллической глазури на служившем динасе из электропечи для выплавки никеля обнаружена кристаллизация оливина, имеющего слабый зеленоватый оттенок. Мы полагаем, что наш оливин состоит, в основном, из форстерита с известным содержанием молекулы ортосиликата никеля, 2NiO·SiO<sub>2</sub>.

В природе довольно широко развиты оливины с заметным содержанием NiO. В табл. 2 приведены химические анализы природных оливинов (по данным справочников).

Таблица 2

Окислы	Местонахождение образцов оливина									
	Иткуль	(Урал)	Этна (Италия)	Богемия (Чехо- слования)	Сев. Ка- ролина (США)	Вейер (Герма- ния)	Нью-Мек- сико (США)	Марбург (Герма- ния)		
SiO.	40.04	38 97	41 01	41 25	41 58	40 99	41 98	40.68		
ALO	-		0.64	0.14	Слепы	0 40				
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	_	_	_	_			0.51	-		
FeO	17.58	18.07	10.06	9.13	7.49	8.37	5.71	9.19		
MnO	_	0.32	_	0.16	Следы	0.14	0.10	_		
NiO	0.15	0.18	0.20	0.25	0.34	0.37	0.42	0.50		
CoO	-		-	_	0.14	—	-	-		
MgO	42.60	42.29	47.27	49.38	49.28	50.00	51.11	49.58		
CuO	-		_	-	0.11	—	-			
Пот. при прок.	-	-	1.04		1.72	_	0.28	-		
Сумма	109.37	99 <b>.8</b> 3	100.22	<b>1</b> 100.31	100.66	100.27	100.11	<b>99.9</b> 5		

#### Химический состав природных Ni-содержащих оливниов

23

Рассматривая эти анализы, можно заключить, что природные оливины почти не содержат Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание NiO не очень высокое и колеблется в пределах 0.15—0.50%; оливины, более богатые магнезией, содержат повышенное количество NiO.

Д. П. Григорьев (1938) провел опыты по введению NiO в молекулу форстерита и наблюдал получаемую при этом окраску. Результаты его опытов приведены в табл. 3.

. Таблица З

№ образца	Содержание NiO (вес. %)	Содержание Ni <sub>s</sub> SiO <sub>4</sub> (вес. %)	Окраска				
1	0.40	1.57	Очень слабая зеленая				
2	1.34	2.34	Светлозеленая				
3	4.88	8.52	Зеленая				

#### Зависимость окраски форстеритов от содержания в них NiO

Н. Л. Дилакторский (1940) исследовал растворимость NiO в метасиликате и ортосиликате магния. Сплавление смесей, содержащих 10—50% NiSiO<sub>3</sub>, показало, что предельное содержание NiSiO<sub>3</sub> в MgSiO<sub>3</sub> не превышает 10—15%; при дальнейшем повышении NiO из расплава кристаллизуются, вместо пироксенов, Mg — Niоливины. Из сплава 50 Mg<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub> и 50 Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> был выделен оливин и проанализирован. Расчет химического анализа показал, что состав оливина определяется как 22% Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и 78% Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (весовых). Показатели преломления оливинов изменялись у автора следующим образом: для Ng' 1.783—1.915; для Np' 1.735—1.860. В сплавах автора присутствовали также никельсодержащие силикатные стекла, окрашенные в красно-бурый цвет. Автор указывает, что полученные им цифры светопреломления оливинов не могут быть использованы для вычисления количества NiO в минерале, так как оливины обладали заметной зональностью.

Весьма интересным является тот факт, что в такой кислой среде, как динасовый огнеупор, образуется все же ортосиликат — оливин, а не пироксен, как этого можно было бы ожидать. В этом отношении NiO ведет себя аналогично FeO, для которого установлен также единый силикат, фаялит. Этот факт служит косвенным подтверждением правильности вывода Д. П. Григорьева (1937), проводившего опыты в области изучения системы NiO — SiO<sub>2</sub> и установившего в ней только один ортосиликат никеля, 2 NiO·SiO<sub>2</sub>. Даже в сплавах, содержащих 45% NiO и 55% SiO<sub>2</sub>, им был обнаружен ортосиликат никеля и тридимит. Кристаллографические формы ортосиликата позволили автору считать соединение Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> никелевым оливином. Его оптические свойства, по автору, следующие: Ng = 2.019, Nm = 1.987, Np = 1.976. Двупреломление 0.043; удлинение положительное. Цвет оливина зеленый.

Светопреломление для чистого форстерита следующее: Ng = 1.669, Nm = 1.651, Np = 1.636; для никелевого оливина (по Д. П. Григорьеву) Ng = 2.019, Nm = 1.987 и Np = 1.976. Если принять, что светопреломление твердых растворов меняется аддитивно, то наш оливин с показателями преломления Ng = 1.800 и Np = 1.740 будет иметь примерный состав: 30% Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и 70% Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. В составе нашего оливина некоторое значение может играть молекула фаялита за счет присутствия незначительного содержания FeO в глазури. Для получения точных данных по химическому составу оливина необходимо выделить его из глазури



Фиг. 4. Скелетные формы роста никельсодержащего оливина. Мелкие черные кубики и дендриты — бунзенит. ×90. Без анализатора

и подвергнуть химическому анализу. Этому сильно препятствует весьма тесное срастание оливина со стеклом, из которого он выкристаллизовывается.

Что касается последовательности выделения минералов, то, судя по идиоморфным выделениям, первым выделяется бунзенит или, возможно, твердые растворы его с другими окислами. Кристаллизация его кубическая; часты хорошо образованные кубики или дендриты, напоминающие формы выделения магнетита.

Дальше из стекла кристаллизуется Ni-содержащий оливин. Зачаточная кристаллизация оливина проявляется в виде мутных пятен в стекле со сферолитовой или ветвистой кристаллизацией и волнистым погасанием в скрещенных николях микроскопа. Кристаллы оливина в темнозеленой глазури достигают до 1 мм длиной при ширине 0.04—0.05 мм. Характерны скелетные формы роста (фиг. 4; × 90, николи ||). Между хорошо образованными кристаллами оливина располагается бесцветное стекло с показателем преломления, близким к 1.540.

Во многих прозрачных шлифах наблюдалась картина значительной девитрификации стекла со светопреломлением, близким к анортиту. Последовательность выделения намечается такая: бунзенит — Ni-содержащий оливин — девитрификат. Что касается корольков металлического никеля, то они запутываются механически в глазури и во взаимодействии с кирпичом, повидимому, не принимают никакого участия.

Кристобалит, всегда присутствующий в шлифах, представляет собой, по существу, остатки крупных переродившихся обломков исходного кварцита из тридимитовой зоны кирпича. Как показывает фиг. 1 (× 76, николи ||), темножелтое стекло, воздействуя на кристобалитовую псевдоморфозу, ведет к новообразованию мельчайших кристалликов в виде оторочки. Определить природу этих кристалликов, к сожалению, не удалось. Таким образом, минералообразование в глазурном слое происходило через посредство жидкой фазы, что и способствовало хорошей кристаллизации оливина. Петрографическое исследование служившего динаса из свода электропечи для выплавки металлического никеля позволяет сделать следующие высоды.

1. В результате службы динасовый огнеупор приобретает три зоны: неизмененную, переходную и тридимитовую. В химическом составе двух последних зон необходимо отметить довольно значительное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и MgO, мигрирующих в огнеупор из плавильного пространства.

2. С горячей поверхности огнеупор покрывается тонкой серой или зеленой глазурью мощностью 0.5—1 мм. Глазурь представляет собой продукт более глубокого реакционного взаимодействия динаса с действующими на него компонентами из шихтной пыли, шлаков и др. В минералогическом составе глазури главную роль играет Ni-содержащий оливин, затем бунзенит, NiO и стекло, в большинстве случаев девитрифицированное. Почти всегда в глазури присутствуют шарики металлического никеля, механически запутавшиеся в ней, когда она находилась в размягченном состоянии.

3. Полностью отсутствует в динасе высокотемпературная кристобалитовая зона, столь характерная для печей черной металлургии. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в электропечи для выплавки никеля существуют более легкие температурные условия для службы динаса по сравнению с печами черной металлургии.

4. Продолжительность службы динаса в своде электропечи является недостаточной. Повидимому, химическое разъедание динаса в данном случае было сильным и в конечном счете оказалось большим, чем влияние температуры на огнеупор.

5. В природных условиях высокие концентрации никеля содержатся в гидросиликатах и сульфидах. В безводных же природных силикатах никель обычно присутствует в долях процента (табл. 2). Наоборот, в искусственных минералах высокое содержание никеля, исключая бунзенит, наблюдается именно в безводных силикатах: пироксенах и оливинах.

6. Проведенное исследование позволяет следующим образом наметить поведение никеля в служившем динасе. Металлический никель, попадая на огнеупор, не ошлаковывается им, а механически запутывается в виде шариков в размягченном слое глазури. Закись никеля с другими компонентами образует желто-бурое стекло, из которого в первую очередь выкристаллизовывается бунзенит. Далее из стекла начинает кристаллизоваться Ni-содержащий оливин; стекло при этом из мутножелтого постепенно становится бесцветным.

Из стекла, оставшегося после кристаллизации оливина, NiO выделяется также в виде бунзенита, а стекло превращается в девитрификат, близкий по составу к анортиту.

## ЛИТЕРАТУРА

Белянкин Д. С. и Казнакова Н. Г. К вопросу о кристобалите. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1934, вып. 6, 361-368.

- Белянкин Д. С. и Иванов Б. В. Материалы по изучению динаса и его сырьевой базы в СССР. Изд. АН СССР, 1938, 104—105.
- Григорьев Д. П. Кристаллические фазы системы NiO SiO<sub>2</sub>. Бюлл. Москобщ. испыт. природы, 1937, 15, вып. 2, 149—153.
- Григорье В Д. П. Окрапивание некоторых искусственных силикатов хромофорой никеля. Зап. Мин. общ., 1938, 67, № 1, 63-66.

- Дилакторский Н. Л. О растворимости закиси никеля в силикатах и алюмосиликатах. Тр. 3-го Совещания по экспериментальной минералогии и петро-графии. Изд. АН СССР, 1940, 79-82.
- И ванов Б. В. Особенности службы динаса в своде отражательной медеплавильной
- И ва нов Б. Б. Особенности служом динаса в своде отражательной медеплавильной печи (петрографическое исследование). Цвет. мет., 1938, № 9, 95-97. И ва нов Б. В. и Цветков А. И. К вопросу об образовании силикатов меди в огнеупорах медеплавильных печей. Тр. 3-го Совещания по эксперименталь-ной минералогии и петрографии. Изд. АН СССР, 1940, 187-194. Лапин В. В. О минералогическом составе шлаков от выплавки металлического никеля. Зап. Мин. общ., 1942, 71, № 1-2 57-67.

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

вып. 106. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 30), 1949 Гл. редактор академик Д. С. Белянкин Отв. редактор В. В. Лапин

# В. В. ЛАПИН

# О ЛИКВАЦИИ НЕКОТОРЫХ ФОСФОР-и ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Экспериментальные исследования силикатных систем показали весьма ограниченную область существования двух несмешивающихся жидких фаз в искусственных силикатных расплавах. Из области технических продуктов (шлаков) соответствующие примеры описаны были нами в 1938 г.

Несколько иначе обстоит дело с некоторыми фосфорсодержащими силикатными системами, например с расплавами в системе CaO — Р.О. — SiO2. При исследовании этой системы установлены две интересные ее особенности: 1) общирное поле первых выделений кристобалита (кристобалит был первой фазой кристаллизации расплава, содержавшего 50% CaO, 45% P2O<sub>5</sub> и 5% SiO2) и 2) весьма большой участок несмесимости, в котором две жидкости находятся в равновесии с кристобалитом (фиг. 1). Вследствие высокотемпературности этой системы и летучести фосфора границу несмесимости удалось нанести лишь условно. Также не показаны на диаграмме изотермы и не установлены точные составы сопряженных жидкостей. Судя, однако, по светопреломлению (N  $\infty$  1.46) одна из них является почти чисто кремнеземистой. Для второй (более основной) жидкости дается светопреломление только для случая расплава в точке 15 (23% CaO, 57% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 20% SiO<sub>2</sub>, температура около 1400°); оно равно здесь N  $\infty$  1.535. Дальнейшие усовершенствования в методике эксперимента позволят, надо полагать, устранить эти неточности в интереснейшем участке системы CaO — P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—SiO<sub>8</sub>.

Понятен тот интерес, который мы уделили шлакам от возгонки фосфора в электропечи, относящимся в основном именно к этой тройной системе.

Особое внимание привлек при этом шлак 763, в котором наблюдались под микроскопом явные признаки ликвации. Шлак этот на 91.76% состоит из CaO, SiO<sub>2</sub> и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Вместе с тем в нем содержатся заметные количества глинозема, щелочей и фтора.

Фигуративная точка состава шлака, пересчитанного на 100% CaO +  $+P_2O_5$  + SiO<sub>2</sub>, располагается в поле CaO·SiO<sub>2</sub> (точка *A* на фиг. 1). Она находится одновременно в треугольнике составов: CaO·SiO<sub>2</sub> —  $3CaO \cdot P_2O_5$  —  $-SiO_2$ , и эти три фазы должны явиться в равновесных условиях конечными продуктами кристаллизации шлака (первые выделения псевдоволластонита  $\alpha$ -CaO SiO<sub>2</sub>, совместная затем кристаллизация его с кристсбалитом и, наконец, выделение этих двух фаз и трехкальциевого фосфата <sup>1</sup>). В связи с более сложным составом шлака 763 и, в частности, с наличием в нем фтора,<sup>2</sup> поведение шлака при его застывании заметно отличалось от этих норм.

Первым выделяется в шлаке 763 псевдоволластонит в виде крупных удлиненных таблиц (фиг. 2); минерал одноосный, положительный,

удлинение отрицательное, светопреломление Ng =1.652 + 0.002Np  $= 1.611 \pm 0.002;$  часты лвойники с углом погасания относительно двойникового шва 0-4°. В промежутках между крупными таблицами псевдоволластонита наблюдаются более мелкие выделения второй генерации **9TOFO** идиоморфные минерала, апатита и кристаллики эмульсия из двух стекол: одно (преобладающее) из виле мелких них, в (0.001-0.008 мм) шариков с крайне низким светопреломлением (N ниже чем 1.49), погружено во второе, более основное стекло со значительно более высоким светопреломлением.

Заслуживают внимания следующие детали микроструктуры.





А — состав шлака 763; Б — расчетный состав жидкости, остающейся после выделения псевдоволластонита первой генерации; N — нагельшмитит; SC — силиконарнотит

1. В крупных кристаллах псевдоволластонита наблюдаются включения апатита; иногда длинные узкие призмы апатита секут ряд кристаллов псевдоволластонита. Следовательно, апатит начал кристаллизоваться до конца выделения псевдоволластонита первой генерации. Большая часть идиоморфных кристалликов апатита приурочена к промежуткам между крупным псевдоволластонитом (фиг. 2), что свидетельствует о кристаллизации апатита также и в последние стадии застывания шлака.

2. Внутренние части первых выделений псевдоволластонита лишены включений шариков кислого стекла (фиг. 2—4), следовательно, кристаллизация их началась из гомогенного расплава.

3. Во внешних частях кристаллов псевдоволластонита часты клиновидные вростки кислого стекла, сплошь окаймляющие зерна минерала (фиг. 3). В кристалликах псевдоволластонита второй генерации обычны включения шариков кислого стекла. Следовательно, на последних этапах кристаллизации псевдоволластонита остаточный расплав уже не был гомогенным.

4. Идиоморфные кристаллики апатита, как правило, содержат включения эмульсии из двух стекол (фиг. 3 и 4). Идиоморфизм гексагональных

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> β-3 CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> отвечает природному минералу витлокиту, описанному в 1941 г. из пегматитового карьера в Палермо. Нами он найден в 1947 г. в синтетическом фосфатном шлаке.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> В застывшем шлаке определено 0.48% F; в исходном расплаве его было, повилимому, заметно больше — возможно до 1% (Григорьев, 1935; Лапин, 1938).

кристалликов апатита нарушается, когда они встречаются с капельками кислой жидкости, как это отчетливо видно на фиг. З. Отсюда следует, что кристаллизация апатита шла в основном уже в период существования расплава в виде эмульсии из двух жидкостей.

Учитывая, что разделение расплава на две несмешивающиеся жидкости, как это показано выше, наступило после выделения главной массы псер-



Фиг. 2. Крупные удлиненные таблицы псевдоволластонита. В промежутках между ними шествугольные разрезы апатита и эмульсия из шариков кислого стекла, погруженных в более основное стекло. ×280. Без анализатора

доволластонита, нами, для определения ориентировочного состава ликвировавшей остаточной жидкости, это количество псевдоволластонита (по подсчету в шлифах 67%) было вычтено из валового состава шлака. Также были исключены небольшие количества железа и марганца, присутствуюшие в шлаке в виде металла, и незначительное количество серы, связанной нами условно в сульфид (CaS). Получившийся в результате такого приближенного расчета состав остаточного расплава приведен в колонках 6 и 7 табл. 1.

Нанесение фигуративной точки этого расплава (после пересчета CaÔ + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + SiO<sub>2</sub> 100%; колонка 8 табл. 1) на на диаграмму фиг. 1 (точка В) показало, что она располагается значительно левее (в сторону более богатых известью расплавов) границы двух несмешиваюшихся жидкостей по данным Баррета и Кафи. Следовательно, присутствие в расплаве фтора значительно расширяет, повидимому, несмесимости, аналогично поле как это было показано TOMV, экспериментально для несодержа-

щих фосфора силикатных расплавов (Григорьев, 1935, 1937). В табл. 1 (колонки 9—11) приведены также составы трех различных

нефелино-апатитовых пород. Любопытно, что химизм подобных пород в общем такого же порядка, что и химизм нашего расплава (колонка 7).

Несмотря на отсутствие в работе Баррета и Кафи точных данных по составам двух сопряженных несмешивающихся жидкостей, из рассмотрения на диаграмме (фиг. 1) границы области несмесимости все же очевидно, что расплавы, сравнительно бедные  $P_2O_5$  и СаО, в результате ликвации могут дать две жидкости, из которых одна (более основная) будет менять свой состав вдоль пунктирной кривой диаграммы фиг. 1 в следующих, примерно, пределах (в %):

$P_2O_5$	3	10	15	<b>25</b>	40	57
SiO <sub>2</sub>	70	64	60	50	36	20
CaO	<b>27</b> ·	26	<b>25</b>	25	24	23

Сопоставление химического состава шлака 768, его ликвировавшего остатка и нефелино-апатитовых пород

Овислы	Шлак 763 (аналитик В. А. Молева)		Псевдовол- ластонит (вес. %)	Металл (вес. %)	CaS (Bec. %)	Остаток			Нефелино-апатитовые породы		
						вес. %	то же на	TO HE (CaO + $+ P_{2}O_{4}+SiO_{4}$ )	1	2	3
o national de la constante de	вес. %	мол. кол.					100%	на 100%			
	<u> </u>	2	3	4.	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	44.86	0.7469	84.65			10.21	31.41	41.5	23.86	30.89	19.89
TiO	0.19	0.0024				0.19	0.59		5,35	1.30	0.79
AlaOa	5.00	0.0491				5.00	15.38		12.79	21.26	15.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.20	0.0013		Fe-0.14		_	_		2,42	3.44	0.49
FeO									1.70	3.86	1.20
MnO	0.03	0.0004		Mn-0.02			- 1		0.34	0.10	0.13
MgO	0.42	0.0104				0.42	1.29		0.97	1.62	0.68
CaO	41.88	0.7468	<b>32.8</b> 5		$C_{a=0,10=1}$	9.39	28.88	38.1	27.03	15.96	29.73
				İ	=CaO-0.14						
Na <sub>2</sub> O	0.70	0.0113				0.70	2.16		5.43	8.56	5.70
K <sub>2</sub> O	0.50	0.0053				0.50	1.50		2.10	2.58	2.70
P <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	5.02	5.0353				5.02	15.44	20.4	16.24	7.65	20.81
F	0.48	0.0253				0.48	1.48		0.29	0.30	1.03
C1	Следы					Следы	Следы		Следы	0.27	0.07
S	0.08	0.0025			0.08					0.01	- 1
H <sub>2</sub> O < 110°	0.12	0.0067				—	1	1	-		-
$H_{2}O > 110^{\circ}$	0.60	0.0333				0.60	1.87		0.76	0.54	0.69
БаО										0.15	- 1
CO2	-								1.08	0.70	0.84
Σ	100.08	]		<u></u>	<u></u>		' 		100.36	<b>99</b> .19	100.03
-O <sub>8</sub>	0.18								0.12	0.19	0.45
Σ	99. <b>90</b>	{	67.00	0.16	0.18	32.51	100.00	100.0	100.24	<b>99.0</b> 0	<b>99</b> .58



Фиг. 3. Деталь структуры промежуточной массы. Хорошо различается искажение идиоморфных очертаний апатита при встрече его с шариками стекла. × 590. Без анализатора



Фиг. 4. Деталь структуры промежуточной массы. Виден край крупного кристалла псевдоволластонита, лишенного включений шариков стекла. В гексагональном кристалле апатита наблюдается включение эмульсии из двух стекол. × 590. Без анализатора

Некоторые из этих составов опять-таки более или менее приближаются к возможным соотношениям между CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и SiO<sub>2</sub> в отдельных представителях нефелино-апатитовых пород.

Присутствие фтора, как было показано, еще более расширяет пределы области подобных несмешивающихся расплавов и может изменить состав более основной жидкости в сторону увеличения в ней количества извести.

Приведенные факты, как нам кажется, не следует оставлять без внимания при обсуждении различных возможных способов образования «апатитовой магмы» и нефелино-апатитовых пород.

# ЛИТЕРАТУРА

Григорье В Д. П. Несмешивающиеся силикатные расплавы, близкие по составу к естественным горным породам. Зап. Мин. общ., 1935, 64, № 1, 250-258.

Григорьев Д. П. и Искюль Е. В. Дифференциация некоторых силикатных расплавов как результат образования двух несмешивающихся жидкостей. Изв. АН СССР, сер. геол. 1937, № 1, 77—104.

Лапин В. В. Ликвация силикатного расплава в металлургическом шлаке. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1938, вып. 13, 247—274.

# АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 106. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 30), 1949

Гл. редактор академик Д. С. Велянкин

Отв. редактор В. В. Лапин

## А. А. ЛЕОНТЬЕВА

# ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА НА ЛИНЕЙНУЮ СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ ФАЗ В БАЗАЛЬТОВЫХ СТЕКЛАХ

Настоящая работа является продолжением ряда исследований по изу чению кристаллизации синтетических силикатных стекол и стекол, плавленных из горных пород. В качестве количественной характеристики кристаллизации в этих работах была взята линейная скорость кристаллизации (л. с. к.) твердых фаз, выделяющихся при отжиге стекол.

Опыты А. А. Леонтьевой по кристаллизации стекол в системе Na<sub>2</sub>O — SiO<sub>2</sub> (1941) и стекол в системе альбит — диопсид показали, что л. с. к. сильно зависит от концентрации кристаллизующейся фазы, изменения которой влияют на л. с. к. и непосредственно, и как фактор, изменяющий вязкость.

Кристаллизация стекол в тройной системе альбит — анортит — диопсид показала роль ведущей кристаллизацию фазы. Ведущая фаза кристаллизуется с большей скоростью и при последовательном развитии процесса кристаллизации выделяется первой. Содержание ее в расплаве всегда больше содержания других фаз.

При совместной кристаллизации в той же системе (Ab — An — Di) было установлено уменьшение л. с. к., аналогично наблюдаемому понижению ее в некоторых органических системах (Campbell a. Pritchard, 1947). Такие же, качественно, взаимоотношения были получены при кристаллизации нескольких базальтовых стекол (Леонтьева, 1947). Порядок выделения фаз при этом мог быть определен по способу Боуэна — Барта приближенного изображения состава базальтов с помощью точек тетраэдра с вершинами альбит — анортит — диопсид — гиперстен и сопоставлен с тем, который получался на опыте.

В этой модели Барт статистически наметил положение границы раздела между областями составов природных базальтов, при кристаллизации которых первым выделяется плагиоклаз, и теми базальтами, у которых первой кристаллической фазой является пироксен. Проекция этой поверхности раздела на грань Ab — An — Di проходит вблизи граничной линии в этой тройной системе, соединяющей эвтектические точки двух двойных систем An — Di и Ab — Di.

В первом приближении эта поверхность раздела может быть принята за плоскость, уравнение которой дается в виде ab' + 2di' + + 2.3 hy' = 123.

З Труды ИГН, вып. 106

Здесь ab', di' и hy', пересчитанные на 100 вместе с анортитом, нормативные количества альбита, диопсида и гиперстена.

В базальтах, для которых сумма членов левой части уравнения меньше 123, первой кристаллической фазой является плагиоклаз. Если эта сумма больше 123, первым выделяется пироксен; если же ее значение близко к 123, плагиоклаз и пироксен выделяются одновременно.

На примере нескольких базальтовых стекол было показано, что этот способ характеристики порядка выделения фаз с бо́льшим или меньшим успехом применим и к стеклам, плавленным из природных базальтов.

Необходимо, конечно, иметь в виду, что даже плавленные из базальтов стекла, лишенные летучих компонентов, свойственных природным объектам, представляют собой все же очень сложную систему окислов, которая только с большим приближением может быть изображена точками упомянутого выше тетраэдра. На это указывают возникновение неравновесных форм при кристаллизации этих стекол (например, оливина в некоторых случаях) и выделение окислов железа не только в виде железосодержащих силикатов, главным образом пироксенов, но также и в виде магнетита.

В настоящей работе опыты по кристаллизации стекол, полученных плавлением базальтов, были проведены для нескольких оливиновых базальтов с целью проверки указанных выше соотношений, наблюдающихся при выделении твердых фаз, а также для выяснения возможных путей кристаллизации окислов железа в зависимости от величины отношения количеств Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO и возможного влияния этой величины на кристаллизацию других фаз.

В природных базальтах, как известно из сравнения с данными Боуэна и Шерера для системы FeO — SiO<sub>2</sub>, отношение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к FeO близко к равновесному для этой системы. Цри плавке стекол из естественных базальтов оно нарушается в ту или другую сторону в зависимости от атмосферы печи. В определенных условиях работы отношение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO может сохранять приблизительно постоянное значение, вследствие установления определенного парциального давления кислорода.

В наших опытах было желательно резко изменить отношение окислов железа для выяснения зависимости характера кристаллизации от величины этого отношения или постараться сохранить его приблизительно тем же, какое оно было в исходной породе, и, таким образом, приблизить процесс выделения твердых фаз к тому, который протекал в естественных условиях.

Для получения практически неизменного отношения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO плавки базальтовых стекол производились в восстановительной атмосфере криптольной печи, причем фарфоровый тигель с мелкораздробленной породой вставлялся до половины в угольный тигель. В таких условиях удавалось получить то же содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в готовом стекле, что и в исходной породе.

В тех случаях, когда материала было достаточно, производился анализ стекол на содержание окислов железа.

Опыты по кристаллизации базальтовых стекол проводились в платиновой печи в обычной атмосфере. Испытуемые образцы помещались в маленькие фарфоровые тигли. Слой стекла, в который проникал кислород воздуха, характеризовался более заметным развитием магнетита. Он оказался достаточно тонким; в отдельных случаях его толщина колебалась от 0.5 до 1—1.5 мм. Температура измерялась Pt/Pt Rh термопарой, помещенной в непосредственной близости к образцу и касавшейся его. Продолжительность выдержки в печи не превышала 1.5 часов, доходя в отдельных случаях до 20 минут.

Из отожженных образцов приготовлялись шлифы, которые рассматривались под микроскопом. Для каждой фазы определялась средняя по возможности из наибольшего числа — длина кристаллика, измерявшаяся в микронах с помощью окулярного микрометра. Л. с. к. определялась как отношение средней длины кристаллов ко времени экспозиций в печи, выраженному в минутах. Она, таким образом, выражалась в микронах в минуту (µ/мин).

В результате опытов получались температурные кривые л. с. к. для каждой кристаллической фазы. В пределах продолжительности опытов л. с. к. оставалась постоянной при постоянной температуре, на что указывала пропорциональность длины кристаллов времени выдержки при данных условиях. Надо заметить, что наблюдавшееся Престоном (Preston, 1940) уменьшение л. с. к. при продолжительных экспозициях (3-4 часа) не подтверждено Свифтом (Swift, 1947), работавшим со стеклами той же системы Na<sub>2</sub>O — CaO — SiO<sub>2</sub> и обнаружившим постоянство л. с. к. при длительных выдержках в печи.

К р и с т а л л и з а ц и я д и а б а з о в о г о с т е к л а 101. В одной из предыдущих работ (Лсонтьева, 1943) была сделана попытка определения л. с. к. твердых фаз при кристаллизации стекла, плавленного г з олонецкого диабаза. Стекло было сплавлено в окислительной атмосфере, вследствие чего расплав обогатился кислородом, мельчайшие пузырьки которого служили центрами кристаллизации магнетита. При последующем отжиге в печи они начинали быстро расти и в таком большом количестве, что отыскать среди них кристаллики других твердых фаз оказалось невозможным.

Этот диабаз был заново сплавлен в стекло, но в восстановительной атмосфере.

Результаты кристаллизации нового диабазового стекла резко отличаются от результатов кристаллизации прежнего стекла, полученного в окислительных условиях.

В первой серии опытов магнетит начинал выделяться в виде мелких идиоморфных зерен уже при 1310°. При кристаллизации же стекла, плавленного в восстановительной атмосфере, он появлялся только при 1140—1150° (первые измерения л. с. к. его относятся к 1130°). Зерна магнетита при этом располагались только в наружном слое образца, содержаешем растворенный воздух. Внутри образца никаких выделений магнетита обнаружено не было, приблизительно до 1070°, когда во всем объеме образца начинают образовываться черные пятна мелкой магнетитовой пыли. Образование доступных измерению зерен магнетита заканчивается около 1050°, в первой же серии опытов оно продолжалось почти до 950°.

Как и в предыдущей работе (Леонтьева, 1943) была замечена ассоциация магнетита с плагиоклазом и пироксеном. Зерна магнетита кажутся растущими на этих кристаллах, как если бы некоторые, возможно, почему-либо ненасыщенные атомы кислорода в кислородно-силикатной вязи плагиоклазов или пироксенов служили для них центрами кристаллизации.

На фиг. 1 кривые 1 и 2 представляют температурные кривые л. с. к. магнетита в диабазовом стекле в первой (окислительная атмосфера, кривая 1) и во второй (восстановительная атмосфера, кривая 2) сериях опытов. Как показывает рисунок, температурный интервал кривой л. с. к. магнетита во второй серии опытов значительно уже, чем в первой. Вся кривая сдвинута в сторону более низких температур с максимумом л. с. к. на 1090° вместо 1160°, как было ранее. По абсолютной величине л. с. к. магнетита во второй серии опытов значительно меньше, чем в первой.

3\*
Максимальная л. с. к. во второй серии опытов равна приблизительно одной трети максимальной л. с. к. в первой серии.

На фиг. 2 даны кривые л. с. к. для двух других фаз — плагиоклаза и пироксена, ранее не определявшихся. Кроме этих фаз, при температурах около 1150° внутри образца, вне наружной зоны, где выделялся магнетит, образовались зерна новой фазы — оливина, который отсутствует



Фиг. 1. Температурная зависимость л. с. к. магнетита в диабазовых стеклах 1 и 2



Фиг. 2. Температурная зависимость л. с. к. плагиоклаза и пироксена в диабазовом стекле 2

в исходной породе. Оливин был, очевидно, железо-магнезиальным и представлял собой еще один возможный в данных условиях путь кристаллизации окислов железа.

Кристаллизация плагиоклаза тоже отличалась особенностью, которая, как будет видно из дальнейшего, свойственна не только этому диабазу. Он развивался преимущественно тоже в наружном слое образца, обогащенном кислородом воздуха. Более глубокие внутренние части образца были заняты выделениями пироксена и в отдельных случаях оливина.

Как показывает фиг. 2, температуры начала выделения плагиоклаза и пироксена очень близки. Они отличаются всего на 20°, и обе довольно низки (1170 и 1150°).

Л. с. к. плагиоклаза и пироксена достигают максимума при 1100°, причем их значения почти равны друг другу (для пироксена 6.8 µ/мин, для плагиоклаза 5.9 µ/мин). Повидимому, кристаллизация этого стекла протекает с некоторым преимущественным развитием пироксена. Это совпадает с результатом пересчета химического анализа диабаза 101 и вычисления левой части уравнения Барта, числовое значение которой равно 128. Оно соответствует несколько более раннему выделению пироксена и несколько большей л. с. к. его.

Химический анализ диабаза 101 приведен в табл. 1. Анализ стекла не мог быть произведен, вследствие отсутствия достаточного количества исходной породы.

Большое содержание закиси железа привело в первой серии опытов к весьма интенсивному развитию магнетита. Оно же является, вероятно,

Химический состав диабаза 101 (в %)

SiO,	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K,O	н,о	Σ
51,63	1.98	12.96	4.01	11.97	0.92	4.56	8.54	2.75	1.34	0.20	100.86

причиной появления во второй серии опытов неравновесного оливина, большого числа зерен пироксена и при низких температурах (ниже 1050°) — магнетитовой пыли в виде мельчайших зерен, образующих часто сплошные черные пятна.

Кристаллизация базальтового стекла  $\frac{221-2}{31}$ . Образец этого базальта близок к базальту 221—3, опыты по кристаллизации которого описаны в одной из предыдущих работ (Леонтьева, 1943). В отличие от базальта 221—3, базальт 221—2 содержал небольшое число мелких вкрапленников оливина (до 0.7 мм).

Шлиф исходной породы характеризуется большим числом крупных зерен плагиоклаза (длиной до 1.2 мм).

Мелкий плагиоклаз, пироксен, неправильные скопления рудного минерала и черное стекло составляют основную массу породы.

Химический анализ этого базальта (аналитик Центр. хим. лаборатории ИГН П. Н. Ниссенбаум) приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав базальта 221-2 (в %)

Siò,	TiO,	Al <sub>s</sub> O <sub>s</sub>	Fe <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <b>,</b> 0	н,0	Σ
50.72	1.28	16.50	2.49	7.02	0.11	8.98	9.85	2.44	0.74	0.36	100.52

Анализ стекла, сплавленного из этого базальта в восстановительной атмосфере, на содержание  $Fe_2O_3$  и FeO дал следующие количества этих окислов: 1.58%  $Fe_2O_3$  и 7.62% FeO. Отношение  $Fe_2O_3$ : FeO в стекле равно 0.21, в исходной породе оно несколько больше, а именно 0.35.

Сплавленное стекло в шлифе и в тонкоизмельченном порошке имело слабый желтоватый оттенок. Показатель преломления его для громадного большинства зерен равнялся N = 1.5755 ± 0.0015. Около 2% зерен имело более низкий показатель преломления N = 1.5725 ± 0.0015.

Вычисление нормативного состава по химическому анализу и подстановка в уравнение Барта дают для этого базальта числовую характеристику состава 114. Эта величина позволяет предполагать, что первой твердой фазой при его кристаллизации должен быть плагиоклаз, что и наблюдалось при проведении опытов по кристаллизации этого стекла.

Особенностью его кристаллизации, по сравнению с более ранними результатами кристаллизации базальтовых стекол, является очень большая л. с. к. всех трех основных фаз — плагиоклаза, пироксена и оливина. Вследствие этого формы кристаллических выделений были очень неправильны, что затрудняло определение их размеров, особенно при низких температурах.

Плагиоклаз начинал выделяться около 1230°. Первое измерение скорости кристаллизации его относилось к 1205° и дало уже довольно большую величину ее. Сначала он выделяется в виде более или менее правильных удлиненных форм, но уже при 1150° появляются чрезвычайно неправильные формы роста, часто представляющие собой искривленные лучи, расходящиеся от основного стержня. Пироксен кристаллизуется при более низких температурах в виде метельчатых групп тонких кристаллов. С понижением температуры они становятся все более бурыми и образуют по краю образца каемки, напоминающие каемки, получавшиеся при кристаллизации стекол в системе альбит — анортит — диопсид.



Фиг. 3. Температурная зависимость л. с. к. твердых фаз в базальте 221-2

Эти образования отличаются от каемок диопсид-плагиоклаза присутствием в них отдельностей, отграниченных друг от друга тонкими прослойками магнетита, выжатого быстро растущими кристаллами пироксена.

Оливин при высоких температурах кристаллизуется в виде правильных призм; с понижением температуры в шлифах появляются более или менее правильные шестиугольные разрезы, которые имеют тенденцию образовывать вытяпутые по одному направлению цепочки, срастаясь острыми углами. Очень часто шестиугольники превращаются в почти овальные формы со сглаженными углами, кроме острых углов на прогивоположных концах. При дальнейшем понижении температуры вместо шестиугольных звеньев в цепочках появляются скелетные формы.

Основываясь на определении л. с. к., как скорости, с которой распространяется кристаллическое состояние в определенном направлении, измерения л. с. к. оливина производились по длине цепочки, а не отдельных звеньев ее. Это приводит к сильно повышенным значениям л. с. к. для

оливина, которая в максимуме доходит до 10 µ/мин. Такая большая скорость роста оливина получается только в этом случае, хотя образование цепочек наблюдалось и при кристаллизации других базальтовых стекол. Надо заметить, что скорость роста вдоль цепочки неравномерна, так как она, несомненно, больше в острых углах ее звеньев, к которым приток питающего кристалл материала идет интенсивнее, чем к более сглаженным участкам шестиугольного разреза.

Температурные кривые л. с. к. для всех трех фаз в этом базальте представлены на фиг. З. Наибольшую скорость кристаллизации имеет плагиоклаз. Это позволяет его считать фазой, ведущей кристаллизацию, с наиболее ранним выделением ее и соответственно наибольшей концентрацией и в расплаве. Кристаллизация других фаз подчинена кристаллизации плагиоклаза в том смысле, что они развиваются постольку, поскольку им позволяет это сделать быстрый рост и бо́льшее (относительно) число центров плагиоклаза.

Окислы железа кристаллизовались в этом базальте главным образом в виде пироксенов (при низких температурах бурых) и оливина. Магнетит выделялся так редко, что измерения размеров его идиоморфных зерен можно было произвести только для трех температур: 1205, 1170 и 1120°. В остальных опытах он или вовсе не выделялся или выделялся в виде мелкой, недоступной измерению пыли. Тонкие прослойки такой пыли, как было сказано, наблюдались между метельчатыми отдельностями каемки из бурых пироксенов. Наибольшая измеренная скорость роста идиоморфных зерен магнетита 0.13 µ/мин при 1120°. Как и при кристаллизации диабазового стекла, идиоморфный магнетит образовывался в наружных слоях образцов.

Кристаллизация базальта 34. Этот образец тоже представлял собой оливиновый базальт.

Порода содержит крупные (до 3 мм) вкрапленники зеленоватого пироксена и более мелкие (до 1—1.5 мм) вкрапленники оливина. Плагиоклаз развит довольно сильно, особенно по числу зерен.

Пироксен в виде более мелких зерен, чем его вкрапленники, плагиоклаз и скопления рудного минерала погружены в черное непрозрачное стекло. В отдельных участках шлифа имеются идиоморфные зерна магнетита.

Химический анализ этого базальта приведен в табл. 3) (аналитик ИГН В. А. Молева).

Таблица З

SiO,	TiO,	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>1</sub> O	K.0	H.0-	н,0+	Ĕ
53.72	0.82	<b>1</b> 4.94	2.45	6.58	<b>0</b> .06	8.64	9.28	2.62	0.84	-0.08	0.40	100.43

Химичесьий состав базальта 84 (в %)

Стекло, сплавленное из этого базальта в восстановительной атмосфере, содержало по анализу те же количества  $Fe_3O_3$  (2.43%) и FeO (6.59%), что и исходная порода. В этом случае отношение количеств окислов железа  $Fe_3O_3$ : FeO = 0.37 не изменилось после плавки стекла.

Показатель преломления стекла, полученного из базальта 34, был равен N = 1.5715 ± 0.0025. Стекло было практически однородно.

Вычисления дают для этого базальта сумму членов левой части уравнения, равную 124. Этот результат позволяет предполагать, что при кристаллизации стекла плагиоклаз и пироксен будут выделяться одновременно.

Как показали опыты, кристаллизация стекла, плавленного из этого базальта, начинается при довольно высокой температуре (около 1250°) одновременным выделением всех кристаллических фаз. Магнетит редок и образуется в верхней части расплава, граничащей с воздухом. Результаты измерения л. с. к. магнетита приведены в табл. 4.

Таблица 4

t (°C)	1235	1170	1150	1125	1100
л.с.к. (µ/мин)	0.06	0.08	0.13	0.12	0.07

Магнетит

На фиг. 4 даны температурные кривые л. с. к. для плагиоклаза, пироксена и оливина в этом базальте. Кривые для плагиоклаза и пироксена имеют максимум при одной и той же температуре (1170°). Пироксен кристаллизуется с несколько большей скоростью, чем плагиоклаз. Для оливина максимальная скорость кристаллизации равна 3.3 µ/мин при 1150°. Так же как и в предыдущем базальте, он образует цепочки из шестиугольных табличек, вследствие чего л. с. к. определялась по длине цепочек.

Кристаллизация кавказского базальта. Этот базальт представлял собой тоже оливиновый базальт, но зерна оливина не



Фиг. 4. Температурная зависимость л. с. к. твердых фаз в базальте 34

были представлены в нем в виде отдельных вкрапленников, а были распределены равномерно между зернами других минералов. Размеры их невелики, они не превышают 0.3—0.5 мм. Порода характеризуется исключительно сильным развитием плагиоклаза.

Пироксен представлен двумя разностями. Более крупные зерна его — моноклинны, более мелкие — ромбические.

Рудный минерал образует скопления магнетитовой пыли.

Химический анализ породы (аналитик В. А. Молева) приведен в табл. 5.

Стекла из этого базальта сплавлялись сразу в большом количестве (около килограмма), причем один раз в окислительной атмосфере, другой раз в сильно восстановительной атмосфере.<sup>1</sup>

Первая плавка в окислительной атмосфере дала очень неоднородное стекло, вследствие чего тот же сплав был переплавлен в тех же условиях

еще раз. В результате получилось стекло с резко ( $\sim$ 70%) пониженным содержанием окиси железа. Показатель преломления его N = 1.577  $\pm$  0.003 для основной массы и около N = 1.547 для 1% зерен.

Таблица 5

SiO,	TiO,	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe,0,	FeO	MnO	MgO	CaO	Na,O	K,0	H10-	H:0+	Σ
51.40	1.70	17.76	2.44	7.29	0.08	5.44	8.24	4.18	1.24	0.30	0.04	100.11

Химический состав алгетского базальта (в %)

Плавка того же базальта в восстановительной атмосфере замурованной криптольной печи дала стекло с сильно повышенным содержанием FeO. По анализу это стекло содержало 8.82% FeO и 0.82% Fe<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Показатель преломления основной массы зерен этого стекла был N = 1.570  $\pm$  0.002, попадалось около 1% зерен с N = 1.572  $\pm$  0.002.

Приведенные два стекла, с разным содержанием закиси железа, представляли собой удобные объекты для наблюдения влияния количества его на карактер кристаллизации базальтовых стекол.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Обе плавки были проведены Л. В. Зверевым в Институте минерального сырья, за что автор выражает ему благодарность.

В дальнейшем стекло, плавленное из этого базальта в окислительной атмосфере, названо стеклом 1, в восстановительной — стеклом 2. Пересчет химического анализа на нормативный состав и подстановка числовых значений в приведенное выше уравнение дают для этого базальта числовую характеристику 83. Эта величина соответствует интенсивному развитию плагиоклаза в породе и позволяет предполагать, что при кристаллизации стекол, плавленных из него, первой твердой фазой будет плагиоклаз.

Кристаллизация стекла 1. Кристаллизация стекла 1 носила тот же характер, что и кристаллизация диабазового стекла, плавленного в окислительной атмосфере. Первой кристаллической фазой являлся магнетит, но, как было показано ранее, его выделения в этом случае появляются вследствие обогащения стекла кислородом воздуха и избыточного содержания окиси железа и для стекла не характерны.

Магнетит начинает выделяться уже при 1250° в виде многочисленных мелких идиоморфных зерен во всем объеме образца. При низких температурах (ниже 1100°) во многих участках образца появляются сплошные черные пятна магнетитовой пыли. Измерения л. с. к. магнетита можно было произвести в широком интервале







Фиг. 6. Температурная зависимость л. с. к. плагиоклаза в кавказских базальтовых стеклах 1 и 2

температуры — от 1250 до 1050°. Кривая температурной зависимости л. с. к. магнетита изображена на фиг. 5 (кривая 1).

Плагиоклаз выделялся при 1210°, пироксен — при 1130°. Температурный интервал, в котором могли быть произведены измерения л. с. к., для пироксена уже, чем для плагиоклаза. По величине л. с. к. пироксена в области максимума примерно в два раза меньше л. с. к. плагиоклаза.

Кривые л. с. к. в этом стекле приведены на фиг. 6 для плагиок (аза (кривая 1) и на фиг. 7 для пироксена (кривая 1). Более позднее выделение пироксена и значительно меньшая л. с. к. его находятся в соответствии с числовой характеристикой этого базальта, равной 83, и с большим количеством хорошо развитых зерен плагиоклаза в исходной породе.

Оливин можно было заметить в виде вытянутых призм при 1180°. Максимальная скорость кристаллизации его получается при 1145°. Она равна всего 1.1 µ/мин.

Кривая 1 на фиг. 8 дает температурную зависимость л. с. к. оливина в этом стекле. Кристаллизация окислов железа в этом стекле идет главным образом путем выделения магнетита. Оливин и пироксен, которые также могли бы фиксировать окислы железа в твердом состоянии, развиты слабо.

По литературным данным, для кристаллизации стекол, плавленных в окислительной атмосфере (по данным, сообщенным Г. А. Рашиным), можно ожидать, что при длительном отжиге структурные отношения фаз определяются сеткой скелетных кристаллов магнетита.



Фиг. 7. Температурная зависимость л. с. к. пироксена в кавказских базальтовых стеклах 1 и 2



Фиг. 8. Температурная зависимость л. с. к. оливина в кавказских базальтовых стеклах 1 и 2

К ристаллизация этого стекла дала более интересные результаты. Как указывалось, содержание FeO в нем возросло более чем на 20%, по сравнению с содержанием его в исходной породе, вследствие того, что оно было сплавлено в сильно восстановительной атмосфере. Вычисления по применяемой нами формуле дают для него числовую характеристику 107, которая показывает, что первой фазой все-таки должен быть плагиоклаз. При отжиге этого стекла в обычной атмосфере магнетит кристаллизовался на границе с воздухом и в одном-двух опытах на дне тигля. В последнем случае могло быть, что со дна тигля выделялся в расплав растворенный в нем воздух. Внутри образца магнетит отсутствовал. В тех случаях, когда рядом с магнетитом кристаллизовался плагиоклаз или пироксен, очень часто можно было наблюдать ассоциацию его с этими кристаллами.

Кристаллиты плагиоклаза сосредоточивались также главным образом вблизи наружной границы образца и на периферии пузырей воздуха, в тех местах, где можно предполагать повышенное содержание растворенного воздуха и, следовательно, кислорода. Такое же поведение плагиоклаз обнаруживал при кристаллизации диабазового стекла 101.

Пироксен образует идиоморфные зерна при более высоких температурах, примерно до 1100—1120°, во всем объеме образда. Кроме того, в ассоциации с плагиоклазом, главным образом в наружных слоях, уже при 1150° появляются поликристаллические метельчатые образования, возможно, другой разности пироксенов, свойственных данному стеклу.

Оливин сильно развит как по размерам отдельных кристаллитов, так и по их числу. Во многих образцах при температурах 1150—1120°, кроме более крупных отдельных зерен оливина, наблюдалось множество мелких призматических зерен его, располагавшихся вдоль некоторой кривой линии, как это часто наблюдается для зерен магнетита в стеклах, сплавленных в окислительной атмосфере. Призмочки оливина при этом обнаруживают тенденцию вытягиваться по нормалям к кривой. В других случаях мелкие призмы оливина образовывали «заросли» его в стекле, напоминавшие скопления зерен магнетита. Общий вид этих выделений мелкого призматического оливина приводит к предположению, что при кристаллизации стекол с сильно повышенным содержанием закиси железа роль магнетита, как возможного пути кристаллизации этого окисла, переходит к оливину. Это подтверждается результатами кристаллизации диабазового стекла 101, в котором при повышенном содержании FeO появлялся несвойственный исходной породе оливин.

В последовательности выделения фаз в стекле 2 тоже наблюдается существенное изменение: оливин выделяется одновременно с плагиоклазом. Первые измерения л. с. к. этих обеих фаз относятся к 1190°. При этой же температуре на наружной поверхности образца кристаллизуется и идиоморфный мелкий магнетит.

Кривые температурной зависимости л. с. к. твердых фаз для стекла 2 приведены на тех же фиг. 5, 6, 7 и 8 и отмечены индексом 2. Все они сдвинуты в сторону более низких температур, и температурный интервал кристаллизации всех их, кроме кривой оливина, сужен по сравнению со стеклом 1.

Л. с. к. плагиоклаза и пироксена в стекле 2 очень близки по абсолютной величине к величинам л. с. к. их в стекле 1, особенно в области максимумов. Для оливина, напротив, л. с. к. в стекле 2 возросла более чем в два раза и температурный интервал кристаллизации стал шире.

Сравнение результатов для стекол, плавленных в окислительной и восстановительной атмосфере. Результаты измерений л. с. к. твердых фаз, выделяющихся при отжиге стекол, плавленных из базальтов, показывают, что кристаллизация окислов железа в виде магнетита, очень интенсивная в стеклах, плавленных в окислительных условиях, чрезвычайно слабо развита в стеклах, плавленных в восстановительной атмосфере. В последнем случае кристаллизация этих окислов протекает, очевидно, только при достаточном количестве растворенного в стекле кислорода.

Абсолютная величина л. с. к. магнетита для описанных базальтовых стекол не превышала 0.13 µ/мин и практически не зависела от состава базальтового стекла. Условия получения стекла сильно влияют на ширину интервала кристаллизации магнетита, что видно, например, из сравнения кривых 1 и 2 на фиг. 5.

Ассоциация магнетита с плагиоклазом и пироксеном, наблюдавшаяся на кристаллах пироксена и внутри образца, объясняется тем, что ненасыщенные атомы кислорода или дефектные места в кремне-кислородном скелете этих кристаллов, служат центрами кристаллизации окислов железа.

Вместо магнетита в стеклах, плавленных в восстановительной атмосфере, кристаллизация окислов железа осуществляется путем выделения пироксенов и оливинов, а при низких температурах — бурых пироксенов. Особенно резкое увеличение числа центров оливина и скорости его роста наблюдалось в кавказском базальтовом стекле, сплавленном в условиях сильно восстановительной атмосферы, резко изменивших отношение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO в сторону увеличения FeO. Отсюда следует вывод, что крупные вкрапленники оливина и пироксена (например, в базальте 34) образуются и растут в условиях восстановительной атмосферы при содержании FeO в расплаве значительно большем того, которое получается в излившейся закристаллизованной породе, т. е. возможно в условиях интрателлурических.

Особенностью кристаллизации плагиоклазов в описанных здесь стеклах является то, что в диабазовом стекле и в кавказском стекле 2 плагиоклаз предпочтительно выделялся в наружных слоях образцов, около пузырей, в тех местах, в которых можно предполагать большую концентрацию растворенного кислорода. В базальтовых же стеклах 34 и 221-2 плагиоклаз выделялся по всему объему образца. Такое расположение зерен плагиоклаза в этих базальтовых стеклах не было случайным По всем внешним признакам<sup>2</sup> — цветности, рельефу, светопреломлениы относительно стекла — плагиоклазы в двух первых стеклах (кавказское 2 и диабазовое) и плагиоклазы в стеклах 34 и 221-2 резко отличались друг от друга. Они принадлежали, повидимому, к разным концам плагиоклазового ряда, причем плагиоклазы в кавказском и диабазовом стеклах имели более низкие номера. Некоторое подтверждение этому можно видеть в том, что сумма щелочей (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) в базальтах 34 и 221—2 ниже, чем в диабазовом и кавказском стеклах, и ниже, следовательно, должно быть в них содержание альбитовой молекулы.

Общей особенностью кристаллизации базальтовых стекол, плавленных в восстановительной атмосфере, является, далее, смещение начала кристаллизации в сторону более низких температур и сужение температурного интервала кристаллизации.

Автор наблюдал эти эффекты при кристаллизации стекол в системе диопсид — альбит при уменьшении концентрации диопсида в стекле. Они представляют собой как непосредственный результат уменьшения концентрации, так и результат увеличения вязкости стекла с уменьшенным содержанием диопсида.

Происходит ли в наших случаях изменение вязкости базальтовых стекол, сплавленных при разных парциальных давлениях кислорода в атмосфере печи, трудно сказать с уверенностью, так как прямых опытов такого рода нет. Со стеклами, содержавшими Na<sub>3</sub>O, CaO и SiO<sub>2</sub>, Груфф и Баджер (Gruff a. Badger, 1946) пробовали определить зависимость вязкости от содержания в атмосфере паров воды и CO<sub>2</sub>, но пришли к выводу, что в пределах ошибок опытов вязкость стекол не зависела от состава атмосферы.

Необходимо отметить, что величина л. с. к. фаз, не содержащих окислов железа, как видно из соответствующих рисунков, очень мало изменяется в зависимости от атмосферных условий, при которых сплавлено стекло. Предполагая, что величина л. с. к. определенной фазы в разных базальтовых стеклах определяется в первую очередь концентрацией этой фазы, можно считать, что эффект повышения вязкости, если он и есть, сказывается главным образом на понижении температуры начала кристаллизации.

Энергия активации л. с. к. твердых фаз. Температурная зависимость л. с. к. графически изображается кривой с максимумом. До сих пор не удалось найти удовлетворительного аналитического выражения для этих кривых, которое давало бы хорошее совпадение вычисленных и экспериментальных величин. Все эти уравнения, кроме того, лучше совпадают с опытными данными в области температур ниже температуры максимальной л. с. к. В этой температурной области, однако, с достаточно хорошим приближением удовлетворяется в большинстве случаев формула простой экспоненциальной зависимости л. с. к. от температуры:  $V = A \cdot e^{-W/RT}$ , где V - л. с. к., R и T - газовая постоянная и абсолютная температура, A и W - постоянные для данной фазы.

Величина W есть энергия активации процесса перехода частицы,

<sup>&</sup>lt;sup>в</sup> Определение показателей преломления кристаллитов сильно затруднено, так как они очень тонки и плохо отделяются от стекла.

участвующей в постройке кристалла, из жидкости на грань уже выделившейся твердой фазы. Она выражается в калориях (больших или малых) на моль вещества. Для определения этой величины строят графики зависимости логарифма л. с. к. от обратной величины абсолютной температуры ( $T^{-1}$ ) и вычисляют ее по наклону соответствующей прямой.

Результаты вычислений этой величины для всех испытанных базальтовых стекол приведены в табл. 6 для четырех кристаллических фаз.

Таблица 6

М базальта	Плагио- клаз	Пироксен	Магнетит	Оливин	
1	14.8	6.8	4.3	7.8	
221-3	13.5		4.5		
17	9.0	4.8	3.0	11.5	
34	8.0	4.1	4.6	7.0	
<b>221</b> -2	6.7	5.2	-	5.7	
Кавказский 1	6.8	5.2	4.8	17.6	
Кавказский 2	7.3	4.6	4.6	3.7	

Энергия активации в <u>м. вал</u> × 10-4

Эта таблица показывает, что энергия активации для пироксена остается почти постоянной и практически не зависит ни от состава базальта, ни от условий, в которых сплавлено из него стекло. Во всех случаях, кроме базальта № 1, можно ее принять равной 5.104 М. Кал моль . Эта величина значительно меньше энергии активации вязкого течения, которая для базальтов в этой области температур имеет порядок 10—15.104 М. Кал моль .

Соответственно этому л. с. к. пироксена, вычисленная в зависимости от вязкости (базальт № 1), всегда выражается двучленным уравнением, т. е. растет быстрее, чем следовало бы по простой обратной зависимости от вязкости.

Это позволяет думать, что постройка основного элемента структуры пироксена — цепочек кремнекислородных тетраэдров требует меньшей затраты работы, так как она связана с меньшей перегруппировкой и перемещением атомов в стекле.

Во всяком силикатном стекле в расположении атомов кремния и кислорода сохраняется тот же ближний порядок, что в кристаллическом силикате — тетраэдрические группы атомов кислорода около атома Si. Для образования зародыша пироксена и его дальнейшего роста необходимо, может быть, только повернуть уже готовые SiO<sub>4</sub>-тетраэдры, не разрывая связей между кремнием и кислородом и не перемещая значительно атомы друг относительно друга. То же значение энергии активации 5 10<sup>4</sup> <sup>М.Кал</sup> было получено для кристаллизации диопсида из расплавов альбит — диопсид.

Для плагиоклазов данные табл. 6 показывают, что их энергия активации всегда больше энергии активации пироксенов. Для базальтов № 1 и 221—3 в предыдущей работе (Леонтьева, 1947) было найдено, что л. с. к. плагиоклаза выражается величиной обратно пропорциональной вязкости. Вычисления энергии активации л. с. к. плагиоклазов для этих базальтов дают, как показывает табл. 6, значения ее, близкие к энергии активации вязкого течения. Для других базальтов получаются более низкие значения энергии активации плагиоклазов, но всегда почти в два раза большие. чем для пироксена. Напомним, что кремнекислородная цепочка плагиоклазов устроена гораздо сложнее, чем цепочка пироксена, и состоит из звеньев, которые, в свою очередь, составлены из четырех тетраэдров SiO<sub>4</sub>. Постройка такого кремнекислородного каркаса требует нарушения большого числа связей между атомами в стекле и более сложных их перемещений, чем в случае пироксена.

Для магнетита величина энергии активации л. с. к. сохраняет также почти постоянное значение.

Наиболее расходящиеся и неопределенные результаты получены для энергии активации л. с. к. оливина. Некоторое значение могут иметь результаты кавказских стекол 1 и 2, так как оливин в стекле 2 рос гораздо быстрее и образовывал большее число центров, чем в стекле 1.

### выводы

В базальтовых стеклах последовательность выделения плагиоклазов и пироксенов в удовлетворительном согласии с опытом может быть определена по химическому и нормативному составу породы. Кристаллизация же окислов железа в виде магнетита и оливина зависит от величины отношения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO, т. е. условий атмосферы печи, в которых производится плавка стекла. Кристаллизация магнетита играет большую роль в общем ходе процесса выделения твердых фаз и (как фактор, определяющий структуру) только при условии достаточно высокого парциального давления кислорода. В условиях сильно восстановительной атмосферы и повышенного вследствие этого содержания FeO в стекле, окислы железа могут кристаллизоваться исключительно в виде пироксенов и оливинов. Поэтому можно предполагать, что состав базальтовой магмы в интрателлурических условиях отличался от состава закристаллизованной на поверхности породы высоким содержанием FeO, вследствие чего в ней образовались крупные вкрапленники оливина и пироксена.

В стеклах, плавленных в восстановительной атмосфере, начало кристаллизации сдвигается в сторону более низких температур, но величина л. с. к. заметно не изменяется в области максимума для всех твердых фаз. кроме оливина, даже при сильно измененном отношении Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : FeO.

Вычисления энергии активации по экспоненциальной зависимости л. с. к. от температуры показывают, что эта величина связана со структурным типом кристаллической фазы.

## ЛИТЕРАТУРА

- Леонтьева А.А.Зависимость линейной скорости кристаллизации для стекол из
- исо в тьева А. А. Зависимость линенной скорости кристаллизации для стекол из системы Na<sub>2</sub>O SiO<sub>2</sub>. Журн. физ. хим., 1941, 15, 134. Лео и тьева А. А. Кристаллизация расплавов некоторых горных пород в связи с их вязкостью. Зап. Мин. общ., 1943, 72, 62. Лео и тьева А. А. Кристаллизация двух оливиновых базальтов. Зап. Мин. общ., 1947, 76, 202.
- Campbell A. N. a. Pritchard E. J. The Equilibrium Diagrams and the Crystallization Velocities of the System Picric Acid - 2.4 Dinitrophenole. Canad.
- Journ. Res., 1947, 25, 183. Gruff W. A. a. Badger A. E. Viscosity of Glass as affected by dissolved Gases. Phys. Rev., 1946, 70, 220. Preston E. A note of the Determination of the Devitrification Temperature of Glass
- ses. Journ. Soc. Glass Techn., 1940, 24, 101. Swift H. R. Some Experiments of Crystals Growth and Solution in Glasses. Journ.
- Amer. Ceram. Soc., 1947, 30, 145.

## АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 106. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 30), 1949

Гл. редактор академик Д. С. Белянкин

Отв. редактор В. В. Лапин

### в. п. петров

# ВОЛЫНСКИЕ ГАББРО-ЛАБРАДОРИТЫ И ПРОБЛЕМА КАОЛИНИЗАЦИИ ПЛАГИОКЛАЗОВ

Образование каолинита из калиевых полевых шпатов в настоящее время не вызывает сомнения. Иначе обстоит дело с плагиоклазами: точная минералогия глин, образованных при выветривании плагиоклазов, в особенности основных, в большинстве случаев не ясна. Известный знаток глин П. А. Земятченский в своей сводной работе (1935) подчеркивает эту неясность. В еще более поздней сводке И. И. Гинзбург (1946, 1947), разбирая «кору выветривания» на южноуральских габбро и габбро-диабазах, указывает на образование здесь «минералов типа каолинита или галлуазита» без точного его определения. Нами (1948) при изучении уральских каолинов встречены были галлуазитовые каолины, образованные за счет альбитов центральных частей изумрудных жил в районе Изумрудных копей. С другой стороны, нацело каолинитовый состав имели каолины, образованные за счет гранитов и гранито-гнейсов (Кыштым, Еленинка и т. д.). Так как в этих породах кислые плагиоклазы в их полевошпатовой части играли не меньшую роль, чем калиевые полевые шпаты, то очевидно, что в этом случае также и первые дали начало каолиниту. Таким образом, остается неясным — в каких случаях идет образование каолинита за счет плагиоклаза и что является здесь причиной: характер плагиоклаза или общий состав растворов, действующих на породу?

Для ответа на поставленный вопрос, очевидно, необходимо изучить каолинообразование за счет пород, нацело или почти нацело состоящих из основного плагиоклаза, где влияние посторонних минералов будет исключено. Наиболее удачным местом для такого исследования являются районы развития украинских габбро и лабрадоритов.

Существование каолинов, образованных за счет габбро, впервые было отмечено еще Я. В. Самойловым в 1902 г. в районе гор. Корсунь-Шевченковского, а впоследствии (1912) здесь же и на Волыни габбровые каолины были подробно изучены И. И. Гинзбургом (1926). Им было установлено, что каолины в обеих точках являются частью древней «коры выветривания», пользующейся широким распространением на Украине вообще, и что имеются здесь только корни общей толщи выветривания. Что касается минералогического состава продуктов выветривания габбровых каолинов, то для обоих исследователей он был неясен, что ими специально оговорено. Летом 1947 г. нам удалось посетить район волынских габбро-лабрадоритов и собрать там некоторое количество материалов.

Хотя габбро-лабрадоритовый массив Волыни и был объектом многочисленных описаний, тем не менее общего единого представления ни о генезисе массива в целом, ни о взаимоотношениях слагающих его пород нет. Из более новых исследователей П. И. Лебедев (1934, стр. 220-223) предполагал широкое развитие здесь процессов дифференциации как магматической, так и кристаллизационной, приводящих единую магму к разделению на генетически связанные породы ряда: граниты — анортозиты — габбро и габбронориты. А. А. Полканов (1938, 1947) же считает плутон габбро-анортозитов автономным и прорванным гранитом, в котором он сохраняется в виде останца. Рассматривая прототектонику габбролабрадоритов, Полканов делает предположение, что в останце этом, некогда представлявшем единую интрузию, можно различать краевые («краевой комплекс габбро-норитов») и центральные части («центральный комплекс габбро-лабрадоритов»), связанные взаимными переходами. Более молодые граниты прорывают эту интрузию так, что краевой комплекс сохраняется только местами и в главной своей части уничтожен. Разнообразие пород массива объясняется Полкановым довольно сложными соотношениями между обоими, краевым и центральным, комплексами: образуются здесь шлиры и взаимные интрузии.

К сожалению, в этих работах уделяется весьма мало внимания фактическому описанию встречающихся в массиве пород, хотя разнообразие их велико, и нам представляется, что структуры пород, количественные в них соотношения минералов и распределение этих пород в пространстве может дать некоторое представление и о генезисе массива в целом. Для характеристики местных пород приходится пользоваться данными В. Тарасенко (1896), П. Н. Чирвинского (1925) и отчасти И. К. Морозевича (1893), дополняя их исследованием собранных нами более или менее случайных образцов. Следует только отметить, что наличие в породах большего количества реакционных и реликтовых структур, ситовидных участков темных минералов, неравновесных пород (например, содержащих одновременно квард и оливин), при общей пестроте состава, указывает на значительную роль гибридизма и контактных процессов в формировании массива. Даже в центральных его частях мы не встречаем однородных пород.

Разнообразие горных пород, слагающих массив, весьма велико. Со времени В. Тарасенко указываются здесь оливиновое габбро, оливиновый норит, форелленштейн, габбро, габбро-лабрадорит, лабрадорит, различные сиениты и другие более редкие породы, с каждой из которых связано большое количество жильных и структурных разностей. Крупнокристаллические, а местами и гигантокристаллические породы перемежаются с мелкозернистыми и порфировидными разностями. Тем не менее все это разнообразие скорее только количественное, чем качественное, и какую бы из поименованных выше пород ни рассматривать, везде в ней встречаются одни и те же минералы, и только количественные их соотношения несколько различны.

В породах массива всегда преобладает плагиоклаз, затем весьма обилен пироксен, гиперстен или диаллаг; постоянно присутствуют титаномагнетит, калиевый полевой шпат, кварц, биотит и оливин. Положение каждого из этих минералов в породе также всегда строго определенное. Зерна оливина никогда не имеют кристаллических огранений, имеют округлые формы и, повидимому, значительно резорбированы. Отношения с пироксеном реакционные, и оливин замещается пироксеном. По трещинкам и периферии оливинового зерна развивается яркозеленый железистый серпентин; сам оливин, повидимому, также достаточно железист. Вычисления В. Тарасенко для оливина из форелленштейна Гацковской Рудни дали соотношение фаялита к форстериту равное 1 : 1, чему соответствуют и наши определения в образцах, взятых по течению р. Ирши, где измерения неизменно давали положительный угол оптических осей с величиной 2 V =  $+73 - 78^\circ$ , что по диаграмме Винчела соответствует гиалосидериту с 40-50% фаялита.

Гиперстен, образующийся по оливину, столь же богат железом; угол его оптических осей около 80°, что соответствует примерно 20—30% ферросилитовой частицы. Для гиперстена из Турчинки известен химический анализ, произведенный И. Морозевичем; пересчет его данных дает в составе гиперстена примерно поровну энстатитовую и ферросилитовую частицы, но анализ явно дефектен, в нем очень мало кремнекислоты.

В отношении диаллага, обладающего прекрасной отдельностью, имеются непосредственные более или менее достоверные химические данные В. Тарасенко. Им же с достаточной подробностью выяснены и оптические свойства минерала. Дополнительные наши определения констант (2 V =  $+40 - 43^{\circ}$ , cNg =  $35-39^{\circ}$ ) свидетельствуют и о его значительной железистости.

Пересчет химического анализа В. Тарасенко дает следующие проценты основных пироксеновых компонентов:  $MgSiO_3$  (En) 41.3,  $CaSiO_3$  (Wo) 27.5,  $FeSiO_3$  (Fs) 26.4,  $CaFe_2SiO_6$  1.2,  $CaAl_2SiO_6$  3.6.

Биотит бурый, также сильно железистый, судя по его — 2 V = 3—5° и густому бурому цвету.

Состав плагиоклаза весьма постоянен: определения угла погасания в разрезах 上 РМ неизменно давали, как во вкрапленниках, так и в мелких кристаллах, как в габбро, так и в лабрадоритах, 25—30°, что соответствует основному андезину или кислому лабрадору, вопреки указаниям Чирвинского на плагиоклаз от Ab<sub>1</sub>An<sub>0.5</sub> до Ab<sub>1</sub>An<sub>2</sub>. Нашим определениям соответствуют и многочисленные цитируемые у П. И. Лебедева химические анализы плагиоклаза, выделенного из этих пород. Цифры очень постоянны и дают плагиоклаз № 50-52, причем характерно полное отсутствие зональности. Кристаллы плагиоклаза переполнены антипертитовыми вростками калиевого полевого шпата, в большинстве случаев очень мелкими — мельче 0.01 мм. Редко встречаются более крупные зерна: в одном таком крупном зерне удалось замерить почти санидиновый угол оптических осей (-2 V = 47° і). По светопреломлению констатирован его калиевый состав (Np =  $1.520 \pm 0.003$ , Ng =  $1.527 \pm$ ± 0.003). Самостоятельный калиевый полевой шпат в большинстве случаев образует небольшие зерна в интерстициях между другими минералами. Часто они переполнены мельчайшими иголочками плагиоклаза, что отмечал еще Тарасенко. Угол оптических осей самостоятельного плагиоклаза: — 2 V = 60—68°. Характерны взаимоотношения плагиоклаза и калиевого полевого шпата: последний явно резорбирует и замещает плагиоклаз, встречаясь часто в промежутках между его кристаллами вместе с зернами кварца.

Количественно-минералогические составы пород наиболее подробно были подсчитаны П. Н. Чирвинским. Из его таблицы, содержащей 21 подсчет, в табл. 1 выписаны только наиболее типичные и средние данные.

С нашей точки зрения подсчеты П. Н. Чирвинского достаточно хорошо передают облик местных горных пород; пожалуй, несколько только занижена здесь роль калиевого полевого шпата, присутствующего, по крайней мере, в виде пертитовых вростков буквально во всех породах, и квар-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Малый угол оптических осей местного пертитового калиевого полевого шпата подчеркивался еще И. К. Морозевичем. Им определено его 2E = - 88°, что соответствует - 2V = 52°.

1	4	6	8	13	17	21	Сред- нее из 21
57.66	63.37	64.53	70.77	84.47	88.96	98.49	76.83
-	-	_		2.41	_	_	0.24
17.40	23.69	24.50	16.68	2.31	1.95	1.23	14.00
	_	-			1 —		0.59
14.08	6.08	9.03	8.85	4.53	8.84	0.05	4.38
0.90	0.16	0.40	1.42	0.85	0.11		0.62
_				-	I _	-	0.10
8.96	4.80	1.03	1.51	4.34	0.07	0.23	2.63
1.00	1.05	0.14	0.48	0.47		-	0.48
	0.25	0.37	0.29	0.62	0.07	-	0.13
	1 57.66 17.40 14.08 0.90 - 8.96 1.00	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

Количественно-минералогический состав (в %) тиличных пород Волынского габбрового комплекса (По П. Н. Чипвинскому)

Примечание. 1) Оливиновое габбро между Рыжанами и Валянщиной.

 Оливиновый габбро-норит из Володарск-Волынского (б. село Горошки), под костелом.

6) Оливиновый габбро-норит из Головино.

8) Оливиновый габбро-норит из Торчин, Радомский у.

13) Оливиновое габбро из Паромовки.

17) Форелленштейн из Киселевки.

21) Лабрадорит близ Турчинки, недалеко от ручья Радча.

ца, также весьма частого минерала. По относительной же распространенности наиболее часты породы типа образца 13. Все приведенные подсчеты, как специально подчеркивается Чирвинским, относятся к шлифам и отвечают скорее «мелкозернистой основной массе породы», тогда как довольно обильные порфировые вкрапленники лабрадора не учитывались. Для гор. Володарск-Волынского (в районе взятия обр. 4) подсчитано было, непосредственно в обнажении, что такие вкрапленники занимают 26.44% по объему, так что общее количество плагиоклаза в породе составляет 73.06% (подсчет П. Н. Чирвинского).<sup>2</sup>

Каолинизации подвергаются все породы массива. Каолинизированные породы залегают в виде останцев и пятен на поверхности свежих габбро. В настоящее время эти каолинизированные породы не образуют сплошного покрова, но, несомненно, являются остатками такового, в значительной степени размытого.

Всего осмотрено нами три выхода таких пород.

В первом выходе вскрыты каолинизированные габбро-лабрадориты. Структура породы полностью сохранилась; пироксены выделяются своим зеленым цветом; совершенно свежи кристаллы и крупнокристаллические участки титано-магнетита. Плагиоклазы замещены белой «каолиновой» массой (обр. № 40).

Второй выход, расположенный неподалеку, обнажает более меланократовые и мелкозернистые габбро, в верхних частях переходящие в слабокаолинизированные зеленые породы (обр. № 41). Облик пироксена и титано-магнетита полностью сохранился, полевой шпат пе-

<sup>&</sup>lt;sup>•</sup> Подсчеты Е. Д. Белянкиной в порфировидных габбро-лабрадоритах «краевого комплекса» под больницей гор. Володарск-Волынского (примерно то же место, что и у П. Н. Чирвинского) дали 12.2% и в другом месте 13.8% вкрапленного плагиоклаза в породе.

решел в белую рассыпчатую массу. Общая мощность выветрелых каолинов около 5 м. Непосредственный контакт со свежими габбро скрыт наносами.

Третий выход вскрывает только сохранившие структуру материнских пород каолины, выше которых залегают отложения крупнозернистых (гравелистых) песков, содержащих прослой углистых глин неопределенного возраста. Мощность песков 1.0 м. Несколько выше по реке обнажаются и неизмененные лабрадориты. Несмотря на то, что выветривание здесь зашло значительно дальше, чем в предыдущих случаях, структура видна прекрасно. Материнская порода представлена здесь

почти мономинеральным крупнозернистым лабрадоритом. Псевдоморфозы по кристаллам полевого шпата достигают 5 см в поперечнике. В промежутках между ними встречается немного пироксена и почти совершенно свежий титаномагнетит. Образец отсюда (№ 45) послужил основой для дальнейшего, наиболее подробного исследования.

Эти образцы выветрелых пород обнимают все главнейшие разновидности габбровых пород, встречающиеся в массиве. Хотя структура материнской породы в каолине сохранилась полностью, тем не менее подсчитать количество псевдоморфоз по тому или иному минералу можно было только крайне ориентировочно, так как не удается приготовить достаточно качественных шлифов. Обр. № 41 по количеству темных минералов почти соответствует обр. № 1 из таблицы П. Н. Чирвинского, да и место взятия обоих образцов. очевидно, довольно близкое. Обр. № 40 и 50 приближаются к типичным породам массива типа обр.



Фиг. 1. Кривые нагревания глин, образованных за счет габбро

Вверху — кривая нагревания псевдоморфоз по полевому шпату, имеющая типично каолинитовый характер. Внизу — кривая нагревания псевдоморфоз по пироксену; кривая приближается по своему облику к монтмориллониту

№ 8, 13 и т. д. из таблицы, и, наконец, обр. № 45 скорее относится к типу обр. № 17—21, с той только разницей, что соотношения между оливином и титанистым железняком в обр. № 45 иное. Титанистого железняка здесь явно много, до 4—6%, а псевдоморфозы по оливину, так жекак и по другим темным минералам, отсутствуют совершенно.

Микроскопическое изучение псевдоморфоз по полевому шпату в обр. № 45 показывает их каолинитовый состав. Каолинит здесь двух родов — крупные (до 0.1—0.3 мм) червеобразные сростки листочков и мелкие, такого же типа, изогнутые каолинитовые столбики. В такой каолиновой массе сохранились совершенно свежие обрывки пертитового калишпата и обломки кварца из межплагиоклазовых участков.

Оптика каолинита, образованного за счет плагиоклаза, вполне типична для этого минерала: Ng — Np = 0.004 - 0.005, N<sub>cp</sub> =  $1.561 \pm 0.005$ . Мелкозернистая масса светопреломляет, повидимому, ниже, чем крупные каолинитовые сростки. В качестве примесей в каолине присутствуют мелкие (до 0.002 ---0.005 м) октаэдрические кристаллики новообразованного пирита (?).

Для того чтобы подтвердить каолинитовую природу материала, замещающего полевые шпаты, отобранные псевдоморфозы были подвергнуты дальнейшему изучению. Кривая нагревания материала псевдоморфоз, приведенная на фиг. 1, имеет вполне каолинитовый характер; экзотермическая остановка при 400—430° может быть объяснена разложением сульфидов. Непонятна для нас небольшая экзотермика при 100°; возможна здесь некоторая примесь монтмориллонита, образованного за счет пироксена. Химический анализ породы (аналитик К. П. Сокова) приведен в табл. 2.

Таблица 2

Окислы	Bec. %	94.4% каолинита	Остаток
SiO <sub>2</sub>	45.82	43.80	2.02
TiO <sub>2</sub>	0.42		0.42
$Al_2O_3$	37.46	37.46	—
$Fe_2O_3 + FeO$	1.16	-	1.16
MnO	Нет	_	
MgO	Нет		-
CaO	0.36	_	0.36
Na <sub>2</sub> O	Нет	-	—
K <sub>2</sub> O	0.71	_	0.71
H <sub>2</sub> O 110°	2.00		—
$H_2O + 110^\circ$	12.40	13.14	1.26
Сумма	100.33	94.40	5.93

## Химический состав псевдоморфозы (выветрелый лабрадорит) и его пересчеты

Порода по составу очень близка к чистому каолиниту. Если предположить, что весь глинозем принадлежит каолиниту, то количество его должно составлять около 94 % породы. Остаток после исключения каолинита не превышает 6 % (табл. 2, колонка 3). Главную массу этого остатка составляет кремневая кислота, явно связанная в свободный кварц, констатированный под микроскопом. Так же, в виде самостоятельного минерала, присутствует, повидимому, окись титана, хотя уверенно титановые минералы встречены не были; возможно, к ним относятся мелкие, не определимые точно, высокопреломляющие зерна, встречающиеся среди каолинита. Железо, вместе с частью потери при прокаливании, очевидно, образует минералы из группы бурого железняка, а частью связано в пирит.

Значительно труднее понять роль кальция и калия. Количества, присутствующие здесь, несколько больше тех, которые каолинит может адсорбировать; вероятнее предположить, что кальций связан в кальците, хотя этот последний не был констатирован под микроскопом в обр. № 45, но в других образцах, например в № 41, его довольно много. Калий, очевидно, заключен в реликтах калиевого полевого шпата, с уверенностью констатированных микроскопически; количество его тогда должно быть около 4.7% (соответственно должно уменьшиться количество каолинита), что, примерно, отвечает микроскопии.

Образцы № 40 и 41, как говорилось, отличаются от обр. № 45 большим количеством псевдоморфоз глинистого вещества по темному минералу.



Фиг. 2. Псевдоморфоза по диаллагу. Сохраняются следы диаллаговой отдельности и спайности (цепочки окислов железа). Без анализатора. ×70

Что же касается природы псевдоморфоз по полевому шпату, то они тождественны псевдоморфозам в обр. № 45, может быть, с той разницей, что здесь кристаллизация каолинита (вермикулитовые вростки) крупнее. Светопреломление каолинита в этих образцах: N<sub>cp</sub> = 1.561 ± 0.004. На кривых нагревания обозначаются явные каолинитовые остановки.

Псевдоморфозы по пироксену и оливину сложены зеленым глинистым минералом, совершенно однородным, и под микроскопом дающим одновременное погасание; разрезы, перпендикулярные пластинчатости, изотропны и дают весьма совершенную фигуру слабо двуосного кристалла ( $-2 V = 3-5^{\circ}$  колеблется). Двупреломление довольно высокое и достигает 0.015—0.020. Светопреломление ниже, чем у каолинита и, повидимому, несколько колеблется (в пределах около  $\pm 0.010$ ); в среднем Ng = 1.546  $\pm 0.005$ , Np = 1.532  $\pm 0.005$ . Знак минерала — минус; удлинение (по «спайности») положительное.

В псевдоморфозах по диаллагу прекрасно сохраняются следы диаллаговой отдельности, обозначаемые мельчайшими зернами железистых минералов. Эти реликты структуры изображены на фиг. З. Приведенные данные по оптике минерала приближают его к минералам группы нонтронита - точнее к железистому монтмориллониту. Весьма интересна кривая нагревания отобранных псевдоморфоз по пироксену (фиг. 1, низ). По общему облику она напоминает кривую обычных монтмориллонитов, но у нее несколько понижена температура второй эндотермической остановки (590° против 650° у асканита) и повышена температура третьей (870° против 840° у асканита), что, впрочем, встречается и у других железистых монтмориллонитов. Сравним, например, обр. № 133 из Уфалея, где, по Ивановой (1946), имеются три эндотермические остановки (92, 583, 893°) приблизительно при тех же температурах, что и в нашем случае. Довольно низкое для нонтронитов светопреломление свидетельствует о высокой глиноземистости минерала и значительном содержании в нем воды (ср. данные Морозевича о высокой глиноземистости местных пироксенов). К сожалению, мы не располагаем анализами этого минерала.



Фиг. 3. То же, что на фиг. 2. Николи скрещены. Видна «монокристальность» железистого монтмориллонита, замещающего диаллаг

Минерал, близкий к только что описанному железистому монтмориллониту, изучался в свое время Л. Л. Ивановым, назвавшим его гизингеритом. Изученный им образец происходил из Паромовской каменоломни из выветрелого участка лабрадорита, где он «выполнял пространство между другими минералами». Цвет буроватый или оливково-зеленый. По данным П. Н. Чирвинского, осмотревшего позднее эту каменоломню, это—псевдоморфоза по оливину. Указания Л. Л. Иванова на «дендриты магнетита» позволяют предполагать здесь и псевдоморфозы по диаллагу. Странна только подчеркиваемая им его изотропность (которая, впрочем, отрицается Чирвинским) и полное отсутствие глинозема в анализе (к сожалению, не указывается, определялся ли глинозем при анализе или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следует отнести к полуторным окислам вообще). Цифры анализа Л. Л. Иванова следующие: SiO<sub>2</sub> 36.64, TiO<sub>2</sub> следы, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36.88%, FeO 5.51%, MgO 1.26%, CaO 0.83%, H<sub>2</sub>O 18.57%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нет, сумма — 99.69%, что отвечает формуле H<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>·2 H<sub>2</sub>O, которую Л. Л. Иванов считает типичной для «нонтронита».

### выводы

В начале статьи мы указывали случаи образования из плагиоклаза каолинита, галлуазита и пр. минералов, отметив неясность условий образования того или иного минерала. Приведенное выше исследование показало, что в условиях каолинового выветривания плагиоклаз, даже основной, в том случае, если он слагает мономинеральные породы или составляет преобладающую часть пород, дает начало собственно каолиниту. Таким образом, случаи образования иных, чем каолинит, минералов по плагиоклазу следует объяснять местным изменением состава действующих на породу растворов.

Более частные выводы таковы.

1. Каолинизированные участки габбро на Волыни являются сохранившимися от размыва останцами «древней коры выветривания», широко развитой на Украине вообще.

2. Каолинизация мономинеральных плагиоклазовых пород — лабрадоритов — дает почти мономинеральные каолинитовые первичные каолиниты.

3. Калиевый полевой шпат, как пертитовый, так и образующий самостоятельные кристаллы, каолинизируется труднее плагиоклаза и сохраняется неизменным даже в полностью каолинизированных плагиоклазитах.

4. Пироксен и оливин в условиях каолинового выветривания замещаются, с полным сохранением границ и общего облика материнского минерала, железистым монтмориллонитом («нонтронитом»), обладающим характерной кривой нагревания и оптическими свойствами. Кристалл темного минерала при этом замещается изогнутым «монокристаллом» нонтронита. По своим свойствам волынский нонтронит близок к нонтронитам Урала, образованным за счет серпентинитов.

5. Титано-магнетит остается свежим даже в сильно каолинизированных породах.

6. Характерна для габбровых каолинов малая роль гидрослюд.

7. Практическое значение габбровых каолинов как керамического сырья ничтожно, так как нонтронит и реликтовый титано-магнетит могут вызвать появление мушки. Равным образом этими минералами загрязнены зторичные каолины (например, мест. Гацковка и др.), залегающие на поверхности габбро.

## ЛИТЕРАТУРА

- Гинзбург И. И. Каолины из лабрадоритов. Вісн. Укр. від. Геол. ком., Від. заст. геол., 1926, вып. 9, 49-58.
- Гинзбург И. И., Кац А. Л., Корин И. З., Попков В. Ф., Са-вельев И. И. и Трубина К. Н. Древняя кора выветривания на уль-траосновных породах Урала, ч. 1. Типы и морфология древней коры выветривания. Тр. инст. геол. наук АН СССР, 1946, вып. 80, сер. Уральск. комплекси. экспед., № 1.
- Гинзбург И. И. Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала. ч. 2. Тр. Инст. геол. наук, 1947, вып. 81, сер. Уральск. комплексн. экспед., **№** 2.
- Земятченский П. А. Глины СССР. Изд. АН СССР, 1935, 302. Иванов Л. Л. К минералогии Волыни, 1. Топаз, гизингерит, гетит. Тр. Общ. иссл. Волыни, 1911, 6, 226—231. Иванова В. П. К минералогии фериалюмокремневых гидратов. Сб. академику
- Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности. Изд. АН СССР, 1946, 98.
- Лебедев П.И. Петрография Украины, ч. 2. Петрография СССР, сер. 1, вып. 3, 1934.
- Морозевич И. К петрографии Волыни. Изв. Варшав. унив., 1893.
- Петров В. П. Геолого-минералогическое изучение уральских белых глин. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1948, вып. 95.
- Полканов А. А. Геологический очерк северной части плутона габбро-лабрадо-ритов Волыни. Тр. Ленингр. общ. естеств., 1938, 67, вып. 2, 187—204.
- Самой лов Я. В. Лабрадориты и каолины в Елисаветградском уезде Херсонской губ. Изв. Моск. общ. естеств. 1902.
- Тарасенко В. О горных породах семейства габбро из Радомыслыского и Житомирского уездов Киевской губ. Зап. Киев. общ. естеств., 1896, 14.
- Чирвинский П. Н. Из итогов изучения габбро-норитовых пород Украины. Вісн. Укр. від. Геол. ком., 1925, вып. 6, 1-25.

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК ВЫП. 106.ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 30). 1949

Гл. редактор академик Д. С. Белянкин

Отв. редактор В. В. Лапин

### А. И. ЦВЕТКОВ

## О РАСТВОРИМОСТИ V203 В ДИОПСИДЕ

Предыдущими экспериментальными исследованиями автора (Цветков, 1943, 1945) было показано, что полуторные окислы  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в широких пределах могут растворяться в диопсиде, обусловливая закономерное изменение его оптических констант. При этом выяснилась реальная возможность существования силиката Чермака MeO ·  $Me_2O_3 \cdot SiO_2$  как изоморфной составляющей диопсида, в данных конкретных случаях как  $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 u CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Последнее было доказано непосредственными химическими анализами пироксенов, выделенных из сплавов различного исходного состава, показавшими закономерное уменьшение  $SiO_2$  и MgO, при практически постоянном содержании CaO, в ряде образцов с постепенно увеличивающейся в них ролью  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$ .

В настоящей работе приводятся результаты аналогичного исследования в отношении V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Возможность растворения  $V_2O_3$  в диопсиде может быть допущена, исходя из факта способности  $V^{3+}$  изоморфно замещать  $Fe^{3+}$ . Так как кристаллическое строение  $V_2O_3$  отвечает структуре корунда, равно как и строению  $Fe_2O_3$  (Гольдшмидт, 1937), а, 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 есть все основания предполагать наличие здесь той или иной растворимости также и для  $V_2O_3$ .

При выборе экспериментальных условий, так же как и ранее, за основу было взято представление о том, что полуторные окислы, входящие в состав пироксена, представляют собой составную часть сложного химического комплекса MeO · Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> (силикат Чермака), изоморфно с ним смешивающегося. Короче говоря, при составлении исходных шихт для плавления и последующей кристаллизации к V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавлялось стехиометрически соответствующее силикату Чермака количество CaO и SiO<sub>2</sub>.

Такой способ комбинирования компонентов системы значительно облегчал последующее диагностирование кристаллизующегося пироксена. В самом деле, при добавке к расплаву диопсида одной лишь  $V_2O_3$  в случае образования твердого раствора невозможно ни химически, ни микроскопически установить, растворилась ли  $V_2O_3$  в диопсиде как таковая или же в комбинации с другими окислами как комплекс Чермака, так как последний мог возникнуть за счет  $V_2O_3$  и соответствующего количества диопсида по формуле CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 2 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2(Ca,Mg)V<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>. Наоборот, если шихтовка рассчитывается с учетом возможности образования кальциевого силиката Чермака, то этот вопрос получает определенное разрешение. При растворении в диопсиде одной лишь полутораокиси. в сплаве, кроме пироксена, должен оказаться избыточный метасиликэт ( $\alpha$ - или  $\beta$ -Ca SiO<sub>3</sub>), который легко идентифицируется микроскопически, поскольку он не образует значительных твердых растворов в диопсиде. Если же получится твердый раствор диопсида и силиката Чермака, то это резко проявится в химическом анализе синтезированного пироксена увеличением молекулярного количества CaO против MgO при равенстве молекулярных количеств SiO<sub>2</sub> и CaO + MgO.

Для синтеза ванадистых диопсидов были использованы химически чистые препараты CaCO<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Предварительно V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> переводилась в V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> восстановлением водородом. Последнее осуществлялось следующим образом. Пятиокись ванадия в количестве 2—3 г загружалась в глазурованную фарфоровую лодочку, которая помещалась в платиновую трубчатую печь и при медленном токе водорода нагревалась до 700°. При этой температуре препарат выдерживался один час, затем под током водорода охлаждался и далее взвешивался. Потеря в весе показывала степень восстановления. Так как теоретическая потеря в весе при переходе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 17.59%, а в наших опытах восстановления V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> она колебалась в пределах 17.38 — 17.45%, то можно считать, что восстановление до V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при выбранных условиях происходило полностью, потому в дальнейшем приготовленный препарат использовался как чистая V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Составленные из исходных препаратов смеси тщательно растирались в яшмовой ступке для придания шихте возможно большей равномерност состава и затем предварительно дважды переплавлялись с последующим после каждого плавления растиранием материала. Третье плавление считалось полностью обеспечивающим гомогенность расплава, и он переводился на кристаллизацию, которая осуществлялась при медленном охлаждении пробы в течение 6—8 часов, от температуры расплава до 1100— 1000°, после чего ток выключался и сплав охлаждался сравнительно быстро.

Задачей такой длительной кристаллизации было получить хорошо гомогенизированные и достаточно крупные кристаллы, годные для микроскопического исследования и легко выделяемые из сплава для химического анализа. Так как это удавалось не всегда, то некоторые опыты приходилось повторять по нескольку раз, пока не достигались удовлетворительные результаты.

Для плавления и кристаллизации смесей применялась трубчатая платиновая печь с добавочным приспособлением, позволяющим создавать в рабочем пространстве нейтральную атмосферу (азот) или восстановительную (водород). Это приспособление состояло из фарфоровой трубы достаточной длины, пропущенной 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, подставкой для тигля. В соответствии с этим 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 мм. Боковое отверстие тройника служило для выхода газа, причем применялся гидравлический затвор, а верхнее — для температурного контроля пробы с помощью оптического пирометра. Верхнее отверстие заделывалось предметным стеклом на канадском бальзаме, а для большего удобства температурных отсчетов на нем устанавливалась призма полного отражения, позволявшая вертикальное визирование пирометром заменить горизонтальным. На трубе имелась дополнительная платиновая обмотка, 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 со серединой тигля. Подача азота производилась из баллона, причем газ перед поступлением в печь очищался от примеси кислорода



Фиг. 1. Схема нагревательной установки

1 — платиновая трубчатая печь; 2 — фарфоровая труба для создания нейтральной атмосферы, с платиновой обмоткой; 3 — тигель на подставке — трубке;
4 — стеклянный тройник с призмой и отводом к гидравлическому затвору;
5 — термонара; 6 — фарфоровые трубки с медной проволокі; 7 — нихромовая печь;
8 — раствор NaOH (1:5); 9 — концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

пропусканием его через трубку длиной около 1 м, наполненную обрезками тонкой медной проволоки, нагретой до 600—700°. В промежутках между отдельными плавками проволока очищалась от образовавшейся окиси восстановлением водородом при нагревании. Водород получался посредством аппарата Киппа. Схема установки дана на фиг. 1.

В качестве тигельного материала было применено железо Армко. Тигли вытачивались цилиндрической формы диаметром 20 мм (в соответствии с диаметром трубы) и высотой около 30 мм. Такие размеры допускали загрузку шихты не более чем на 10—12 г, так что получаемый сплав по объему был примерно равен 3—4 см<sup>2</sup>. На таких сравнительно небольших объемах синтезированного продукта пришлось в дальнейшем провести все необходимые микроскопические и химические исследования. Итти на увеличение объема плавок за счет увеличения высоты тигля было нецелесообразно, так как это вызвало бы возникновение температурного градиента по высоте расплава, а значит, и различие в термическом режиме его отдельных частей, а также связанные с этим структурные, — а поскольку имеем дело с твердыми растворами, то, возможно, и химические, различия пироксена в отдельных зонах сплава.

Были сплавлены и закристаллизованы две серии смесей с различными соотношениями компонентов: 1) CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>; 2) CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + + CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> + CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>.

Вторая серия опытов была проведена для проверки влияния глинозема на растворимость в пироксене V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поскольку имеются высказывания (Щербина В. В.) о том, что глинозем играет отрицательную роль в конпентрации ванадия, хотя в некоторых случаях и возможен в качестве исключения изоморфизм между V<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup>.

В табл. 1 даны составы исходных смесей и их количеств, применявшихся для единичных плавок. Отдельные смеси плавились как в атмосфере азота, так и водорода, причем результаты получались одинаковыми.

Таблица 1

	Состан	в смеся (мо	эл. %)		Соста	в смеся (	Bec. %)		Вес ших-
Nł	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaV,SiO.	CaAl <sub>3</sub> SiO <sub>6</sub>	SiO,	Al <sub>s</sub> O <sub>s</sub>	V.0.	CaO	MgO	ты для единичной плавки
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		-	55.48		-	25.89	18.63	10
6	90	5	5	52.09	2.33	3.42	25.59	16.57	10
7	80	10	10	48.78	4.60	6.77	25.29	14.56	12
8	60	20	20	42.38	9.00	13.23	24.72	10.67	12
9	50	30	20	38.87	8.81	19.42	24.19	8.71	14
•								<b></b>	

Состав и воличество примененных смесей

Уже начальные опыты плавления проб показали существенное качественное различие сплавов, содержащих глинозем и без него. Первые были окрашены в зеленый цвет, вторые — в интенсивно-фиолетовый, причем микроскопирование 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 какимто не поддающимся учету различием в экспериментальных условиях плавок. Но после того как оно было фиксировано при одновременном и при 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 очевидно, что неодинаковость окраски напо связывать с присутствием глинозема. В итоге многочисленных экспериментов был получен ряд хорошо закристаллизованных сплавов, в котором образцы, не содержащие глинозема, имели фиолетовую окраску, вне зависимости от количества V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходной шихте. Сплавы же, содержащие глинозем, заметно различались по интенсивности окраски: содержащие V.O. и Al.O. в наибольшем количестве были окрашены в более интенсивный и более чистый зеленый цвет, тогда как с уменьшением глинозема зеленый цвет ослабевал, переходя в буро-зеленый, и далее преобладающим тоном становился фиолетовый. Таким образом, уже макроскопически наметился совершенно отчетливый постепенный переход по окраске от разностей чисто ванадистых фиолетовых к сплавам с максимальным содержанием глинозема — зеленым.

На фиг. 2, 3, 4 представлена микроструктура некоторых из полученных сплавов.

Микроскопическое изучение показало, что сплавы все без исключения не являются, строго говоря, мономинеральными. Наряду с подавляющим







Фиг. 3. Сплав 95 мол. % CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + + 5 мол. % CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>. ×80. Без анализатора

преобладанием пироксена, в них всегда присутствует некоторое количество свободной V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, увеличивающееся по мере обогащения исходной шихты этой составляющей, а также стекло. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассеяна в виде мелких рудных



Фиг. 4. Сплав 80 мол. % CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>+10 мол. % CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>+10 мол. % CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>. ×80. Без анализатора

выделений как в самом пирокинтерстициях. сене. так И в Стекло — в зависимости от совершенства кристаллизации сплава встречается только в промежутках между зернами или иногда еще в виде тонких лентовидных вростков в теле самого пироксена, обусловливая этим отчасти неравномерность интерференционной Большей частью окраски его. стекло — относительно чисто, фиолетовой окраски, но в отдельных девитрифицировано и случаях тогда темнобурое.

Поскольку в сплавах с большим содержанием ванадия наблюдалось значительное выделение свободной V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (до нескольких процентов по объему), следовало ожидать наличия в них и иных,

кроме пироксена, кристаллических фаз. В одном сплаве (90 мол. % диопсида + 10 мол. % CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>) они действительно были обнаружены в виде, доступном для микроскопической идентификации, и оказались: окерманитом (No = 1.631 и Ne = 1.638) и псевдоволластонитом (Ng' = 1.652, Np = 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, распределились 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 Np до голубого по Ng, что, несомненно, связано с растворением в нем некоторого количества ванадия.

Пироксен в серии сплавов CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> резко плеохроичен: по Ng зеленовато-бурый, по Np — розовато-фиолетовый. Схема абсорбции Np > Ng.

Плеохроизм в серии сплавов, содержащих глинозем, выражен много слабее; он практически незаметен в образцах с малым содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и фиксируется лишь в пироксенах, одновременно богатых и глиноземом, и ванадием, где по Ng окраска буро-зеленая, а по Np — травяно-зеленая. Схема абсорбции также Np > Ng. И в той, и в другой сериях наблюдается некоторая зональность в строении зерен пироксена, причем центральные части окрашены более интенсивно.

Для всех образцов были определены константы светопреломления иммерсионным методом и там, где оказалось возможным, проведены измерения 2 V и cNg на федоровском столике. Результаты приводятся в табл. 2.

Таблица 2

	Исходный	состав спла	ва (мол. %)					
.№	CaMgSi <sub>2</sub> O.	CaV <sub>3</sub> SiO.	CaAl <sub>2</sub> SiO.	Ng	Np	Ng — Np	+ 2 <b>V</b>	cNg
1	80	20	_	1.712	1.680	0.032	_	_
2	85	15	-	1.710	1.680	0.030	64	42
3	90	10		1.705	1.675	0.030	60	40
4	95	5	- 1	1.703	1.672	0.031	_	_
5	100		-	1.694	1.664	0.030	58	38
6	90	5	5	1.705	1.675	0.030	64	41
7	30	10	10	1.718	1.683	0.035	68	44
8	60	20	20	1.734*	1.693*	0.041	—	
9	50	20	30	1.734	1.693	0.041	70	45
	1		•			1 1		

Оптические константы пироксенов из синтезированных сплавов

• Измерены крайние значения светопреломления пяроксена, в данном случае довольно интенсивно вонального.

Как видно из табл. 2, оптические константы пироксена закономерно изменяются в обеих сериях, постепенно увеличиваясь по мере обогащения сплавов  $V_2O_3$ , что указывает на постепенное обогащение состава пироксена этим компонентом. Однако характер зависимости этих констант от содержания  $V_2O_3$  в пироксене остается неопределенным, поскольку сплавы не мономинеральны и, кроме того, в большем или меньшем количестве содержат свободную  $V_2O_3$ . Чтобы получить конкретные цифры, характеризующие состав пироксена в отношении  $V_2O_3$ , было предпринято выделение пироксена из сплавов для химических анализов. Так как уже по оптическим константам можно видеть, что растворимость V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет ограниченный характер, а, с другой стороны, операция выделения пироксена очень сложна и дает надежный результат только при очень хорошей кристаллизации сплава, то для анализа были взяты не все образцы, а лишь наиболее характерные, именно: № 3 и 4 из чисто ванадистой серии и № 6, 7 и 8 из глиноземистой серии (табл. 2).

Выделение пироксена осуществлялось следующим способом. Образец осторожно измельчался, чтобы не получить большого количества ненужной пылевидной фракции, и доводился до такого состояния, что целиком проходил через сито с 10 000 отверстий на 1 см<sup>2</sup>, но в значительной части задерживался ситом с 17 000 отверстий на 1 см<sup>2</sup>. Эта фракция с размером зерна примерно 0.05-0.08 мм 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полученная фракция обрабатывалась при нагревании, но не до кипения, в течение часа азотной кислотой (1:5), 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 — 10% раствором соды при кипячении в течение часа, для растворения пленок аморфной SiO,, образовавшихся на зернышках пироксена, вследствие предыдущего растворения кислотами сопутствующих ему силикатных примесей. После промывки и высушивания остатка, из него приготовлялись иммерсионные препараты, в которых: 1) вновь определялись показатели преломления пироксена с целью проверки, не

	]		4				
Окислы	90 м. 10 ж	ол. % СаМ( » » СаV	gSi <sub>2</sub> O, "SiO,	95 мол. % CaMgSi <sub>2</sub> O。 5 » » CaV <sub>2</sub> SiO。			
	вес. %	пересчет на 100%	мол. кол.	вес. %	пересчет на 100%	мол. кол.	
SiO <sub>2</sub>	53.50	53,41	0.890	53.62	53.76	0.896	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_		_	-	- 1	-	
$V_2O_3$	3.70	3.69	0.024	3.06	3.07	0.020	
FeO	_	—	_	_	-		
<b>C</b> aO	25.35	25.32	0.452	25.30	25.37	0.453	
MgO	17.60	17.58	0.436	17.76	17.80	0.441	
Сумма	100.15	100.0	<u> </u>	99.74	100.0	.	
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (в мол. %)	_	- I	94.7	_	-	95.6	
CaV <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> » »			5.3	- 1	-	4.4	
CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> » »	-	-	-	-	-	-	

#### Химичеське анализы

изменился ли его состав в результате химической обработки, и 2) устанавливалась степень чистоты препарата.

Как оказалось, во всех, без исключения, случаях, константы пироксена остались без изменения и, следовательно, пироксен 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 обнаружить не удавалось. Были зерна одного лишь пироксена, в подавляющем количестве совершенно чистые, но в отдельных экземплярах иногда все же отмечались точечные включения  $V_2O_3$  или тончайшие прослоечки стекла. Однако количество зерен с такими включениями оказывалось очень невелико (1-2%), а, учитывая ничтожные размеры включений в них, их общее содержание можно было оценить не более как десятыми долями процента.

Результаты химических анализов, проведенных химиком В. А. Молевой, за исключением обр. № 4 с 95% CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — 5% CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, проанализированного автором, даны в табл. З.

По данным табл. З видно, что растворимость  $V_2O_3$  в диопсиде весьма значительна и достигает в предельном случае 8.63%. Особенно интересно то, что столь большая растворимость происходит лишь в присутствии  $Al_2O_3$ , тогда как без него она проявлена гораздо слабее, хотя конечные смеси в обеих сериях (с глиноземом и без него) были одинаково богаты ванадием. Очевидно, что в данном случае глинозем, вопреки мнению В. В. Щербины, играл положительную роль в концентрации ванадия обстоятельство, могущее иметь значение и при образовании природных ванадиевых пироксенов.

Полученные значения растворимости V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более чем в два раза превышают наибольшие количества этого окисла, зарегистрированные с единичных случаях для природных ванадистых пироксенов. Для сравне-

Т	a	б	л	И	ц	a	3
---	---	---	---	---	---	---	---

5 90 мол. % CaMgSi.O. 5 » » CaV,SiO. 5 » » CaAl,SiO.			7 80 мол. % CaMgSi,O, 10 » > CaV,SiO, 10 » » CaAl,SiO,			8 60 мол. % CaMgSi <sub>s</sub> O <sub>s</sub> 20 » » CaV <sub>s</sub> SiO <sub>s</sub> 20 » » CaAl <sub>s</sub> SiO <sub>s</sub>		
52.30	<b>5</b> 2. <b>1</b> 0	0.868	48.80	48.90	0.814	44.67	44.86	0.748
2.70	2.68	0.026	4.52	4.52	0.044	8.00	8.03	0.078
3.60	3.58	0.024	6.68	6.69	0.044	8.63	8.66	0.058
—			0.48	0.48	0.007	0.63	0.63	0.008
25.20	25.11	0.449	24.66	24.72	0.441	25.16	25.25	0.450
16.60	16.53	0.410	14.66	14.69	0.364	12.5 <b>3</b>	12.57	0.311
100.40	100.0		99.80	100.0		99.62	100.0	<u>-</u>
-		89.1	_	_	80.4	_	_	70.0
	-	5.2	_	-	9. <b>8</b>		-	12.8
	—	5.7		-	9.8		_	17.2

ппровсенов

63

22я с нашими данными, приводим анализы природных ванадистых пироксенов, заимствованные из Дельтера (Doelter, 1914—1917) и пироксена из ванадистого шлака по Белянкину и Лапину.

#### Таблица 4

∩∷ислы	1	2	163	164	Из ванадий- содержащего шлака	
SiO.	51 91	53 39	49 50	53 65	27 58	
TiO.	0.94	0.38	19.00	00.00	7 46	
	0.38	1 40	5 55	2.95	9.40	
	94 70	49.99	0.00	4.40	9.04 9.97	
VO	21.75	9.06	2.65	9 57	3.3/	
V 2 U 5	3.98	2.80	3.05	2.5/	4.0/	
$Cr_{3}O_{3}$		Следы		-	-	
CaO	5.53	12.18	18.13	23.05	17.92	
MgO	3.08	7.01	14.12	16.00	3.36	
FeO	1.58	3.70	3.28	2.48	8.32	
MnO	0.48	0.45	- 1		7.58	
Na <sub>2</sub> O	10.46	6.26	3.75			
K <sub>2</sub> O	0.22	0.26	I			
s	0.13	I _	_	_		
CO,	Следы		-	-	_	
H <sub>9</sub> O-110	0.06	0.07	1.77		_	
H <sub>2</sub> O+110	-	0.13		-		
Сумма	100.51	100.40	99.75	100.00	100.00	

Аналызы природных и исвусственного ванадистых пировсенов

 2) Эгирин и эгиринангыт из Рейни Крик Майн (округ Линкольн, Монтана).

MOHTAHA).

163) Ванадиевый пироксен из Генуи. 164) Лавровит пя Слюдянки (Вайкал).

Далее при сопоставлении табл. З и 1 обращает на себя внимание то обстоятельство, что составы пироксенов при относительно малых содержаниях в исходных смесях ванадия и алюминия почти точно отвечают составу этих смесей, тогда как в крайний членах серий резко от них отличаются. Это полностью согласуется с данными оптических измерений (табл. 2), дающих сходные результаты для двух последних членов обеих серий, и показывает, что в условиях данных экспериментов происходит ограниченная растворимость  $V_2O_3$  в пироксене, выражающаяся для глиноземистого ряда цифрой около 9% весовых  $V_2O_3$  или 12.8% мол. считая на CaV<sub>2</sub>SiO<sub>8</sub>, и для безглиноземистого, соответственно, около 4% вес.  $V_2O_3$  и 5.3% CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> мол.

Отмеченное выше изменение окраски пироксенов, связанное с растворением в них глинозема, представляет собой факт исключительного интереса, так как оно, вне всякого сомнения, связано с изменением свойств кристаллической решетки. Чтобы более точно охарактеризовать это явление, было предпринято измерение величины светопоглощения пироксенов для волн различной длины в направлениях максимального и минимального показателей преломления. Измерения осуществлены с помощью фотометрического окуляра системы Н. М. Меланхолина (1940) на обычных прозрачных шлифах. На фиг. 5 даны спектральные кривые поглощения для всех проанализированных образцов (нумерация объектов та же, что и в табл. 3), на которых по абсциссе отложены длины волн, а по ординате — коэффициент абсорбции K (Ринне и Берек, 1937).<sup>1</sup>



Фиг. 5. Кривые светопоглощения пироксенов (нумерация кривых та же, что и в табл. 3)

Как видим, между левой колонкой кривых (безглиноземистые ванадистые пироксены) и правой (образцы глиноземистой серии) имеется существенное различие. Первые характеризуются большой разницей поглощения по Np' и Ng', значит, и соответственно бо́льшим плеохроизмом, чем вторые, хотя последние по содержанию V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гораздо богаче. В обр. № 6, содержащем 3.58% V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2.68% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, плеохроизм практически отсутствует, в силу чего кривые поглощения для него по Ng' и Np' совпадают, а для образцов, более богатых ванадием, плеохроизм хотя и наблюдается, но в очень слабой степени.

С другой стороны, кривые абсорбции имеют различный характер для обеих серий, а в пределах каждой они вполне однотипны. Их конфигурация показывает, что в глиноземистой серии происходит увеличение коэффициента абсорбции в красной части спектра и его относительное уменьшение в зеленой, тогда как для чисто ванадистых разностей намечается, и довольно отчетливо, максимум для коэффициента абсорбции именно в зеленой части спектра.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> При вычислении К дисперсия светопреломления не учитывалась, так как ее влияние на характер кривых при данном масштабе меньшее, чем допустимых погрешностей непосредственных измерений на приборе.

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

С. В. Грум-Гржимайло, посвятившая ряд работ выяснению природы окраски минералов, считает, что во многих случаях может быть установлена с полной несомненностью связь окраски с параметрами кристаллической решетки. В частности, относительно рубина ею отмечается (Грум-Гржимайло, 1940), что его красная окраска обусловлена более малыми размерами элементарной ячейки по сравнению с хромофорным веществомокисью хрома (зеленая). 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 пироксенам, мы видим здесь обратную картину: смещение поглощения при растворении в пироксене, наряду с ванадием, глинозема 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 невольно возникает вопрос: не вызвано ли наблюдаемое изменение окраски теми же причинами, что и в случае рубина?

Проведенное экспериментальное исследование показало следующее.

1. V<sub>2</sub>O<sub>2</sub> растворяется в диопсиде вместе с CaO и SiO, в стехиометрических отношениях силиката Чермака.

2. Диопсид образует ограниченный ряд твердых растворов с CaV<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> примерно до 6 мол. % последнего, или до 4 % вес. V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; светопреломление минерала повышается до 1.712 по Ng и 1.680 по Np.

3. В присутствии глинозема растворимость V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диопсиде резко увеличивается, достигая приблизительно 9% вес.; светопреломление минерала возрастает до 1.734 по Ng и 1.693 по Np.

4. Примеси глинозема к ванадистым диопсидам смещают фиолетовую окраску последних к зеленой и одновременно ослабляют плеохроизм.

## ЛИТЕРАТУРА

Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. ОНТИ, 1937.

Грум - Гржимайло С.В. Об окраске минералов, вызываемой хромом. Тр. Лаб.

крист. АН СССР, 1940, вып. 2. Меланхолин Н. М. Новые приборы для кристаллооптических и петрографи-ческих исследований. Госгеолиздат, 1940.

Ринне Ф. и Берек М. Оптические исследования при помощи поляризационного микроскопа. ОНТИ, 1937, 222.

Цветков А. И. Зависимость оптических свойствот состава в серии твердых растворов СаMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — СаFe<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>. Зап. Мин. общ., 1943, № 1.

Цветков А. И. Синтез глиноземистых пироксенов и зависимость их оптики от состава. Зап. Мин. общ., 1945, № 3.

Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. II, 1, 563, 1914; Bd. II, 2, 337, 1917.

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 106. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 30), 1949

Гл. редактор академик Д. С. Белянкин

Отв. редактор В. В. Лапин

## А. И. ЦВЕТКОВ

# ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЗВОДНЫХ КАРБОНАТОВ

Нормальные соли угольной кислоты (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) — карбонаты имеют в своем ряду представителей, весьма распространенных в природе, например, кальцит, доломит, сидерит и др. Некоторые из них (сидерит, смитсонит и т. д.) являются ценными рудами, другие (кальцит, доломит, магнезит, витерит) представляют важное сырье для различных отраслей промышленности.

Наряду с карбонатами, представляющими определенные химические соединения, широко распространены их изоморфные смеси, причем выделяются две ясно выраженные изоморфные группы: кальцита и арагонита.

В первую группу, кристаллизующуюся в тригональной системе, входят карбонаты: Ca, Mg, Fe, Mn, Zn и Co; во вторую, кристаллизующуюся в ромбической системе, карбонаты: Ca, Ba, Sr и Pb.

Для карбонатов известны явления полиморфизма. Классическим примером служит монотропное превращение арагонита в кальцит. Для витерита известны два обратимых превращения; для стронцианита одно, также обратимое.

При нагревании карбонаты претерпевают разложение по схеме MeCO<sub>3</sub> → MeO + CO<sub>2</sub>. В случае карбонатов железа и марганца этот процесс сопровождается окислением образовавшихся закисей Fe и Mn в формы соединений, более богатые кислородом. Диссоциация, вообще говоря, является процессом обратимым, проходя при определенных значениях температуры и давления как в прямом, так и в обратном направлениях. При прокаливании карбонатов на воздухе, вследствие удаления CO<sub>2</sub>, после охлаждения остаются твердые продукты диссоциации, иногда, как отмечено, измененные окислением.

Термическое поведение карбонатов наиболее удобно изучать методом регистрации кривых нагревания.

Получаемая при этом совокупность данных является, с одной стороны, вполне определенным диагностическим средством, а с другой — дает ценный материал для суждения о физико-химической природе как самих карбонатов, так и продуктов их диссоциации, а равным образом и сущности процессов, происходящих при нагревании.

Ниже приводятся результаты проведенного нами термического исследования наиболее обычных карбонатов и некоторых их смесей. Основной задачей было получить термографические данные, наиболее четко характеризующие отдельные представители карбонатов и сравнимые между собой; иными словами, получить эталонные термограммы для карбонатов. Это обусловило довольно жесткие требования и к чистоте исходных материалов, и к экспериментальным условиям записи термограмм.. Для исследования были взяты возможно более чистые карбонаты. Часть из них была получена из фондов Геологического музея имени академика А. П. Карпинского, частично использованы материалы, имеющиеся в лаборатории. В дополнение к природным карбонатам в отдельных случаях записывались кривые нагревания химически чистых синтезированных препаратов.

Запись осуществлялась обычным в СССР способом — одновременной регистрацией температурной и дифференциальной кривых на пирометре Курнакова. Для всех образцов, в пределах возможного, соблюдалось тождество экспериментальной обстановки. Эталоном была принята намертво обожженная окись магния. Массы образца и эталона по 5 г. Скорость нагревания 10—12° в минуту.

Термопара проградуирована по точкам плавления и инверсии химически чистых Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub> (241 и 884°) и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (583 и 1069°) в точно тех же условиях, что и последующая запись термограмм. Кривые нагревания всех образцов записаны в воздушной среде без применения атмосферы CO<sub>2</sub>.

### КАЛЬЦИТ

Изучению термической диссоциации кальцита посвящено большое количество работ, но полученные данные весьма противоречивы.

Потапенко (1932) проводил нагревание карбонатов кальция в атмосфере CO<sub>2</sub>.По его данным, диссоциация CaCO<sub>3</sub> происходит в интервале 900—925°.

Байков и Тумарев (1937) провели аналогичное изучение мрамора, мела, кальцита и известняка и нашли, что температура диссоциации в атмосфере CO<sub>2</sub> при 760 мм давления для мрамора 921°, для мела 914°, для кальцита 910° и для известняка 900°. Наиболее вероятной температурой диссоциации чистого углекислого кальция они считают температуру диссоциации кальцита (910°), содержащего 99.17% CaCO<sub>3</sub>, а причину различия температур для отдельных образцов объясняют различием физического состояния их и возможным наличием изоморфных примесей и механических примесей.

Палицын (1938, 1939), на основании большого количества термографических исследований карбонатных пород Ишимбаевского Приуралья, дает температуру диссоциации кальцита в интервале 872—1029° при нагревании в воздушной среде, причем отмечает, что примеси существенно влияют на температуру диссоциации.

Страхов и Цветков (1946), также на основании термографического изучения карбонатных пород Ишимбая, устанавливают температуру диссоциации CaCO<sub>3</sub> в интервале 850—950°.

Берг, Николаев и Роде (1940), по данным многочисленных термографических исследований различных образцов карбонатов кальция, считают, что горизонтальный участок на температурной кривой, отвечающий приблизительно упругости диссоциации в одну атмосферу, находится около 903—912°. При этом отмечается, что изменение скорости нагревания от 4° до 30° в минуту практически не смещает этот интервал диссоциации.

Заметное отклонение дифференциальной кривой от нулевой линии, отвечающее началу диссоциации, возможно с 800°.

Иванова и Феодотьев (1945) по термограмме исландского шпата из Якутии определяют температуру его диссоциации 775—945° (нагревание на воздухе).

Кутберт и Роуланд (Cuthbert a. Rowland, 1947) приводят в качестве эталонной термограмму кальцита (55.62% CaO и 44.11% CO<sub>2</sub>), на которой начало диссоциации отмечается при 625°, а максимум отклонения дифференциальной кривой при 840°.

Из приведенного краткого перечня результатов отдельных исследований можно видеть, что точное определение температуры диссоциации CaCO<sub>3</sub>, в условиях регистрации кривых нагревания, представляет далеко не легкую задачу. Основным затруднением здесь является постепенное, с ростом температуры, увеличение скорости диссоциации, что в зависимости от экспериментальной обстановки (чувствительность записи, масса образца, скорость нагревания и др.) приводит к фиксации процесса при различных температурах.

Особенно показательной в этом отношении является отмеченная выше работа Кутберта и Роуланда, в которой авторы, приводя дифференциальные кривые для ряда безводных карбонатов, во всех, без исключения, случаях устанавливают сильно заниженные температуры начала диссоциации. Это снижение температур неизбежно должно было произойти потому, что для записи применялись образцы сильно разбавленные (для ослабления интенсивности реакций) термически инертной Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub> в пропорции: 25% карбоната, 75% Al<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Так как карбонат, разделенный частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, занял в несколько раз больший объем, то и парциальное давление CO<sub>3</sub> в процессе нагревания стало соответственно меньшим, а отсюда как следствие — снижение температуры начала диссоциации. Повидимому, авторы не учитывали этого обстоятельства, поскольку целевое назначение их термограмм — служить эталонами для карбонатов.

С этой точки зрения изучение диссоциации в атмосфере CO<sub>2</sub>, когда распад карбоната становится возможным лишь при достижении упругости диссоциации, равной атмосферному давлению, должно давать и дает более конкретные и более совпадающие результаты. Однако и в этих условиях все же имеются расхождения между данными отдельных исследователей, а иногда и у одного и того же исследователя в отношении отдельных образцов. В последнем случае, очевидно, несовпадение результатов связано отнюдь не с экспериментальными условиями опыта, а с различием характера самих исследуемых объектов — их физическим состоянием и содержанием изоморфных или механических примесей.

Кривые нагревания природных кальцитов записаны нами для двух образцов: 1) для прозрачного и бесцветного монокристаллического кальцита (исландский шпат) из Краснодарского края (фиг. 1) и для такого же по внешнему виду исландского шпата из Якутии (фиг. 2).

Первый образец был проанализирован химиком Острогорской и показал 56.11% СаО и 43.82% СО<sub>2</sub>. Состав кальцита из Якутии: 54.82% СаО и 43.83% СО<sub>2</sub>. Оптические константы обоих образцов соответствуют стандартным для кальцита:  $N_o = 1.658$ ,  $N_e = 1.486$ .

На фиг. З дана термограмма химически чистого карбоната кальция (99.97% CaCO<sub>8</sub>), записанная для синтезированного препарата. Общий характер термограмм одинаков для всех образдов, но некоторое различие есть в отношении температур диссоциации. Природные кальциты показывают одинаковые температуры начала проявления диссоциации (860°), а также и главного течения ее (900—920°). Для синтезированного образца эти температуры снижены до 810° и 870—910° соответственно. Причину этого, учитывая чистоту исследованных материалов и тождество условий записи, следует искать в различии физических свойств образдов, точнее —



Фиг. 1. Исландский шпат. Краснодарский край



Фиг. 2. Исландский шпат. Якутская АССР

в относительно большей степени дисперсности свежеосажденного каль цита.

Необходимо далее обратить внимание на следующий поразительный факт. Дифференциальные кривые всех образцов имеют четкий перелом, близкий к концу диссоциации. Так как он проявлен совершенно одинаково на всех кривых и не может быть поэтому отнесен за счет ошибок опыта, необходимо его считать выражением наличия перелома в скорости процесса диссоциации.



Байков и Тумарев (1937), на основании определения потери СО, после длительных прокаливаний кальцита в атмосфере СО, при различных температурах, пришли к выводу, что с началом диссоциации образуется твердый раствор СаО в СаСО, к который достигает предельной концентрации 2.5% СаО и 97.5% СаСО, к моменту достижения упругости диссоциации 760 мм. Далее начинается быстрая диссоциация этого раствора с образованием второй твердой фазы, опять же предельного твердого раствора (4% CaCO, + 96% CaO). С исчезновением первой фазы (твердый раствор извести в углекислом кальции) начинается выделение углекислоты при повышении температуры из второй фазы, пока она не превратится в чистую СаО при достаточно высокой температуре.

В свете такой трактовки процесса диссоциации отмечаемый на наших ди рференциальных кривых перегиб при 910—920° может получить вполне исчерпывающее объяснение именно как начало диссоциации конечного твердого раствора CaCO<sub>3</sub> в CaO, но, конечно, этот вопрос требует тщательной проверки.

#### магнезит

Отмеченная выше противоречивость данных о температуре диссоциации кальцита в полной мере относится и к магнезиту, как, впрочем, и к другим карбонатам, и объясняется здесь также главным образом различием экспериментальных условий опыта и характером изучаемых материалов.
По данным многочисленных отечественных исследований, основанных главным образом на регистрации кривых нагревания как на воздухе, так и в атмосфере CO<sub>2</sub>, температура диссоциации MgCO<sub>3</sub> лежит около 600°, согласно Потапенко (1932) 595—600°, Байкову и Тумареву (1937) 640—660°, Палицину (1938—1939) 552—692°. По Бергу, Николаеву и Роде (1944) упругость диссоциации, приблизительно равная атмосферному давлению, достигается при 602°, но медленная диссоциация идет уже с 495°; по Страхову и Цветкову (1944) отчетливое отклонение дифференциальной кривой — с 550—560°; по Ивановой и Феодотьеву (1945) 519—622°.

Наоборот, Кутберт и Роуланд (1947) дают для магнезита по кривой нагревания начало диссоциации при 400° и максимум развития при 650°, а Митчел (Mitchell, 1923), в отличие от предыдущих, дает очень высокую температуру диссоциации MgCO<sub>3</sub>, а именно: 756°.

Что касается характера процесса диссопиации MgCO<sub>3</sub>, то в условиях регистрации кривых нагревания он обычно проявляется как процесс политермический, давая на температурной кривой более или менее наклонный участок. Несомненно, что по сравнению с кальцитом этот наклон у магнезита выражен резче, но имеются и исключения. Так, Потапенко (1932) в атмосфере углекислоты получал довольно хорошо выраженные площадки для магнезита. С другой стороны, приводимая ниже термограмма фиг. 4 магнезита из Чкаловской обл., записанная без атмосферы СО., обнаруживает почти полную горизонтальность площадки диссоциации. Байков и Тумарев (1937), получив в атмосфере СО<sub>2</sub> резко наклонные площадки, считают это явление вообще присущим магнезиту, допуская образование при диссоциации ряда непрерывных растворов от MgCO<sub>2</sub> до MgO. Однако такой вывод, основанный лишь на анализе геометрических элементов кривой нагревания, не отображающей истинного равновесия, конечно, нельзя считать достоверным. Сомнение здесь тем более законно, что имеются случаи образования горизонтальной площадки для магнезита не менее четкой, чем и для СаСО<sub>2</sub>.

В данном случае не исключена возможность влияния соотношения между массой образца и скоростью нагревания, т. е. экспериментальными факторами: с одной стороны, теплотой и скоростью реакции, т. е. свойствами материала, с другой.

На фиг. 4 и 5 приведены термограммы для пелитоморфного магнезита из Чкаловской обл. и крупнокристаллического магнезита из Челябинской обл. соответственно. По данным аналитика Острогорской, чкаловский магнезит содержит 47.13% MgO и 51.33% СО<sub>2</sub>.

Для магнезита из Челябинской обл.: 46.16% MgO, 0.58% CaO, 51.50% CO. Показатели преломления для них соответственно  $N_o = 1.699$ ,  $N_e = 1.507$ ,  $N_o = 1.697$ ,  $N_e = 1.506$ . Приведенные кривые в общем повторяют друг друга, но в деталях есть некоторое различие. Для пелитоморфного магнезита диссоциация в основном проходит при почти постоянной температуре 580—600°, в связи с чем на кривой имеется четкая горизонтальная площадка. Наоборот, кристаллический магнезит диссоциирует резко политермически, распадаясь главным образом в интервале 600—630°. Начало диссоциации в обоих случаях относится приблизительно к 550°, а максимум развития реакции для первого 610°, для второго 660°. Таким образом, упругость диссоциация диссоциации, примерно равная одной атмосфере, достигается при 600°, что вполне согласуется с данными многих исследований.

Интересны слабые эндотермические реакции, проявленные на обеих кривых при температурах около 820-850°. Такие реакции — явление очень распространенное для природных магнезитов, зависящее от присутствия в составе их некоторого количества СаСО<sub>3</sub>. Специальное химическое определение содержания этой примеси в наших образцах показало:







Фиг. 5. Магнезит. Челябинская обл.

для магнезита из Чкаловской обл. 0.86% CaCO<sub>3</sub>, для магнезита из Челябинской обл. 1.03% CaCO<sub>3</sub>. Однако температура предполагаемой реакции диссоциации этого CaCO<sub>3</sub> несколько занижена, несмотря на то, что к данному моменту, вследствие интенсивной реакции диссоциации магнезита, парциальное давление CO<sub>2</sub> над образцом близко атмосферному. Поэтому необходимо доказать ее связь с CaCO<sub>3</sub> прямым опытом. С этой целью была записана повторная термограмма для магнезита с добавкой 1% кальцита (фиг. 6).



Фиг. 6. Механическая смесь: 99 вес. % магнезита, 1 вес. % кальцита

Никакой новой реакции термограмма не обнаружила, а вместе с тем получилось заметное усиление реакции при 830—860° (ср. с фиг. 4). Очевидно, что рассматриваемые для фиг. 4 и 5 малые реакции при 820—850° обусловлены примесью именно кальцита.

# доломит и анкерит

Характерной особенностью доломита, двойной углекислой соли Са и Mg — CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> является то, что диссоциация его при нагревании происходит в два этапа. Сначала, по общепринятому в настоящее время мнению, происходит распад доломита на свободные карбонаты Са и Mg, сопровождающийся немедленной диссоциацией образующегося MgCO<sub>3</sub> на MgO и CO<sub>2</sub>, а затем, при достижении соответствующей температуры, диссоциация образовавшегося CaCO<sub>8</sub>. Так как температура распада доломита примерно на 100° выше температуры диссоциации магнезита, то последний при образовании диссоциирует с огромной скоростью, что приводит к снижению температуры образца иногда на 10—20°. В соответствии с этим на кривой нагревания образуется петля перегрева. Таким образом, в отличие от кальцита и магнезита, диссоциация доломита, даже в условиях нагревания на воздухе, проявляется очень резко. Благодаря этому определение температуры этой реакции менее затруднительно и у различных исследователей дает более сходящиеся результаты: по Байкову и Тумареву (1937) начало диссоциации доломита 734—736°; по Бергу и др. (1944) — 730°, по Ивановой и Феодотьеву (1945) 726°; температуры второй реакции — диссоциации образовавшегося CaCO<sub>3</sub> — соответственно, 904—906, 900 и 887°.

Имеются, однако, случаи когда диссоциация доломита не укладывается в приведенную схему. Так, нередко встречаются образцы, у которых диссоциация начинается задолго до 730° и происходит не внезапно, а с постепенно нарастающей скоростью. Соответственно с этим и петли перегрева на термограмме не образуется. Потапенко (1932), наблюдавший такие явления, связывает их с плохо выраженной кристаллической структурой доломита. Иногда же начало диссоциации лежит значительно выше 730°. Палицин, наблюдавший довольно сильные колебания температур диссоциации доломита при термографическом изучении карбонатных пород Ишимбаевского Приуралья, объясняет его различием в степени окристаллизованности образцов, а также присутствием в составе доломитов избыточного содержания СаСО<sub>3</sub> или MgCO<sub>3</sub> (твердые растворы), соответственно повышающих или понижающих температуру диссоциации.

Берг, Николаев и Роде (1944), на основании специальных экспериментальных исследований Берга (1943), связывают отклонения в характере диссоциации доломитов от ее типичного проявления (внезапная реакция при 730° с петлей перегрева) с наличием в доломите загрязняющих примесей, главным образом с растворимыми солями щелочных металлов. Ничтожные количества этих щелочных солей, как оказывается, способны весьма существенно исказить термограмму доломита. Так, добавка к нормальному доломиту 1% хлористого натрия обусловливает снижение температуры диссоциации примерно на 100° и придает термограмме вид, напоминающий таковую механической смеси магнезита и кальцита, с первой реакцией при 600° и второй при 900°. Петли перегрева при этом не получается. Наоборот, при тщательной промывке водой доломита, обнаруживающего снижение температуры диссоциации, повторная запись для него кривой нагревания обычно дает результаты, приближающиеся к нормальным. В тех же случаях, когда этого не получается и доломит попрежнему диссоциирует при пониженных температурах, по мнению указанных авторов, причина может быть связана с присутствием в доломите нерастворимых солей или даже наличием свободного магнезита, т. е. все же обусловливается примесями.

Ниже приводятся термограммы белых крупнокристаллических доломитов: 1) из Свердловской обл. (фиг. 7); 2) из Челябинской обл. (фиг. 8).

Доломит из Свердловской обл. был проанализирован химиком В. А. Молевой. Его химический состав: 30.48% CaO, 21.24% MgO, 1.20% FeO и потери при прокаливании 47.26%. Оптические константы  $N_o = 1.682 \pm + 0.003$ ,  $N_e = 1.500 \pm 0.003$ .

Температуры диссоциации и общий характер термограмм находятся в полном соответствии с таковыми для нормальных доломитов. Начало диссоциации обоих образцов происходит при 740°, причем получается петля перегрева на 10°. Вторая реакция — диссоциация CaCO<sub>3</sub> — начинается при 870—880°; главное развитие реакция получает при 900°, а заканчивается она при 930—940°.

Чтобы показать влияние на характер диссоциации растворимых солей, на фиг. 9 приводится термограмма для доломита Челябинской обл. с добавкой 1% NaCl, записанная точно в таких же условиях, как и термограмма фиг. 8. Из сравнения термограмм убеждаемся, как сильно влияет NaCl на температуру диссоциации. Образен с добавкой соли обнаруживает







Фиг. 8. Доломит. Челябинская обл.







Фиг. 10. Механическая смесь: 50 мол. % доломита, 50 мол. % магнезита







Фиг. 8. Доломит. Челябинская обл.







отчетливую диссоциацию уже при 600°, причем реакция нарастает постепенно, петли перегрева не получается.

В общем картина вполне аналогична той, какую показала бы термограмма для смеси магнезита и кальцита. На фиг. 10 приводится термограмма для механической смеси магнезита и доломита. Здесь мы видим до некоторой степени независимое друг от друга течение реакций диссоциации обоих минералов, но вместе с тем наблюдаем заметное снижение начала диссоциации доломита и более плавный характер этой реакции.

Для анкерита, представляющего собой в сущности доломит, в котором часть магния и оморфно замещена железом, характер диссоциации аналогичен, но имеет и свои специфические особенности. Эти особенности



Фиг. 11. Анкерит. УССР, Сталинская обл.

приходится отнести за счет FeCO<sub>3</sub>, образующегося наряду с MgCO<sub>3</sub> при распаде анкерита.

На фиг. 11 приведена термограмма анкерита из УССР, Сталинская обл. По данным В. А. Молевой, состав анкерита: 28.88% СаО, 11.46% MgO, 15.36% FeO и потери при прокаливании 44.20%, что отвечает формуле: 1.0 СаО·0.55 MgO·0.42 FeO·1.95 CO<sub>2</sub>, т. е. почти нормальному анкериту: 2 СаСО<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>·FeCO<sub>3</sub>. Показатели преломления анкерита:  $N_o = 1.714 \pm 0.002$ ,  $N_c = 1.524 \pm 0.003$ .

Процесс диссоциации анкерита, как это легко вывести из термограммы, проходит в такой последовательности. Сначала и притом внезапно при 760° происходит распада анкерита на составляющие карбонаты. При этом температура распада оказывается выше температуры диссоциации FeCO<sub>3</sub> и MgCO<sub>3</sub>. Следствием является немедленный по образовании распад этих карбонатов на соответствующие окислы и CO<sub>2</sub>, причем для FeCO<sub>3</sub> он идет быстрее в силу большей упругости диссоциации этого соединения. Процесс распада идет при столь интенсивном поглощении тепла, что температура образца резко снижается, обусловливая появление на температурной кривой гигантской петли перегрева и резкий бросок по вертикали вниз дифференциальной кривой. Одновременно с диссоциацией FeCO<sub>3</sub> начинается окисление образующейся FeO в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> — процесс, в энергетическом отношении противоположный диссоциации (экзотермический). Постепенно нарастая по ходу диссоциации FeCO<sub>3</sub>, окисление в конце концов приобретает преобладающее значение и заставляет дифференциальную кривую изменить отклонение на обратное. Таким образом, возврат дифференциальной кривой после максимума при 690° есть не следствие окончания реакции, а экзотермический подъем окисления. С окончанием его при 820° вновь проявляется продолжающаяся диссоциация MgCO<sub>3</sub>, обусловливая появление второй эндотермической волны, но уже значительно



Фиг. 12. Механическая смесь: 80 мол. % доломита, 20 мол. % сидерита

меньшего размера. Третья эндотермическая реакция, как и у доломита, протекает при 900—920°, отвечая диссоциации образовавшегося СаСО<sub>3</sub>.

Очевидно, что для анкерита сохраняется свойственный доломиту характер диссоциации, но, в отличие от него, здесь первый этап диссоциации термографически разделен на два экзотермическим поднятием, обусловленным окислением диссоциирующего FeCO<sub>3</sub>.

В том случае, если углекислое железо не входит в кристаллическую решетку доломита с образованием анкерита, а представляет собой механическую примесь к доломиту, термограмма такой двухфазной системы должна представлять иной вид, нежели для анкерита, хотя бы по валовому химическому составу образцы были близки друг другу.

На фиг. 12 представлена запись кривой нагревания такой именно смеси, отвечающая 80 мол. % доломита и 20 мол. % сидерита.

Поскольку сидерит не был здесь связан в твердом растворе, его диссоциация и окисление закончились до начала распада доломита; таким образом, термограмма представляет собой как бы последовательную запись кривых нагревания сидерита и доломита. Термическая диссоциация сидерита FeCO<sub>3</sub> изучалась многими исследователями.

Фридрих (1912) термографически изучил три образца природных сидеритов, содержавших в качестве изоморфной составляющей довольно значительную примесь MnCO<sub>3</sub> (4.4, 14.6 и 16.1% соответственно). На кривых нагревания для каждого образца отмечено по одной эндотермической остановке, причем для образца с минимальным содержанием марганца начало диссоциации определено в 400°, для двух последующих в 430 и 460° соответственно. Максимумы реакций (в той же последовательности) при 460, 480 и 500°.

Из этих данных довольно наглядно выступает повышающая температуру диссоциации роль изоморфной примеси MnCO<sub>3</sub>.

Байков и Тумарев (1937) по термограмме бакальского сидероплезита (17% MgCO<sub>3</sub>), зарегистрированной в атмосфере CO<sub>3</sub>, устанавливают политермичность реакции диссоциации данного материала и дают температуру начала ее при 520—530° и окончание при 550°. Роде (1936), на основании детального физико-химического изучения ряда образцов бакальских и алапаевских сидеритов, устанавливает, что диссоциация этих сидеритов в условиях записи кривых нагревания проходит в интервале примерно 400—600°. Далее устанавливается, что во всех случаях нагревания на воздухе, в интервале примерно 550—800°, происходит окисле-, ние образующейся при диссоциации FeO в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, что вызывает на кривых нагревания соответствующий экзотермический эффект. Наконец, наряду с отмечаемыми эндотермическими низкотемпературными реакциями от влажности, сообщается о наличии для некоторых образцов двойного характера (перелом кривой) главной реакции диссоциации, но объяснения этому явлению не найдено.

Полученные названным автором данные составляют основу приводимых Бергом, Николаевым и Роде (1944) сведений о термической диссоциации сидеритов.

В работе Кутберта и Роуланда (1947), посвященной составлению эталонных термограмм для главнейших представителей безводных карбонатов, приведена термограмма и для сидерита. В отличие от всех известных термограмм для этого минерала, она характеризуется наличием одного лишь экзотермического эффекта (450—625°) и полным отсутствием эндотермической реакции диссоциации. Авторы рассматривают полученный результат как баланс в пользу экзотермики тепловых эффектов от распада сидерита и окисления образовавшейся при распаде FeO. Однако такое термическое выражение реакций сидерита является необычным, противоречащим всем литературным данным и повседневной практике термического изучения отдельных разновидностей этого минерала. Пользоваться поэтому приведенной термограммой как эталонной для сидерита отнюдь нельзя.

На фиг. 13 и 14 представлены термограммы двух образцов: 1) крупнокристаллического светлосерого сидерита из Бурят-Монгольской АССР и 2) мелкокристаллического темного сидероплезита (Челябинская обл.).

Первый образец, по анализу В. А. Молевой, содержит: 46.72% FeO, 4.50% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.90% MgO, 8.24% MnO.

Второй: 47.50% FeO, 9.07% MgO, 2% MnO, нерастворимый остаток 4.0%. Константы светопреломления их соответственно: N<sub>o</sub> = 1.852 и 1.839, N<sub>e</sub> = 1.626 и 1.614. Обе термограммы по характеру совершенно тождественны, несколько различаясь лишь температурами, причем процесс диссоциации и связанные с ним дальнейшие превращения материала отображены весьма наглядно.





Начало диссоциации (фиг. 13) определяется резким перегибом кривых при 470°, причем дифференциальная кривая круто и прямолинейно опускается вниз. Затем она очень быстро испытывает перелом и далее при постепенном поднятии температуры образца более медленно отклоняется книзу вплоть до температуры 540°. Отсюда начинается стремительное движение ее в обратном направлении, до нулевой линии, практически по вертикали, а выше нулевой с постепенным замедлением, пока наконец при 890° этс поднятие прекращается и кривая естественным путем возвращается к нулевой линии.

Появление перелома в ходе записи эндотермической реакции мы считаем результатом взаимодействия противоположных энергетических пропессов: диссоциации (эндотермика) и окисления FeO в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (экзотермика). Окисление, являясь следствием диссоциации, естественно должно было начаться с некоторым запозданием (переломная точка) при 475°. Первое время тепловой баланс складывался в пользу эндотермического эффекта (участок от точки перелома до максимума), а с этого момента, вследствие приближения реакции диссоциации к завершению, преобладающее значение приобрел экзотермический эффект, который в дальнейшем также постепенно окончился. Как отмечалось, подобные переломы были фиксированы Роде (1936) для некоторых образцов сидеритов, но факт этот не был им интерпретирован. Нам кажется, что объяснение такого явления содержится и в материалах исследований Роде, но почему-то сам автор не придал ему значения. Чтобы доказать, что экзотермический эффект вызван окислением, Роде записал для двух образцов сидерита параллельные термограммы — на воздухе и в вакууме при отсасывании образующейся газообразной фазы. Один из этих образцов (№ 64а) на термограмме в воздухе имел отчетливый перелом реакции диссоциации. После прокаливания в вакууме для него исчезла не только экзотермическая реакция окисления, но и этот перелом, что совершенно естественно, если стоять на точке зрения нашего представления о его природе. В этих данных мы видим прямое доказательство, что образование излома в процессе диссоциации сидеритов вызвано началом окисления продуктов диссоциации. То же, что этот перелом фиксировался Роде не для всех образцов, вероятно, связано с чисто экспериментальными причинами и, вероятней всего, с недостаточно высокой чувствительностью дифференциальной записи.

# **РОДОХРОЗИТ**

Карбонат марганца — родохрозит MnCO<sub>3</sub> — по термографическому выражению процесса диссоциации и последующего окисления вполне аналогичен сидериту, отличансь от него лишь несколько более высокой температурой начала диссоциации — около 520° С.

Берг, Николаев и Роде (1944), основываясь на данных Роде и Цуринова, относят эндотермический эффект диссоциации родохрозита к интервалу 472—593°, а окисление образовавшегося MnO, сопровождающееся экзотермическим поднятием, к 733—782°. Авторами приводится серия термограмм карбонатномарганцовых руд с переменным содержанием MnCO<sub>3</sub> и CaCO<sub>3</sub>, причем отмечается интересное явление смещения окисления MnO в присутствии CaCO<sub>3</sub> в область более высоких температур.

Кутберт и Роуланд (1947) приводят термограмму для родохрозита, содержащего 57.20% МпО и 38.46% СО<sub>8</sub>, т. е. примерно 93% МпСО<sub>3</sub>. На дифференциальной кривой этого родохрозита четко выражена эндотермическая реакция в интервале 500—685° с максимумом при 625° и более широкая эндотермическая реакция при 800—1000°. Никаких признаков экзотермической реакции окисления на кривой нет. Интерпретируя кривую, первую реакцию (500—685°) авторы относят за счет диссоциации родохрозита, а вторую объясняют влиянием загрязняющих примесей. Поскольку в данном случае, как и для сидерита, термограмма не является типичной, тем более, что она усложнена сомнительным по генезису высокотемпературным эффектом, принять ее в качестве эталонной для родохрозита никак нельзя.

На фиг. 15 приводится термограмма родохрозита (Бурят-Монголия), содержащего, по анализу П. С. Лазаревич, 52.32% MnO, т. е. 84.77% MnCO<sub>3</sub>. Показатели преломления N<sub>o</sub> = 1.816, N<sub>e</sub> = 1.596.



Фиг. 15. Родохрозит. Бурят-Монгольская АССР

Дифференциальная кривая обнаруживает резкое проявление начала диссопиации при 500°. Почти немедленно вслед за этим наблюдается перелом кривой, что мы, по аналогии с сидеритом, относим на счет начавшегося окисления образующейся при диссоциации MnO. При 600° дифференциальная кривая делает резкий бросок вверх и затем постепенно замедляет это свое экзотермическое направление, заканчивая его при 960°. При этой температуре процесс диссоциации и окисления практически можно считать законченным, так как дифференциальная кривая отсюда быстро возвращается к исходному положению. Таким образом, весь процесс термического превращения родохрозита укладывается в интервале 500-960°, причем преобладающее значение в тепловом балансе сначала имеет реакция диссоциации, проявляющаяся от 500 до 600°, а далее — реакция окисления. Термограмма для родохрозита в общем вполне аналогична таковой для сидерита, отличаясь от последней лишь более высокими температурами начала и конца реакций. Это сходство термограмм вполне естественно, если учесть, что и химическая конститупия обоих соединений и характер процессов, проходящих в них при нагревании, однотипны. Поскольку это так, значит, полученные термотраммы правильно отображают сущность явлений и, следовательно, их можно принять за эталонные.

### смитсонит

Карбонат цинка — смитсонит ZnCO<sub>3</sub> — характеризуется наиболее низкой температурой диссоциации среди представителей изоморфной группы кальцита.



По данным Фридриха (1912), записавшего кривую нагревания до 1020° смитсонита, содержащего 98.6% ZnCO<sub>3</sub> и 1.28% CaCO<sub>3</sub>, этот минерал обнаружил единственную реакцию в интервале 395—440°, что и от-

вечает его диссоциации. В пробе, нагретой до 600°, потеря в весе составляла 99.4% теоретического содержания СО<sub>2</sub>.

Кутберт и Роуланд (1947) для смитсонита с 53.80% ZnO и 38.21% CO<sub>2</sub>, т. е. не особенно чистого (около 83% ZnCO<sub>3</sub>), устанавливают начало диссоциации около 300° и максимум реакции при 455°.

На фиг. 16 приводится термограмма для смитсонита из Бурят-Мовгольской АССР; на фиг. 17 — для смитсонита из Казахской ССР. Первый содержит 62.68% ZnO и 35.20% CO<sub>2</sub>, т. е. 96.6% ZnCO<sub>3</sub>; его светопреломление N<sub>o</sub> = 1.838 и N<sub>o</sub> = 1.610; второй — 63.50% ZnO и 34.81% CO<sub>2</sub>, т. е. 97.8% ZnCO<sub>3</sub>. По содержанию ZnCO<sub>3</sub> исследованные нами образцы относительно весьма чистые и значительно выше смитсонита Кутберта и Роуланда.

В полном соответствии с этим находятся также и данные нашего термического изучения смитсонитов. Начало диссоциации отмечается при 370 и 375° и максимум при 450 и 460° соответственно для забайкальского и казахстанского образцов. Более низкая температура диссоциации по Кутберту и Роуланду обусловлена, как уже отмечено выше, разбавлением образца окисью алюминия.

# АРАГОНИТ

Арагонит является неустойчивой модификацией CaCO<sub>3</sub> и при нагревании переходит в кальцит. Так как переход совершается монотропно, то определенной температурной точки перехода нет, а скорость превращения увеличивается с ростом температуры. Сухой арагонит может сохраняться неопределенно долгое время, но эта устойчивость его лишь кажущаяся и обусловлена чрезвычайно малой скоростью превращения при низких температурах.

При 470° превращение арагонита в кальцит совершается полностью в течение нескольких минут; при 425° уже в 1.5 часа, а при 400° даже трехчасовое прокаливание не вызывает заметных изменений в арагоните. В присутствии воды скорость перехода увеличивается. При 340° она уже столь велика, что через 24 часа превращение полностью закончено. При 100° тот же процесс занимает несколько суток. Знак теплового эффекта превращения и величина самого эффекта достоверно не установлены. По этому вопросу в литературе приводятся значительно различающиеся, а иногда и прямо противоположные данные. Лешателье (Chatelier, 1893) на основании калориметрического определения теплот растворения арагонита и кальцита в соляной кислоте установил, что при переходе арагонита в кальцит поглощается 3 кал. на грамм.

По данным Буке (Boecke, 1906), изучавшего этот переход при 470°, теплота реакции оценивается приблизительно в 0.5 кал. на грамм.

Лащенко (1911), измеривший разницу в количествах теплоты, выделяющейся при охлаждении кальцита и арагонита от 465 до 20°, рассчитал из этих данных, что теплота превращения арагонита в кальцит при 465— 470° должна быть равной +27 кал./г. Однако эта цифра является неверной вследствие ошибочного отождествления автором разницы измеренных теплоемкостей кальцита и арагонита при 465° с теплотой превращения, происходившего при этой температуре.

По данным Джонстона Мервина и Вильямсона теплота превращения при 470° может быть оценена приблизительно в 1.8 кал/г, но знак ее неизвестен.

Бакштрем (Bäckström, 1921) вычислил теплоту превращения при 30° в 6.7 кал/г.

Как бы то ни было, все данные сходятся на том, что теплота превращения арагонита в кальцит очень мала, во всяком случае в десятки или даже, может быть, в сотни раз меньше, чем теплота диссоциации CaCO<sub>3</sub>. Не удивительно поэтому, что на кривых нагревания арагонита, записанных при сравнительно невысокой чувствительности пирометра (в силу энергичности реакции диссоциации), тепловой эффект превращения обычно не наблюдается.

Фридрих (1912), зарегистрировавший кривую нагревания для арагонита, содержащего 99.5% CaCO<sub>3</sub>, фиксирует полное тождество ее с кривой нагревания для кальцита и не обнаружил на ней никакого намека на реакцию превращения. Равным образом на дифференцияльной кри-



Фиг. 18. Арагонит. Армянская ССР

вой, приводимой Кутбергом и Роуландом (1947) для арагонита 56.21% СаО и 43.38% СО<sub>в</sub> эффект превращения также отсутствует.

Учитывая все это, мы при регистрации кривой нагревания арагонита, как, впрочем, и других карбонатов, рассматриваемых в данной работе, применили более высокую, чем обычно, чувствительность дифференциальной записи.

Результат вполне оправдал наши ожидания — на термограмме реакция превращения арагонита в кальцит оказалась зарегистрированной. На фиг. 18 приводится термограмма арагонита из Армянской ССР. По анализу В. А. Молевой этот образец содержит: 56.08% СаО и 44.12% СО<sub>2</sub>, т. е. практически является химически чистым СаСО<sub>8</sub>. В соответствии с этим константы светопреломления отвечают чистому минералу  $N_o = 1.684 \pm 0.002$ ;  $N_e = 1.530 \pm 0.003$ .

Как видим по термограмме, превращение в кальцит прошло при 400—420°. Так как реакция эндотермическая, то тем самым однозначно решается вопрос о знаке теплового эффекта превращения при данной температуре. Что эта реакция действительно отвечает превращению арагонита в кальцит, доказывается предельной чистотой материала, а с другой стороны — данными термограммы фиг. 19, которая представляет кривую нагревания арагонита до 600° и последующую кривую охлаждения. Показывая отсутствие теплового эффекта при 400° на кривой охлаждения, термограмма убеждает, что эта реакция протекает необратимо, следовательно, не может быть ничем иным, как монотипным превращением арагонита.

Вместе с тем термограмма показывает, что теплота превращения сравнительно с теплотой диссоциации CaCO<sub>3</sub> весьма мала. На основании исследований Берга и Аносова (1942) в настоящее время имеется возможность определить в первом приближении теплоту превращения арагонита в кальцит по соотношению на термограмме площадей реакций превращения



Фиг. 19. Кривая нагревания арагонита до 600° и кривая охлаждения

и диссоциации. Авторы устанавливают следующую зависимость между отношением площадей реакций и отношением соответствующих им теплот реакций:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = x \frac{S_1}{S_2},$$

где  $Q_1$  и  $S_1$  — соответственно теплота превращения и площадь на термограмме высокотемпературной реакции;  $Q_2$  и  $S_3$  — то же низкотемпературной реакции; x — пересчетный коэффициент, вычисляемый по эмпирической формуле:  $x = 1.0262 + 0.000475 \Delta t$ , где  $\Delta t$  — разность температур обеих реакций.

Соответствующие вычисления проведены нами для двух термограмм на основе данных, приводимых в табл. 1.

Полученные цифры, конечно, не могут претендовать на большую точность, ибо метод их вычисления на практике еще недостаточно проверен. Однако как первое приближение к истинному значению величины теплового эффекта превращения арагонита их вполне можно принять. Во всяком случае, эти данные имеют то неоспоримое достоинство,что знак теплового эффекта здесь определен прямым способом и не может вызвать сомнений.

N	Площадь реакции превра- щения S <sub>1</sub> (мм <sup>3</sup> )	Площадь реакции диссоц. СаСО, S <sub>1</sub> (MM <sup>2</sup> )	Теилота превра- щения кальцита Q <sub>1</sub> (кал/г)	Темп-ра превра- щения арагонита (С)°	Темп-ра диссоци- ации СаСО, (С°)	Δt	Пересчетный коэфф. x = 1.0262 + + 0.0000475 $\Delta t$	Теплота пре вращения арагонита в кальцит прь 400° Q <sub>1</sub>
1	10	1 845	425	400	900	500	1.26	1.83
2	10	1 860	425	400	900	500	1.26	1.81
2	10	1 860	425	400	900	500	1.26	1.81

# ви**т**ер**ит**

Карбонат бария — витерит BaCO<sub>8</sub> — при нагревании до 1100° не обнаруживает реакции диссоциации. Вместо этого, он претерпевает два энантиотропных превращения, которые, сопровождаясь отчетливыми тепловыми эффектами, протекают с большой скоростью и вследствие этого могут служить прекрасным средством для идентификации данного минерала. Первое превращение, в гексагональную β-форму, совершается при 811° и сопровождается значительным тепловым эффектом — по Лащенко (1910) 19 кал/г; второе превращение, в кубическую α-форму — при 982° и характеризуется меньшей теплотой реакции.

При первом превращении витерит, имеющий пластинчатое строение, параллельно оси *C* переходит в монокристалл, а при обратном переходе этот монокристалл распадается на агрегат зерен.

Фридрих (1912) приводит кривую нагревания витерита (99.49% BaCO<sub>3</sub> + следы стронция), на которой четко выражены обе реакции, при 811 и 982°. Автор отмечает, что тепловой эффект при 811° является следствием обратимого превращения, так как контрольное изучение прокаленного образца не обнаружило сколько-нибудь заметного изменения его массы, а, с другой стороны, при охлаждении совершается обратное превращение с экзотермическим эффектом, причем наблюдается некоторое переохлаждение до 40°. По мнению Фридриха, диссоциация витерита возможна только свыше 1100°. Имеются данные о том, что витерит диссоциирует выше точки плавления (1381°).

Кутберт и Роуланд (1947) приводят дифференциальную кривую нагревания витерита из Нотумберланда (74.98% ВаО и 22.40% CO<sub>2</sub>), на которой в виде острых эндотермических пиков (значительного при 811° и малого при 982°) записаны обе реакции превращения.

Таким образом, по различным данным температуры превращений витерита совпадают весьма точно.

На фиг. 20 и 21 приводятся кривые нагревания и охлаждения природного витерита (Туркмения) и синтезированного  $BaCO_3$ , высушенного предварительно при 110°. Первый, по анализу П. С. Лазаревич, содержит 77.38% ВаО и 22.2% СО<sub>2</sub>, Ng =  $1.678 \pm 0.002$ , Np =  $1.530 \pm 0.003$ . Как видим, обе термограммы абсолютно идентичны и находятся в полном соответствии с литературными данными. Температуры превращений, в пределах точности измерения при данной чувствительности записи, равны соответственно 811 и 982°. Оба превращения обратимы, что наглядно показано кривыми охлаждения, на которых соответствующие реакции проявлены противоположным направлением отклонения кривых (экзотермики), причем для превращения при 811° наблюдается отчетливое переохлаждение приблизительно 50—60°.



Фиг. 20. Витерит. Туркменская ССР (нагревание и охлаждение)



Фиг. 21. Витерит осажденный (нагревание и охлаждение)



Фиг. 22. Стронцианит осажденный (нагревание и охлаждение)



Фиг. 23. Церуссит. Таджинская ССР

#### СТРОНЦИАНИТ .

Этот минерал претерпевает обратимое превращение в гексагональную α-форму при 920—929°; но для стронцианита, содержащего примесь CaCO<sub>3</sub>, было замечено снижение температуры до 870—880°. В соответствии с последним находятся данные Фридриха (Friedrich, 1912), который по термограмме стронцианита, содержащего 12.42% CaCO<sub>3</sub> и 0.4% FeCO<sub>3</sub>, определил температуру этого превращения в 830°, причем примесь CaCO<sub>3</sub> отразилась на термограмме в виде самостоятельной слабой реакции при 895°.

Кутберт и Роуланд (1947) приводят дифференциальную кривую для стронцианита, содержащего 67.80% SrO и 30.89% CO<sub>2</sub>. Несмотря на то, что стронцианит был сравнительно чистым (для теоретического состава



Фиг. 24. Церуссит, предварительно прокаленный 3 часа при 350°

SrCO<sub>3</sub> — 70.1% SrO и 29.9% CO<sub>2</sub>), термограмма весьма нечеткая. С 800<sup>e</sup> начинается довольно интенсивная эндотермическая реакция, которая далее переходит в серию более мелких реакций, продолжающихся вплоть до 1000<sup>o</sup>. Авторы склонны придать этой серии реакций значение начала проявления диссоциации, не исключая в то же время вероятности частичного обусловливания ее влиянием посторонних примесей. Возможность проявления на кривой реакции полиморфного превращения ими не обсуждается. Поскольку, таким образом, авторы не нашли однозначного решения вопроса о природе реакций и вместе с тем термограмма дает существенно иные результаты, нежели у других исследователей, ее нельзя считать характерной для стронцианита.

В нашем распоряжении не оказалось достаточно чистого природного стронцианита, поэтому приводимая на фиг. 22 термограмма записана для синтезированного SrCO<sub>8</sub>, предварительно высушенного при 110°. Основываясь на полном тождестве термограмм природного и синтезиро-

#### Сводная таблица результатов

- <u></u>		Светопреломление		
Минералы	Состав по данным анализа (%)	макс.	MEE.	
Исландский шпат	CaO 56.11, CO <sub>2</sub> 43.82	1.658	1.486	
» »	$CaO - 54.82, CO_2 - 43.83$	1.658	1.486	
Осажденный СаСО,	CaCO <sub>3</sub> 99.97	-	_	
Магнезит	$\begin{array}{c} MgO - 47.13, \ CaO - 0.48, \ CO_2 - 51.33 \end{array}$	1.699	1.507	
» · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	MgO - 46.16, CaO - 0.58, CO <sub>2</sub> - 51.50	1.697	1.506	
Магнезит + 1% CaCO <sub>3</sub>			_	
Доломит	СаО — 30.48, MgO — 21.24, FeO — 1.20; пот. при прок. — 47.26	1.682	1.500	
*		-	-	
Доломит + 1% NaCl	—	—	_	
Доломит + магнезит	_	—	-	
Анкерит	СаО — 28.88, MgO — 11.46, FeO — 15.36; пот. при прок. — 44.20	1.714	1.524	
Доломит 80 мол. % + сидерит 20 мол. %	_	_	_	
Сидерит	FeO -46.72, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 4.50, MgO - 2.90, MnO - 8.24	1.852	1.626	
Сидероплезит	FeO — 47.50, MgO — 9.07, MnO – 2.0; нераствор. ост. – 4.0	1.839	1.614	
Родохрозит	MnO - 52.32	1.816	1.596	
Смитсонит	$ZnO = 62.68, CO_2 = 35.2$	1.838	1.610	
*	$ZnO = 63.50, CO_2 = 34.81$	—	_	
Арагонит	$CaO = 56.08, CO_2 = 44.12$	1.684	1.530	
Витерит	BaO $- 77.38$ , CO <sub>2</sub> $- 22.2$	1.678	1.530	
Осажденный ВаСО <sub>3</sub>	-	—		
Осажденный SrCO <sub>3</sub>	-	-		
Церуссит	$PbO - 82.65, CO_2 - 16.3$	2.100	1.800	

ванного BaCO<sub>3</sub>, мы полагаем, что полученная нами термограмма также характерна и для природного стронцианита, тем более, что даваемый ею результат вполне согласуется с данными многих исследователей.

Как видим по кривой нагревания, стронцианит в интервале до 1070° обнаруживает четкую реакцию превращения при 930° (полное соответствие с данными Буке). Кривая охлаждения доказывает обратимый характер этого превращения, причем выясняется, что, как и для витерита, оно проходит с огромной скоростью и при некотором переохлаждении. На кривой нагревания, кроме реакции превращения, начиная с 1070°, намечается слабое отклонение дифференциальной кривой, что, возможно, связано со следами начала появления диссоциации стронцианита.

# церуссит

Термическая диссоциация карбоната свинца (PbCO<sub>3</sub>) — церуссита, как это показано различными исследователями, происходит при низких температурах.

### нагревания карбонатов

		Темпер	атуры реак					
		эндотери	мические		экзотер-	Место взятия образца		
	I	11	III	IV	мич. 1			
_								
	860-920	-		-	-	Краснодарский край		
	860-920		-	-	-	Якутская АССР		
	810910	i —	_	-	—			
	550-610	820-850	-			Чкаловская обл.		
	550—660	<b>8</b> 20—850	-	_	_	Челябинская обл.		
ĺ	550-610	830-860	_	_	-			
i	740-760	880-940				Сверпловская обл.		
	740750	870 <b>—9</b> 30	_	-		Челябинская обл.		
	600-630	860—920	_	-	-			
	550-610	700—730	860920					
	7 <b>606</b> 90	820-850	900-920	-	690—820	УССР, Сталинская обл.		
	520- 530	730-740	870-930	_	610			
	470-540			_	540-890	EVDET-MOHROTLCKAR ACCP		
					0.00	Bypar-moli onichan Acci		
ĺ	510-560	_	-	—	560	Челябинская обл.		
	500-600			—	600 <b>—96</b> 0	Бурят-Монгольская АССР		
	370-450	-	-	-	-	Бурят-Монгольская АССР		
	975 460					Kananana CCD		
	375-400	960 020			-			
	810_990	980920	_	_	_	Армянская ССР		
	800-820	070990	_	_		гуркменская ССР		
	930 940	370	_		-			
	315_340	430-450		800_820	_	Townwaras CCD		
	010-040	100100	000-000	000-020		LAUWARCKAN COL		

Фридрих (1912) определением потери в весе при прокаливании церуссита при 500°, оказавшейся равной 99.9% теоретического содержания CO<sub>2</sub>, показал, что при этой температуре диссоциация полностью закончена. Этот автор приводит кривую нагревания церуссита, содержащего 98.3% PbCO<sub>3</sub>, на которой отображены три эндотермические реакции: 315—335°, 430—460° и 880—890°. Первым двум реакциям приписывается связь с процессом диссоциации, последняя объясняется плавлением твердого продукта диссоциации — окиси свинца.

Кутберт и Роуланд (1947) приводят дифференциальную кривую нагревания природного практически химически чистого церуссита (99.74% PbCO<sub>3</sub>), на которой записаны те же реакции, что и у Фридриха (250— 300°, 360—400°, 820—856°).

На фиг. 23 приводится записанная нами термограмма церуссита из Таджикистана. По анализу химика В. М. Сендеровой минерал содержит 82.65% PbO и 16.3%  $CO_2$ , т. е. 98.95% PbCO<sub>3</sub>. Ng' = 2.100, Np' = 1.800.

Как видим, все три упомянутые выше реакции на приведенной термограмме также представлены вполне отчетливо и в общем при тех же температурах: 315—340°, 430—450° и 800—820°, но, в отличие от предыдущего, наша дифференциальная кривая характеризуется наличием еще четвертой эндотермической реакции при 680—690°, но выраженной менее сильно.

Чтобы выяснить природу всех этих реакций, нами были проведены дополнительные эксперименты.

Прокаливанием образца при 500° в течение З часов удалось установить — и это находится в полном соответствии с данными Фридриха что диссоциация церуссита при этой температуре полностью закончена. Потеря в весе составляла 99.1% теоретического содержания СО<sub>2</sub>.



Дополнительное З-часовое прокаливание другой пробы при 350° обнаружило потерю в весе 83.2%, или, в переводе на язык формул, оста-

оонаружило потерю в весе 85.2 %, или, в переводе на язык формул, остаток состава 5 PbO·PbCO<sub>3</sub>. Кривая нагревания этого продукта (фиг. 24) дала одинарный прогиб при 400—460°, что отвечает второй эндотермической реакции на предыдущей термограмме. Однако площадь реакции на этой кривой оказалась существенно меньшей, чем в первом случае.

Из всего этого следует, что обе первые реакции обусловлены диссоциацией карбоната, но что касается состава продукта, получающегося к началу второго этапа диссоциации, то полученное значение 5 PbO · PbCO<sub>3</sub>, несомненно, завышено в отношении PbO, как это видно из сравнения площадок соответствующих реакций на обеих термограммах. В условиях нормальной записи кривой нагревания, не обеспечивающей достижения равновесия по ходу температуры, состав материала к началу второй реакции, конечно, должен быть несколько богаче содержанием CO<sub>2</sub>.

Далее была записана кривая охлаждения церуссита, предварительно медленно нагретого до 820° (фиг. 25). Эта термограмма обнаруживает слабый экзотермический подъем (650—600°), соответствующий по размерам и температуре (учитывается возможность некоторого переохлаждения) эндотермическому прогибу на кривой нагревания при 680—690°, и таким образом доказывает обратимый характер этой реакции. Поскольку диссоциация церуссита к этому моменту полностью закончена, рассматриваемая реакция полжна быть объяснена как полиморфное превращение. образовавшееся при диссоциации красной модификации РьО (тетрагональная) в желтую модификацию (ромбическую).

Наконеп, прямым наблюдением установлено, что эндотермическая реакция при 800-820° есть результат плавления материала, т. е. желтой модификации РЬО. Некоторое снижение температуры плавления, по сравнению с данными Фридриха, а также химических справочников, обусловлено, повидимому, влиянием загрязняющих примесей.

## ЛИТЕРАТУРА

- Байков А.А. и Тумарев А.С. Разложение природных углекислых солей при нагревании. Изв. АН СССР, ОТН, 1937, № 4, 565-592.
- Берг Л. Г. О влиянии примеси солей на диссоциацию доломита. Докл. АН СССР, нов. сер., 1943, 38, № 1.
- Берг Л. Г. и Аносов В. Я. Определение теплот дегидратации методом кривых нагревания. Журн. общ. хим. АН СССР, 1942, 12, вып. 1-2, 31-41.
- Берг Л. Г., Николаев А. В., Роде Е. Я. Термография. Изд. АН СССР. 1944.
- Иванова В. П. и Феодотьев К. М. О диагностике и количественном определении водных минералов методом термического анализа. Сов. геол., 1945. № 8, 81-91.
- Лащенко П. Н. О теплоемкостях при высоких температурах боритина, витерота, сплавленной извести, кварца и халцедона. Журн. Рус. физ.-хим. общ., 1910, 42, 1604.

- 1004.
  Лащенко П. Н. О превращении арагонита в кальцит. Журн. Рус. физ.-хим. общ., 1911, 48, 793-803.
  Палицин Н. Д. Геохимическое исследование пород Ишимбаевского месторождения нефти. Тр. нефт. геол. разв. инст., 1938, вып. 101.
  Палицин Н. Д. Результаты геохимического изучения артинских карбонатных пород Ишимбаевского месторождения нефти. Тр. нефт. геол. разв. инст., 1939, то 100.
- вып. 115, 206—253. Потапенко С. В. Диссоциация известняков, доломитов и магнезитов. Журн. прикл. хим., 1932, 5, вып. 6—7, 693—703. Роде Е. Я. Железорудные месторождения Алапаевского типа, т. 2. Изд. АН СССР,
- 1936, 161-171.
- Страхов Н. М. и Цветков А. И. К вопросу о распространении магнезита в осадочных породах. Зап. Мин. общ., 1944, № 4. Страхов Н. М. и Цветков А. И. О парагенезисе карбонатных минералов в
- отложениях соленых лагунных водсемов. Мат. позн. геол. строен. СССР. Моск.
- общ. испыт. природы, нов. сер., 1946, вып. 3. В ä c k s t r ö m H. Ueber die Affinität der Aragonit-Calcit-Umwandlung. Zs. f. phys. Chem., 1921, 97, 179-228. B o e c k e H. E. Ueber das Verhalten von Baryum- und von Calciumcarbonat hei hohen
- Temperaturen. Zs. f. anorg. Chem., 1906, 50, 244-248.
- Chatelier Le H. Sur la chaleur de formation de l'arragonite. C. R., 1893, 116, 390-392.
- Cuthbert F. L. a. Rowland R. A. 1. Differential thermal analysis of some Carbonate minerals. Amer. Min., 1947, 32, No 3-4, 111-117.
- Friedrich K. Beiträge zur Kenntnis der thermischen Dissoziation und der Konstitution leichtzerlegharer Mineralien. Chl. f. Min., Geol. u. Paleont., 1912, 616-626, 651-660, 684-687.
- Johnston J., Merwin H. E. a. Williamson E. D. The several forms of Calcium-Carbonate. Amer. Journ. Sci., 1916, 41, 4, 473-512.
- M i t c h e 1 1 A. E. Studien über das Dofomitsystem Journ. Chem. Soc., London, 1923, 123, 1055; Cbl., 1923, 3, 1387.

# АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК ВЫП. 106. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (М. 30). 1949

Гл. редактор академик Д. С. Белянкин

Отв. редактор В. В. Лапин

# к. м. феодотьев и И. в. Борисевич

# К ВОПРОСУ О ТЕРМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ВОДНОГО БОРАТА ПАНДЕРМИТА

Среди группы индерских минералов наше внимание было обращено на кальциевый декаборэт пандермит (Са<sub>4</sub>B<sub>10</sub>O<sub>19</sub>·7H<sub>2</sub>O). Пандермит белого цвета, метаколлоидального строения. Отдельные его зернышки чрезвычайно малы, сферолитообразны, обладают волнистым сферолитоподобным погасанием.

## ОПТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Несмотря на коллоидальный генезис, оптические данные для отдельных образдов хорошо выдержаны. В табл. 1 приведены показатели светопреломления для пандермита Индерского месторождения, на образдах которого производились термические исследования, и для сравнения приведены данные для минерала из Пандерма.

Таблица 1

Месторождение	Ng	Nm	Np	Оптиче- ский ха- рактер	Габитус	Автор иссле- дования
Индерское	1.595*		1.574	Двуос- ный от- рицат.	Ромбиче- ские плас- тинки	Феодотьев
Пандерма	1.595	_	1.571	То же	То же	3
»	1.594	1.591	1.572	» »	» »	Ларсен (1937)

Оптические свойства пандермита

• Показатели светопреломления определены с точностью ± 0.002.

# химический состав

В табл. 2 приведены наши и имеющиеся в литературе анализы пандермита. Все анализы обнаруживают большое сходство между собой. Колебания СаО не выходят за пределы 1%, В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1.5%, Н<sub>2</sub>O — 1.3%. Несмотря на это, в литературе нет единообразного представления о химическом составе пандермита. Большинство исследователей считает состав пандермита отвечающим формуле 4 CaO·5  $B_2O_3$ ·7.5 $H_2O$  или 8 CaO·10  $B_2O_3$ ·15  $H_2O$  (I). Эта формула фигурирует в работах А. В. Николаева (1947). В справочнике Дана (1937) приведена формула: 5CaO·6 $B_2O_3$ ·9 $H_2O$  (II), в справочнике Ларсен — Бермана (1937) приводится для пандермита формула, полобная (I), но с 7 $H_2O$ .

Вычисляя для исследованного нами минерала (колонка 1, табл. 2) отношение главных составляющих окислов, получаем

$$CaO: B_2O_3: H_2O = 4.0: 4.8: 6.9$$

Для установления эмпирической формулы следует учесть, что почти во всех боратах стехиометрия солеобразующих окислов нарушена. Отношения RO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приведенные в табл. 3, во всех анализах завышены. При выводе формулы пандермита следует довести содержание B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до нормы так, как это сделано авторами для других боратов. После этого формула будет содержать CaO и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в отношении 4 : 5, а количество воды будет равно 7.0 мол.

На основании сказанного эмпирический состав пандермита будет характеризоваться формулой следующего вида:

$$4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$$
, или  $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$ .

Таблица 2

•	Индерский р-н Аналитик Е. Н. Егорова		Индерский р-н Аналитик Е. Н. Егорова		Орегон Уитфильд (Witfield, 1887)		Пандерма					
HTM							Уитфильд (Witfield, 1887)		Kpayr (Van't Hoff, 1936)		Bant-Food (Van't Hoff, 1936)	
омпонеі	вес. %	мол. кол.	вес. %	МОЛ. КОЛ.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.	вес. %	мол. кол.
<u></u> д			2		3	I	4			5	6	
SiO			0.07									
ALO	0.00	_	0.07	_		_	_	_			_	
Fe.O.	0.08		0.03									
MnO	Сле	_	Сле-					_	_			_
MILLO	ды		ды	-		_				1		
CaO	32.41	579	32.34	577	32.15	574	32.16	574	32.3	576	31.7	560
MgO	0.11		0.11		_	_	_		! -	<u> </u>	—	—
K <sub>3</sub> O	0.10	-	0.11		—			-	_	-		-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.50	693	48.76	697	48.44	692	48.63	695	49.9	713	49.8	711
CI	Сле- ды	-	Сле- ды	-	-	-	-	. —	-		-	
SO3	0.09		0.28	-		—	-	—	-	<u> </u>		
COa	Не обн.	-	Не обн.	-	-	—	-			-	-	-
H <sub>2</sub> O+	18.02	1 001	18.12	1 006	19.42	1 079	19.40	1 077	18.2	1 011	18.4	1 022
H <sub>2</sub> O-	0.50		0.50	-	_	-	-		-		-	_
Сумма	99.93	_	100.37	-	100.01		100.19	-	100.4	-	99.9	_

Химические анализы пандермитов

		Отноше	enme RO : B,O,
Минерал	Химический состав	теорети- ческое	вычисленное из данных хим. анализа
Гидроборацит	CaMgB₀O <sub>11</sub> • 6H₂O	2:3	2.0:2.83
Иньонт	Ca <sub>2</sub> B <sub>6</sub> O <sub>11</sub> · 14H <sub>2</sub> O	2:3	2.0:2.88
Колеманит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	2:3	2.0:2.92
Курнаковит	$Mg_{2}B_{6}O_{11} \cdot 13H_{2}O$	2:3	2.0:2.81
Индерит	$Mg_{2}B_{6}O_{11} \cdot 15H_{2}O$	2:3	2.0:2.87
Пандермит, индерский	Ca <sub>4</sub> B <sub>10</sub> O <sub>19</sub> .7H <sub>2</sub> O	4:5	4.0:4.81*
Пандермит, Орегон	То же	4:5	4.0:4.82
Пандермит, Пандерма	» »	4:5	4.0:4.90**

Отпошение RO : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вычисленное из химических анализов водных боратов

Среднее из двух анализов.
 Среднее из трех анализов.

### термическое исследование

Полученные нами кривые нагревания пандермита имеют три эндотермических эффекта в интервалах температур: 240-290, 345-445 и 620-650° и два экзотермических эффекта при 690 и 740°, причем второй экзотермический эффект усложнен дополнительным изгибом (фиг. 1)



Фиг. 1. Кривая нагревания индерского пандермита

Впервые кривая нагревания пандермского пандермита была получена А. В. Николаевым (1936). Его исследования показали наличие двух эндотермических эффектов: в интервале температур 225-355° и с началом при 455° и одного экзотермического — в интервале 770—910°.

К этому же времени относятся и термические исследования индерского пандермита, произведенные К. М. Феодотьевым и Е. В. Донской и только частично опубликованные (Болдырева, 1937). На полученной ими кривой нагревания наблюдаются два эндотермических эффекта в интервалах температур: 263—336 и 416—505° и два экзотермических — при 684 и 720° (фиг. 2). На кривой нагревания также записан эффект плавления при 943°.



Фиг. 2. Кривая нагревания индерского пандермита по Феодотьеву и Донской

Цифровые данные по кривым нагревания сведены в табл. 4.

Таблица 4

Месторождение	Эндотер	мические э	ффекты	Экзоте; Ффб	омические Оекты	Автор исследо-
	I	II	III	I	II	вания
Индерский Пандерма Ипдерский	240—290 225—355 263—336	345—445 455 416—505	620 <u>-6</u> 50  	690  684	740 770 — 910 720	Феодотьев Николаев Феодотьев и Лонская

Температуры эффектов на вривых нагревания паидермита (в °С)

Кроме кривых нагревания, нами было произведено обезвоживание пандермита.

В связи с некоторыми особенностями термического поведения боратов, обезвоживание было произведено способом, отличным от общепринятого.

Обычно в большинстве боратов при средних температурах вместе с водой начинает выделяться борный ангидрид. Поэтому принятая методика обезвоживания, в основе которой лежит определение потери веса, именно в этой части была изменена. Определение потери веса было исключено, и вместо него производилось поглощение выделяющейся воды в калиаппарате. Такое видоизменение метода позволило нам избежать ошибок, связанных с потерей (вместе с водой) борного ангидрида.

Для производства обезвоживания была применена трубчатая печь. В трубку печи помещались навески боратов в фарфоровых лодочках.

7\*

С одной стороны к трубке печи была присоединена система осушителей, с другой — два кали-аппарата с серной кислотой. Через всю систему протягивался воздух. Печь была снабжена терморегулятором, поддерживавшим температуру печного пространства на постоянном уровне с точностью ± 1°. При каждой заданной температуре вещество в печи выдерживалось до постоянства веса кали-аппарата, выражавшегося разницей суточных взвешиваний в 0.2 мг. Установка работала круглосуточно. Температуры



Фиг. 3. Кривая обезвоживания индерского пандермита

Фиг. 4. Кривые обезвоживания пандермитов тензиметрическим методом: 'индерского-сплошная линия; пандермскогопунктирная линия

задавались через 50° от 50 до 600°. В результате длительного опыта была получена, в числе кривых других боратов, кривая обезвоживания пандермита, приведенная на фиг. З.

Не удовлетворившись получением кривой обезвоживания по способу, описанному выше, мы произвели тензиметрическое изучение пандермита микротензиметрическим способом по Ф. В. Сыромятникову (1946). Этим способом были записаны кривые для индерского пандермита и для образца из Пандерма. Как видно из фиг. 4, в высокотемпературной части обе кривые чрезвычайно близки, но в низкотемпературной части они существенно различаются.

Для индерского пандермита характерно начало выделения воды при 160°. Выделение воды носит скачкообразный характер. В интервале 190— 240° выделяется 2 мол. H<sub>2</sub>O. Далее одна молекула выделяется постепенно между 240 и 390°. Три молекулы выделяются скачкообразно в интервале 390—440°, а последняя молекула при дальнейшем повышении температуры до 500° уходит постепенно. На тензиметрической кривой для пандермского образца вначале наблюдается замедленное выделение воды, причем начинает она выделяться при 200°. На этой кривой не наблюдается скачкообразного выделения двух первых молекул воды, они выделяются постепенно, небольшими порциями, в интервале 200—370°. Далее, между 370 и 450°, сразу выделяется 4 мол. Н<sub>2</sub>O. Удаление последней молекулы заканчивается при 500°.

Три метода термического анализа, примененные к пандермиту, дали однозначные результаты: вода выделяется в два приема, следовательно, пандермит имеет две степени гидратации.

# оптическое изучение прогретых образцов

Образцы, прогретые до температур 190, 220, 370, 500 и 850°, были вынуты из печи, после того как для них была определена упругость водяного пара. Определение показателей светопреломления произведено иммерсионным способом для четырех образдов. Для пятого, прогретого при 500°, мы определить их не смогли. В табл. 5 приведены результаты оптического исследования и, параллельно им, данные по потере воды. Определение показателей светопреломления произведено с точностью ± 0.003.

Таблица 5

	_	Светопреломление			1		
Семпература (°С)	Потеря воды (в мол.)	Ng	Np	Ng — Np	Характеристика		
20	0	1.595	1.574	0.021	Мелкие пластинки со сферо- литовым погасанием		
190	∽1 .	1.613	1.595	0.018	Агрегаты		
220	vo 2	1.619	1.607	0.012			
370	60	1.613	1.602	0.011	*		
500	7	· <u> </u>	-	-	Анизотропная тонкодисперс- ная масса		
850	Безводн.	1.628	1.594	0.034	Мелкие зерна		

Термооптические данные для нандермита

Начальные стадии потери воды пандермитом сопровождаются ростом светопреломления и одновременным понижением двупреломления. Скачкообразная потеря 2 мол. H<sub>2</sub>O повышает Ng на 0.024 и Np на 0.033 и снижает двупреломление на 0.009. С потерей этой воды процесс роста светопреломления заканчивается, и дальнейшее обезвоживание сопровождается понижением и светопреломления, и двупреломления.

В образце, прогретом до 500°, определить показатели светопреломления нам не удалось, повидимому, в связи с очень тонким агрегатным его строением и участием в нем двух твердых фаз, сильно отличных по своему светопреломлению (кальциевый борат и  $B_2O_3$ ?). Но несмотря на это, его двупреломляющая способность и светопреломление, вероятно, значительно ниже предыдущего (370°) образда. Таким образом, потеря последних четырех молекул воды сопровождается сильным понижением светопреломления.

Особняком стоит последний образец, прогретый до 850°. В нем уже прошли экзотермические реакции, образовавшие новый безводный борат. Показатели светопреломления, приведенные в последней строке табл. 5, характеризуют его с оптической стороны.

# обсуждение результатов

До нашего исследования пандермит в числе остальных боратов исследовал А. В. Николаев (1947). Автор делает попытку объяснить химическое строение водных боратов вообще и пандермита в частности. По Николаеву (1947, стр. 222), строение пандермита отвечает следующей структурной формуле:



При удвоении получаем Ca<sub>4</sub>B<sub>10</sub>O<sub>19</sub> · 7 H<sub>2</sub>O — пандермит.

Построение автора указывает на некоторую однотипность гидроксилов, связанных с бором, и отличие от них гидроксилов, привязанных к СаО. Поставленные между гидроксилами или под ними цифры показывают порядок их выделения при реакциях. Следовательно, вода в пандермите должна теряться в четыре приема: І выделение — 2 мол., II — 2 мол., III — 2 мол., IV — 1 мол.

Настоящие термические исследования, проведенные в широком плане (кривые нагревания, кривая обезвоживания, тензиметрия и термооптическое изучение), указывают на два интервала выделения воды. На кривой обезвоживания мы имеем: первый интервал 190—240°, где выделяется 2 мол. H<sub>2</sub>O, и второй 390—440°, выделение — 3 мол. H<sub>2</sub>O. Промежуточная и оставшаяся вода в количестве 2 мол., как будет показано ниже, относится ко второму интервалу. Тензиметрия дает подобную же картину.

На кривых нагревания мы находим также два интервала обезвоживания. Первое выделение H<sub>2</sub>O наблюдается от 240°. Кривая не успевает вернуться на исходную нулевую линию, как начинается второе обезвоживание, протекающее в интервале 345—445°.

Поглощенное тепло в первом приближении пропорционально максимальной величине возникающей разности температур во время хода эндотермической реакции. Для грубого сравнения количества воды, выделившейся во время первого и второго эндотермических эффектов, воспользуемся этими линейными величинами. Для первого эффекта она равна 22 мм, для второго — 60 мм. Следовательно, выделяющиеся 7 мол.  $H_2O$  делятся в отношении 22 : 60 = 2 : 5 (точнее 1.9 : 5.1). Значит, не только по обезвоживанию и тензиметрии, но и по данным кривой нагревания мы имеем в первом интервале потерю 2 мол.  $H_2O$ , во втором 5 мол.  $H_2O$ .

Обращаясь к данным оптического исследования, видим, что потеря двух молекул H<sub>2</sub>O сопровождается ростом светопреломления без какихлибо заметных нарушений структуры. Это показывает, что первые две молекулы являются гидратными, подвешенными к пакету в виде H<sub>2</sub>O.

Выделение следующих 5 мол. H<sub>2</sub>O сопровождается понижением светопреломления, что связано с уходом гидроксила из постройки, причем освобожденные места оказываются временно не занятыми.

Вещество пандермита, видимо, не успевает полностью распасться. Оно остается еще анизотропным, когда начинается реакция ассоциации. Повидимому, с распадом молекулы связана третья эндотермическая реакция в интервале температур 620—650°, а экзотермическим реакциям отвечает образование нового бората.

Эти высокотемпературные участки процесса требуют еще много работы; окончательные данные по ним послужат предметом наших дальнейших публикаций в области исследования природных боратов.

# ЛИТЕРАТУРА

- Болдырева А. М. Исследование индерита и вмещающей его породы. Зап. Минобщ., 1937, 66, № 4, 651.
- Вант-Гофф и др. Исследование условий образования океанических соляных отложений, в особенности страссфуртских соляных залежей. Химтеорет, Л., 1936, 298.
- Дана Э. С. Описательная минералогия. М. Л., 1937.
- Ларсен Е. и Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроско-пом. М.— Л., 1937. Николаев А. В. Кривые нагревания боратов. Тр. 2-го Совещания по эксперим.
- минерал. и петр. при АН СССР, 1936, 79.
- Николаев А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд AH CCCP, M., 1947.
- Сыромятников Ф. В. Изучение воды палыгорскита путем термического обезвоживания. Сб. Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. Изд. АН СССР,
- M. J., 1946, 142.
   Witfield J. T. Analyses of some natural horates and horosilicates. Amer. Journ. Sci., 3 ser., 1887, 84, 281.

# СОДЕРЖАНИЕ

Crn

	4.
Академиик Д. С. Белянкин. О кристаллическом глиноземе, безводном и водном, в природе и технике	1
Академик Д. С. Белянкин, М. М. Веселовская и В. П. Пет- ров. О сериците вторичных кварцитов Коунрада	10
Б. В. Иванов. К минералогии зонального дпнаса цветной металлургин	17
В. В. Лапин. О ликвации некоторых фосфор и фторсодержащих силикат- ных расплавов	28
А. А. Леонтьева. Влияние содержания окислов железа на линейную ско- рость кристаллизации твердых фаз в базальтовых стеклах	33
В. П. Петров. Волынские габбро-лабрадориты и проблема каолинизации плагиоклазов	47
А.И. Цветков. О растворимости V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> в дионсиде	56
А. И. Цветков. Термоаналитические характеристики безводных карбонатов	67
К. М. Феодотьев и И. В. Борисевич. К вопросу о термическом пове- дении водного бората пандермита	96

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

Редактор издательства И. З. Френкин. Технический редактор А. А. Киселева Корректор Н. Н. Шкуратова

.

РИСО АН СССР М 3299 А-06578. Издат. № 1881. Тип. заказ № 2165. Подп. к печ. 25/VI 1949 г. Формат бум. 70×108<sup>1</sup>/16. Печ. л. 6,5. Уч.-издат. л. 9. Тираж 1000.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10.

Цена 7 руб.