

А К А Д Е М И Я Н А У К С О Ю З А С С Р

Т Р У Д Ы
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 77. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 25)

В. В. ЛАПИН
МАТЕРИАЛЫ ПО ПЕТРОГРАФИИ ШЛАКОВ
СОВЕТСКОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

В. В. ЛАПИН

МАТЕРИАЛЫ ПО ПЕТРОГРАФИИ ШЛАКОВ СОВЕТСКОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ОТ АВТОРА

Занимаясь в течение 13 лет в лаборатории Технической петрографии, руководимой акад. Д. С. Белянкиным, изучением различных продуктов силикатной промышленности (цементы, стекла, шлаки, огнеупоры и т. д.), основное внимание в последние годы я уделял петрографическому исследованию шлаков. За ряд лет мною лично собран большой материал по шлакам на многих заводах черной и цветной металлургии. Значительная часть собранной коллекции шлаков уже обработана, и результаты опубликованы в ряде статей (см. список литературы), многие же разновидности шлаков еще ждут своего исследования. Однако и сейчас накопилось уже достаточное количество наблюдений в области химии, минералогии и микроструктур шлаков, и можно сделать попытку обобщения всего этого материала. Результатом такой попытки является настоящая работа.

Выражаю надежду, что труд этот будет полезен как для петрографов, изучающих природные и искусственные продукты кристаллизации силикатных расплавов, так и для металлургов, производящих шлаки, и силикатчиков-технологов, занимающихся вопросами использования этих шлаков.

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлургические шлаки образуются в процессе выплавки металла за счет расплавления нерудных минералов руды и за счет флюсов, вводимых в шихту для связывания и удаления из металла нежелательных для него примесей; нередко в состав шлака входят минеральные вещества топлива (кокса в домнах, пылеугольного топлива в некоторых отражательных печах и т. д.), а также элементы огнеупорных материалов из футеровки печи (динаса, шамота, магнезита, доломита и др.)¹.

Среди металлургических шлаков первое место по количеству занимают доменные. Ввиду все еще недостаточного использования шлаков нашей промышленностью и дорожным транспортом шлаки в больших массах скопляются в так называемых отвалах. Запасы шлаков в отвалах достигают в нашем Союзе внушительной цифры — примерно до

¹ Помимо металлургических шлаков, существует довольно значительная группа топливных шлаков, возникающих за счет полного или частичного расплавления неорганических составных частей топлива — каменного и бурого углей, торфа, горючих сланцев. В данной работе мы не будем касаться этого типа шлаков.

80 млн. т., из которых на долю доменных шлаков падает около 80%. До 70% отвальных шлаков приходится на Донбасс и Юг, до 25% — на Урал и Восток и до 5% — на центральные районы Союза. Эти большие каменные шлаковые массы, постепенно возрастая¹, как бы входят наряду с естественными горными породами в состав земной коры, создавая положительные формы ее рельефа и образуя шлаковые «возвышенности», особенно заметно выделяющиеся около давно существующих крупных металлургических заводов, расположенных на сравнительно ровной поверхности Донецкого бассейна.

Шлаковые отвалы (при условии, конечно, правильной их организации) становятся своеобразными «месторождениями» полезных каменных материалов и, подобно обычным месторождениям полезных ископаемых, подлежат картированию, опробованию и разработке для нужд, главным образом, дорожного транспорта, цементной промышленности и т. д.

Подобно горным породам, шлаки в отвалах подвергаются выветриванию, причем возникают в качестве продуктов выветривания различные минеральные новообразования в виде, например, кальцита, поргеландита, водных сернокислых солей извести и железа, гидратов окиси железа и глинозема и т. д. Процессы выветривания значительно ухудшают практическую ценность шлака, так же как и горных пород, применяемых в качестве строительных материалов, а потому целесообразнее использовать для нужд промышленности свежие шлаки, а также жидкий шлаковый расплав непосредственно по выходе его из металлургической печи для целей грануляции шлака, для каменного литья, для получения термозита и искусственной пемзы, для шлаковой ваты и т. д.

С петрографической точки зрения шлаки являются искусственными техническими каменными породами. Подобно тому, как горные породы представляют собою ассоциации природных минералов, шлаки являются тоже ассоциациями, но только минералов искусственных. С точки зрения физико-химической, шлаки являются сложными системами (силикаты-сульфиды), как и горные породы, по преимуществу силикатными, а слагающие их минералы и стекло определяются в этом случае как фазы этих полинарных физико-химических систем.

Шлаки могут быть разделены на гетерогенные — продукты кристаллизации высокотемпературных расплавов, и на гомогенные — стекловатые шлаки, переохлажденные расплавы. Гомогенные кристаллические шлаки, т. е. такие, в которых присутствует только одна кристаллическая фаза, практически не встречаются, хотя в отдельных весьма редких случаях мы имеем почти гомогенные разновидности таких шлаков, например шлаки от выплавки хромалюминия и металлического хрома, состоящие почти целиком из корунда, или одна из разновидностей исследованных нами шлаков металлического никеля, почти целиком сложенная окерманитом. С другой стороны, и гомогенные стекловатые шлаки не являются, строго говоря, вполне однофазными. Так, стекловатые доменные шлаки в большинстве случаев окрашены из-за присутствия в них тончайшей суспензии сульфидов; стекловатые шлаки от рафинирования меди окрашены в красный цвет тонкодисперсными не распознаваемыми под микроскопом образованиями куприта; во многих кислых шлаках, благодаря их повышенной вязкости, задерживается то или иное количество металлической фазы, нередко также в тонкораспыленном состоянии.

При исследовании шлаков мы имеем возможность широко использовать правило фаз Гиббса. Поскольку, однако же, правило фаз установлено для идеального случая химического равновесия, а последнее, как известно, далеко не всегда достигается при кристаллизации шлако-

¹ Ежегодный выход доменных шлаков в Союзе составлял до войны около 12 млн. тонн, из которых использовалось промышленностью и транспортом не свыше 30%.

вого расплава, примеры чему будут приведены нами ниже, мы и в случае шлаков можем пользоваться равновесными диаграммами состояния различных силикатных систем лишь с рядом ограничений. Тем больший интерес приобретает в связи с этим изучение случаев неравновесия в шлаках.

Петрографическое исследование шлаков дополняет те данные, которые получаются при экспериментальном изучении полиарных силикатных систем в лаборатории. И с этой стороны наблюдения над шлаковыми микроструктурами, над путями и последовательностью кристаллизации минералов, над явлениями дифференциации шлаковых расплавов могут, наряду с экспериментом, оказать значительную помощь для понимания подобных же явлений в естественных горных породах.

Большую пользу, как мы знаем, принесли уже в этом отношении работы Фогта по шлакам.

Необходимо, конечно, всегда помнить, что все наблюдения над шлаковыми расплавами, совершенно так же как и все экспериментальные данные по «сухим» лабораторным расплавам, следует с большой осторожностью переносить на явления кристаллизации магматических горных пород.

Несмотря на это ограничение, необходимость эксперимента, как одного из методов петрографического исследования, общепризнана; изучение же технических продуктов, подобных шлакам, является своего рода экспериментом с силикатными расплавами, проводимым лишь не в малых объемах лабораторных тиглей, а в крупных масштабах металлургических печей. Правда, в отличие от лабораторного эксперимента состав исследуемых расплавов в последнем случае не зависит от исследователя-петрографа, но это в значительной мере компенсируется тем весьма широким диапазоном колебаний в химическом и минералогическом составе шлаков, которое имеет место при современном развитии металлургии.

Укажем на два момента, определяющих практическую важность петрографического исследования шлаков. Шлак является участником металлургического процесса, играющим весьма серьезную роль при получении металла требуемого качества. Знание свойств этого шлака, фазового его состава, вязкости, температуры плавления и т. д. совершенно необходимо не только для металлурга-исследователя, но и для металлурга-практика. Ответ на эти вопросы дает всестороннее петрографическое изучение шлаков.

Не меньшее значение такое изучение шлаков имеет и для решения вопросов о пригодности шлаков для практического их использования в ряде отраслей промышленности и транспорта: в цементной промышленности (определение фазового состава шлаков), в качестве балласта для железнодорожных насыпей и материала для мощения дорог (микроструктура, фазовый состав, прочность), для каменного литья (фазовый состав, оптимальные температуры кристаллизации, вязкость) и т. д.

Наконец, петрографическое исследование шлаков, как увидим ниже, может быть применено непосредственно на производстве в виде контроля над выплавкой металла, или над получением доменного высокоглиноземистого шлакового цемента, при помощи петрографического экспрессного анализа шлаков.

II. КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ РАБОТ ПО ШЛАКАМ

В настоящем обзоре мы не задаемся целью изложить или хотя бы перечислить все без исключения работы по петрографическому изучению шлаков, а коротко остановимся лишь на основных из этих работ.

В шлаках мы встречаемся с рядом минералов, являющихся в то же время породообразующими (пироксены, оливины, полевые шпаты,

меллиты и т. д.), поэтому вполне естественно, что шлаки очень давно обратили на себя внимание минералогов и химиков.

Первый химический анализ, относящийся к пудлинговому шлаку, был произведен в 1782 г. шведом Римманом (Rimmann), о чем мы имеем указание в статье Carstens u. Kristoffersen (1931); минералогический состав шлака при этом не был освещен. В 1817 г. Hausmann дал первое более или менее полное описание выделяющихся в шлаках минералов и в частности обнаруженных им в шлаках цинкита, графита и железистого силиката, позднее получившего название фаялита. F. Koch в 1822 г. описал встреченные им в пудлинговом шлаке минералы: магнетит, цинкит, Kieselerde и Kieselschmelz (последнее название относится, как и для минерала, описанного ранее Hausmann, к фаялиту). В следующем 1823 г. появилась сводка по шлаковым минералам, принадлежащая Mitscherlich, установившему в этой своей работе принадлежность минерала, называвшегося Eisenoxydulsilikat, к группе оливина.

Соколов в 1857 г. опубликовал результаты своих гонOMETрических и химических определений для ряда перидотов (силикат закиси железа) из различных шлаков.

Первые исследователи шлаков, до Фогта, объектом своего изучения выбирали, главным образом, хорошо окристаллизованные их разновидности и стремились к изучению почти мономинеральных шлаков или более крупных кристалликов, образующихся в шлаковых пустотках, так как такие кристаллики были более подходящими для гониометрических измерений и выделения их из шлака для химического анализа. Для того времени такой выбор был вполне естественным, так как исследователи еще не имели в своих руках поляризационного микроскопа, давшего возможность диагностировать минералы даже в очень мелкозернистых породах и шлаках.

Вместе с тем исследователи, как правило, стремились к перенесению своих наблюдений над шлаками и их микроструктурами на горные породы. Такова, например, работа Vogelsang, относящаяся к 1864 г. В 1875 г. появилась работа того же автора по кристаллитам в стекловатых шлаках. Он сопоставлял шлаковые кристаллиты с таковыми же в горных породах и дал номенклатуру кристаллитов (сферолиты, глобулиты, маргариты и т. д.) — термины, которыми мы пользуемся и по настоящее время.

Интересно отметить, что и родоначальник микроскопической петрографии Сорби (Sorby) также исследовал некоторые доменные и медные шлаки. В своей работе, опубликованной в 1858 г., он описал различные типы включений (стекло и «каменные» включения) в шлаковых оливинах («силикат закиси железа») и пироксенах и дал их зарисовки (при увеличениях от $\times 400$ до $\times 1600$).

Введение поляризационного микроскопа сильно облегчило постановку экспериментальных работ по синтезу минералов и горных пород; ряд выдающихся работ из этой области появился, как известно, во второй половине прошлого столетия (Fougué et Michel Lévy, 1882; Морозевич, 1897 и др.). Морозевичем был экспериментально воспроизведен ряд горных пород (различные базальты, липарит, авгитит, нефелинит и др.) и установлено влияние относительной растворимости минералов и химического состава расплава на последовательность выделения из него минералов.

Этими же вопросами несколько ранее, начиная с 1884 г., весьма детально занимался Фогт (J. H. L. Vogt), перу которого принадлежит ряд капитальных работ, специально посвященных шлакам или в значительной мере базирующихся на изучении последних.

Взгляд на силикатный расплав как на раствор, установление понижения температуры кристаллизации расплава от примесей, а также

значения эвтектических соотношений при кристаллизации расплава определяют физико-химический подход Фогта к шлакам и магматическим горным породам. Учитывая это обстоятельство, а также то, что Фогт в течение ряда лет (1882—1912) систематически уделял внимание металлургическим шлакам, перенося с большим успехом свои наблюдения над этими объектами на процессы кристаллизации магматических пород, мы имеем все основания считать Фогта родоначальником технической петрографии, т. е. той отрасли петрографической науки, которая занимается изучением технических каменных, по преимуществу силикатных, продуктов и которую у нас в Союзе весьма успешно развивает за последние 20 лет, но на гораздо более широкой, чем у Фогта, основе (кроме шлаков, также огнеупоры, технические стекла, цементы и пр.) Д. С. Белянкин с его многочисленными учениками и сотрудниками.

Исследования, специально касающиеся минералогического состава шлаков и состава шлаковых минералов и обнимающие большинство выпедших за последние 30 лет петрографических работ по шлакам, полностью цитируются нами в соответствующем разделе IV настоящей работы, посвященном минералогии шлаков. Поэтому здесь мы остановимся лишь: 1) на более крупных исследованиях по минералогии шлаков, охватывающих обычно целый ряд шлаковых минералов или освещающих минералогический состав какой-либо отдельной группы шлаков, и 2) на работах, затрагивающих другие, кроме специально минералогических, вопросы петрографии шлаков.

Из работ первой группы назовем исследование Whitley a. Hallimond (1919), посвященное в частности минералогии кислых мартеновских шлаков. В них установлено авторами присутствие следующих минералов: тридимит, кристобалит, фаялит, родонит, стекло; ими были выделены из шлаков и проанализированы химически железистый родонит и метасиликат, содержащий 15.95% FeO, 15.1% CaO, 12.95% MnO и 5.26% MgO и относящийся, по видимому, к минералу фогтитового типа. Другой обширной работой, но уже из области доменных шлаков, является исследование Mc Caffery и Oesterle (1924 и 1927). На основе работ американцев (Ранкин и Райт) по системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и своих личных наблюдений и опытов авторы изучили зависимость между химическим и минералогическим составами шлаков и свойствами последних. Наноса составы доменных шлаков на тройную, а затем и на отдельные разрезы четверной ($\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) системы, авторы построили модель этой последней. Анализ ее позволил авторам выделить следующие три группы доменных шлаков по их минералогическому составу: 1. Кремнекислота-бисиликат кальция (CaSiO_3) — анортит и пироксен — древнеугольные шлаки. 2. Бисиликат кальция-анортит-геленит-мелилит — шлаки коксовой плавки. 3. Геленит-анортит-окерманит-монтichelлит — шлаки коксовой плавки.

В работе Colclough (1936) указывается, что из 22 минералов, приводимых в цитированной выше работе Mc Caffery и Oesterle, практически встречаются в доменных шлаках коксовой плавки семь минералов, а именно: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит), $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (геленит), $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (окерманит) и $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (монтichelлит) с одновременным присутствием в шлаке, согласно данным Mc Caffery, не более четырех из этих минералов.

Автор дает зависимость между вязкостью и минералогическим составом шлаков.

К доменным же шлакам относится небольшое, но весьма интересное исследование Angel (1928) по минералогии одного хорошо закристаллизованного шлака, в котором автор обнаружил мелилит, оливин и пироксен-шефферит. Angel дает сравнение шлаковых минералов с природными и сопоставляет состав шлака с составом некоторых контактно-

метаморфических и магматических пород (альенит, пульянит, ункомпагрит, мельтейгит), пользуясь при этом индексами Ниггли.

Минералогия нескольких образцов кислых доменных шлаков, специально закристаллизованных путем медленного охлаждения в большом объеме (выливание шлака в яму), описана Ноenes (1939); им установлены в таких шлаках знортит, пироксен, игольчатый минерал (повидимому, псевдоволластонит), мелилит и лейцит. Пользуясь, как и Angel, индексами Ниггли, автор сравнивает состав изученных им шлаков с составами пород габбро-диоритового типа, якупирангитом, пироксеново-мелилитовыми породами и такими метаморфическими образованиями, как родингит с гроссуляром и диаллагом. Он отмечает при этом более низкие значения в кислых доменных шлаках индексов «fm» и, наоборот, значительно более высокое значение «с» при одинаковых «si».

Подобное же исследование путей кристаллизации и выделяющихся минералогических фаз кислого доменного шлака, доставленного нами с Серовского завода, было произведено в лабораторных условиях Цветковым и Бельштерли (1941). Химический и минералогический состав этого шлака представлен в столбце 7 табл. 1 и 10.

Петрографии доменных шлаков посвящены также работы Блюмена (1933 и 1939), разбирающего вопрос о конституции доменных шлаков, которым он приписывает общую формулу: $2RO \cdot SiO_2 + RO \cdot SiO_2 + nRO \cdot pAl_2O_3 \cdot rSiO_2 + RS$.

Большое исследование минералогического состава медных и свинцовых шлаков было произведено Mc Lellan (1930), особое внимание уделенным медному конверторному шлаку. В последнем автором, путем выделения из шлака и химического анализа, констатирован силикат, по внешнему виду фаялитового типа, но отличного от последнего состава, отвечающего формуле $4FeO \cdot 3SiO_2$, а также магнетит, содержащий в твердом растворе другие члены группы шпинели и FeS.

По свинцовым шлакам появилось в 1935 г. весьма тщательно с методической стороны проведенное исследование Faber. Автор констатировал в своих образцах фаялит, виллемит, α -цельзиан, цинковую обманку и вурцит, магнетит, очень немного полевого шпата, сульфиды меди и свинцовый блеск. Им широко применялось деление шлака на фракции и выделение отдельных минералов центрофугированием в тяжелых жидкостях и была проведена большая работа по химическому анализу минералов. Для случая свинцовых шлаков Фабер дополнил метод определения Fe_2O_3 и FeO в присутствии серы, введя избыток $HgCl_2$ для связывания сероводорода, образующегося при растворении шлака в HCl и восстанавливающего Fe_2O_3 , что препятствовало правильному определению последней.

Не менее интересной и с химической стороны широко поставленной работой является исследование богатых марганцем шлаков, проведенное Carstens и Kristoffersen (1931). Один из авторов (Kristoffersen) произвел большое количество химических анализов шлаков и выделенных из них химическим путем минералов (повидимому, все же не всегда в достаточно чистом виде). Авторами описаны в этих шлаках: родонит, тефроит, марганцевая шпинель, алабандит, гаусманит, перовскит, кальциевый тефроит, манганозит, кубическая модификация карборунда, окерманит, геленит, мелилит. Впервые для шлаков ими описаны чисто марганцевая шпинель, карборунд и своеобразный перовскит сложного состава. Подобный же сложный перовскит описан был в том же году одним из названных авторов (Carstens, 1931) из ультраосновного титанистого шлака. При первом исследовании (Carstens, 1928) автор определил его как монооксид титана TiO, но более тщательное изучение минерала путем выделения из шлака и химического и рентгеновского анализа дало такой его состав: SiO_2 —1.67, TiO_2 —37.73, Al_2O_3 —22.57, CaO—39.23, сумма — 101.20. Расчетный состав определен автором в та-

ком виде: $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ —61.60%, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ —30.54%, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ —7.61%, TiO_2 —1.45%.

Минералогией доменных высокотитанистых шлаков занимался еще ряд исследователей, а именно: Малахов (1934, 1935), Сыромятников (1934, 1935), Григорьев (1939), Брицке, Тагиров и Шманенков (1941). Первый из указанных авторов установил в этих шлаках присутствие гиперстена, базальтической роговой обманки, рутила, перовскита. Сыромятников, кроме указанных минералов, определил геленит, ольдгамит, раскисленный рутил, по анализу выделенного минерала имевший состав: TiO_2 — 32.3, Ti_2O_3 — 64.7, V_2O_5 — 3.0% (формула по автору, Ti_3O_5). Наконец, в коллективной работе Брицке, Тагирова и Шманенкова приводятся данные исследования Рудневой по минералогии титанистых шлаков от плавки титаномагнетитов с введением в шихту нефелиновых шенитов. Установлены следующие минералы: перовскит, восстановленный рутил, «коричневый минерал» (титансодержащий, ближе не определенный авторами минерал), мелилит, авгит, шпинель и стекло.

Совершенно своеобразными являются изученные Белянкиным и Шумило (1938) и позднее Белянкиным и Лапиным (1941) шлаки от выплавки металлического марганца, состоящие из марганцевой шпинели ($N = 1.79$ — 1.81), алюмината $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ($N_g = 1.652$, $N_p = 1.617$ и $N_g = 1.655$, $N_p = 1.620$) и нового, ранее не описанного марганцевого алюмината, для которого Белянкин и Шумило установили состав: $2(\text{Mn}, \text{Ba}, \text{Mg}) \text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($N_g = 1.711$, $N_p = 1.691$, или $N_g = 1.714$, $N_p = 1.694$). Помимо этих трех минералов, Белянкин и Лапин нашли в подобных шлаках еще алабандит (MnS) и минерал, судя по светопреломлению, близкий к нормальному β -глинозему.

Минералогия ванадистых передельных шлаков освещена, по данным исследования Четверикова, в книге Соболева (1936). Кислые бессемеровские шлаки этого рода состоят из стекла, тридимита и магнетита, а в основных мартеновских, полностью закристаллизованных шлаках выделяются фаялит, магнетит и метасиликаты типа клиноэнстатита и геденбергита. Ванадий, по Соболеву, находится в бессемеровских шлаках в рудной их части, а в мартеновских делится примерно поровну между нею и силикатами. При исследовании этих шлаков (см. минералогическую часть работы) нами установлена иная картина (Белянкин и Лапин, 1943), а именно, что в мартеновских шлаках ванадий входит, главным образом, в состав хромшпинелида, в незначительном количестве присутствует в пироксене и практически отсутствует в оливине.

Весьма интересна работа Белянкина и Иванова по шлаковым монтichelлитам (1931), в которой устанавливается зависимость оптики монтichelлитов от их химического состава. Далее укажем на работу Лапина по детальному изучению некоторых силикофосфатов из томасовских шлаков (1939); его же работу, впервые осветившую минералогию различных шлаков дуговой электросварки стали (1941); впервые для шлаков описаны в них кустидин, вильомит, пирофанит, гейкилит и т. д. Тот же автор установил впервые для шлаков наличие ликвации силикатного шлакового расплава при выплавке ферромолибдена (Лапин, 1938).

Назовем еще три небольшие работы, относящиеся к отдельным шлаковым минералам, а именно: исследование Веселовским (1934) графита из шлака литейного чугуна, исследование Carstens (1933) тридимита из рожштейнового шлака и, наконец, кристаллографическое исследование корунда из шлака металлического хрома, произведенное Курнаковым, Корниловым и Бокием (1938).

Как на материал для сопоставления с минералогическим строением металлургических шлаков сошлемся еще на сравнительно недавно вышедшие исследования по минералогии шлаков от сжигания каменного угля в топках мусоросжигательниц крупных городов (так называемые «Müllschlacken»). Здесь следует назвать в частности работы Koch

1933г., 2), Müller (1930) и Grün и Manecke (1931). В этих шлаках очень частым минералом является полевой шпат состава от битовнита до анортита, далее волластонит, пироксен диопсид — геденбергитового ряда; в более кислых разностях прибавляется к этим минералам стекло, в более основных — мелилит; иногда выделяется азгит, нефелин. Эти шлаки, как отмечают указанные авторы, ближе подходят к составам горных пород, чем металлургические шлаки. Согласно диаграмме, построенной Grün и Manecke, в системе $\text{SiO}_2\text{—CaO} + \text{MgO} — \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ поля базальтов и «Müllschlacken» соприкасаются между собою.

Следует упомянуть еще об исследовании Белянкиным (1930) минералогии двух шлаков, принесенных морскими течениями на Новую Землю и на Кольский полуостров,— один из Англии, другой из Америки.

Структуры высокоглиноземистых шлаков из доменных и электропечей описаны в работах Белянкина и Торопова (1935), Малахова (1937) и Белянкина и Лапина (1942). Авторы первой статьи на основе изучения микроструктур большого количества образцов шлаков установили, что при кристаллизации последних получают структуры, отличные от тех, которые следовало бы ожидать в соответствии с эвтектической схемой по диаграмме Ранкина и Райта для системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. Вместо порфирированных вкрапленников первой фазы и более мелкокристаллических пергамитовых взаимных прорастаний первой и второй фаз кристаллизации возникают в шлаках импликационные структуры, обусловленные одноприемной кристаллизацией каждой фазы. Авторы обращают внимание на то, что подобный ход кристаллизации широко распространен в магматических горных породах. Малахов устанавливает в высокоглиноземистых шлаках возникновение ряда структур, которые он, по аналогии со структурами горных пород, определяет как диабзовую, такситовую, гранулитовую, панадиоморфнозернистую, пойкилитовую, эвтектическую, графическую.

Рассмотрению методики исследования шлаков посвящена, кроме цитированной выше работы Faber (1935), также статья Glaser (1928). Последний рассматривает следующие методики: определение вязкости, термический анализ методом дифференциальных кривых нагревания, определение удельной теплоемкости и теплоты кристаллизации, оптико-минералогические исследования в прозрачных и полированных шлифах и использование равновесных диаграмм состояния шлаковых систем. В связи с последним вопросом укажем на очень обширное исследование Kögber и Oelsen (1940), касающееся применения данных диаграмм состояния целого ряда изученных двойных и тройных систем в практике металлургических процессов.

Специальную группу работ составляют исследования по изучению микроструктур доменных и особенно основных мартеновских шлаков по ходу плавки металла. Исследования эти преследуют обычно практическую цель контроля над ходом металлургического процесса, и поэтому точной расшифровке состава отдельных минералогических фаз придается второстепенное значение. По доменным шлакам назовем работу Whiting (1938). Она интересна, между прочим, в методическом отношении, так как автор показал в ней преимущество подсчета содержания шлакового закисно-железистого силиката в аншлифах перед подсчетом его в прозрачных шлифах. По мартеновским шлакам к этой категории работ относятся: исследования Иньшакова (1935) с микроскопией Четверикова по хромистым мартеновским шлакам; статьи Wilson (1920), Ferguson (1934), применившего в работе как прозрачные шлифы, так и аншлифы с травлением последних 5% уксусной кислотой, Singewald (1937), по ходу плавки выделившего три типа шлаков: 1) начало плавки — монтичеллитовые шлаки с дендритами состава $\text{FeO} — \text{MnO}$, 2) середина плавки — шлаки с $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, периклазом и кристаллитами из основных окислов и 3) при дальнейшем увеличении извести — шлаки

с $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, периклазом и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, а в еще более основных шлаках также и свободной известью. К подобного же рода работам относится появившееся в последнее время исследование Bischof (1940), которым в составе шлаков различаются: А — ортосиликат Fe, Mg и Ca, В — твердые растворы окислов Fe и Ca и С — известь и сульфиды, а также работа Tenenbaum и Joseph (1941), пользовавшихся при своем исследовании только аншлифами, причем для распознавания ортосиликата — R_2SiO_4 , где R = Ca, Fe, Mn, Mg, они применяли травление 0.5% HCl. Кроме указанного ортосиликата, констатированы ими Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, твердые растворы MnO и FeO, периклаз, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и CaO.

Особое место занимают редко попадающие в руки современных исследователей шлаки древней металлургии, чаще всего обнаруживаемые геологами и петрографами при полевых исследованиях. Так, Москвин (1933) описал тефронт из древних железистых шлаков, встреченных им в различных частях Алайского и Туркестанского хребтов.

Мнсю был исследован ряд образцов древних шлаков, найденных Аташенов в Прибалхашском районе (Саяк). Среди этих шлаков описаны мною разновидности: 1) состоящие в основном из зеленого слабо плеохроичного пироксена, повидимому, относящегося к типу диопсид-геденбергита, содержащего в твердом растворе Fe_2O_3 , 2) шлаки, содержащие одновременно волластонит и псевдолластонит, что свидетельствует о сравнительно невысоких температурах процесса плавки (точка перехода α - в β - $\text{CaSiO}_3 = 1200^\circ$), 3) шлаки существенно монтичеллитовые, содержащие, кроме того, магнетит и гематит. В этих шлаках установлено мною также присутствие металлической меди. Характерно для них частое присутствие шихтного кварца, иногда слабо измененного, и кусочков невосстановленной руды, что является естественным следствием несовершенства древнего металлургического процесса, при котором эти шлаки образовались.

В заключение литературного обзора остановимся еще на некоторых более новых работах, затрагивающих вопрос о применимости наблюдений над шлаками к естественным горным породам. Назовем здесь статью Левинсон-Лессинга (Loewinson-Lessing, 1933) и работы Koch (1933₂, 3, 1936). Левинсон-Лессинг отмечает, что несмотря на ряд существенных особенностей шлаков все же они имеют общие черты с магматическими горными породами, как продукты кристаллизации расплава. Изучение процесса кристаллизации и дифференциации шлакового расплава должно оказать помощь в исследовании подобных явлений при кристаллизации горных пород.

В работе Koch (1936) дается краткая история изучения шлаков, причем особое внимание автор уделяет топливным (Brennstoffschlacken) и «мусорным» (Müllschlacken) шлакам. По Коху, шлаками являются побочные продукты, возникающие при высокотемпературных технических процессах, во время которых они полностью или частично переходят в жидкое вещество сложного химического состава; застывают они затем при быстром охлаждении преимущественно в стекло, а при медленном — в смесь из кристаллических силикатов, соединений типа шпинелей и сульфидов, а также фосфатов и др., причем характерно частичное присутствие я в этом случае стекла. Кох выдвигает ряд задач по дальнейшему изучению шлаков и высказывает убеждение, что петрология может черпать ценные сведения из наблюдений над шлаками и, наоборот, опыт петрологии может быть полезен для исследования шлаков.

К этой же группе работ относится ряд статей Д. С. Белянкина, опубликованных начиная с 1929 по 1942 г. В них автор сопоставляет, между прочим, характер процессов, протекающих в различных технических продуктах силикатной и металлургической промышленности, с природными процессами и приводит такую таблицу (1932₁, 1936).

Петрографические, генетические и структурные типы	Примеры из техники
Изверженные горные породы	Металлургические шлаки, шмельцемент, стекло, плавленный корунд, шпинели и пр.
Метаморфические горные породы	Динас, шамот, цементный клинкер, фарфор
Осадочные породы	Бетон, цементные растворы разного рода, силикатный кирпич и пр.
Контактные образования	Зоны отработавшего динаса, защитные корки шамота
Пневматолитические тела	Новообразования на стенках и на кирпичах регенеративных камер металлургических и стекловарных печей
Включения	Камни в стекле
Специальные магматические структуры	Стекло, сферолиты, флюктуационные структуры в частично закристаллизованных стеклах, полосатый динас

В другом месте (1942) Белянкин проводит сопоставление физико-генетических типов естественных и искусственных каменных пород в таком виде:

Давление	Температура	Типы пород
Низкое	Низкая	Осадочные и часть технических (затворенный цемент, бетон). Метаморфические и пегматиты
Высокое Высокое	Умеренная Высокая	
Низкое Низкое	Очень высокая Крайне высокая	Интрузивные и часть метаморфических Эффузивы, лавы Большинство технических пород

III. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ШЛАКОВ

А. Общий химизм шлаков и сравнение его с химическим составом горных пород

Химический состав металлургических шлаков был широко освещен работами Фогта. Позднее на химизме шлаков довольно подробно останавливались Левинсон-Лессинг (Loewinson-Lessing, 1932, главным образом по материалам Фогта) и Кох (Koch, 1936). Обстоятельные исследования химического состава отдельных групп шлаков выполнены Carsten и Kristoffersen (1931) — по марганецсодержащим шлакам и Faber (1935) — по свинцовым шлакам.

Со времени Фогта возник целый ряд новых металлургических процессов, давших и новые по химическому составу типы шлаков: ферромолибденовые, феррохромовые (электропечные и доменные), ферробольфрамные, силикомарганцовые, хромалюминиевые, электросварочные, металлических марганца, никеля и хрома, ванадистые передельные —

мартеновские и бессемеровские, новые типы шлаков от выплавки олова, конверторные от продувки феррохрома, кислые шлаки медеплавильной отражательной печи и т. д. В процессе исследовательских работ возникают новые своеобразные шлаки, например шлаки, богатые цирконием, редкоземельными элементами и т. п.

Наряду с этим происходит частичное изменение химического состава шлаков и в таких давно уже установившихся процессах, как доменный и мартеновский; так в большинстве изученных Фогтом доменных шлаков содержалось много магнезии (10—22%) и немного глинозема (4—10%), а в наших современных доменных шлаках обычно содержится глинозема от 10 до 24%, а магнезии — 2—4%. Появилась у нас в Союзе в последние годы также тенденция к переходу на более кислые доменные шлаки (при плавке на коксе), экономически более выгодные благодаря более низким температурам их плавления. В мартеновском процессе мы встречаем исследовательские плавки, проводимые на шлаках, обогащенных глиноземом и магнезией, шлаки, сильно обогащенные известью, или шлаки, содержащие большое количество хрома, например до 39% Cr_2O_3 при переплаве в мартене высокохромистых отходов стали.

Большинство этих новых шлаковых типов были в той или иной степени изучены нами. Из большого числа анализов, имеющих в нашем распоряжении, мы выборочно поместили в табл. 1 шестьдесят восемь (66 + 4а + 11а) наиболее типичных анализов, характеризующих химический состав следующих разновидностей исследованных нами шлаков:

1. Доменные основные
2. » кислые
3. » от плавки бокситов на чугун и высокоглиноземистый цементный шлак
4. Доменные титанистые от плавки титано-магнетитов
5. » феррохромовые
6. Мартеновские основные обычные, скрап-процесса и рудного процесса
7. » основные с повышенным содержанием глинозема и магнезии
8. Мартеновские основные с повышенным содержанием извести
9. » ванадийные передельные
10. Бессемеровские » »
11. Сварочные из нагревательных печей
12. Ферромарганцовые
13. Феррохромовые из электропечи
14. Ферровольфрамовые
15. Ферромolibденовые
16. Металлического хрома и хромалюминия
17. » никеля
18. Силикомарганца
19. Конверторные от выплавки меди
20. Медеплавильные отражательной печи обычные
21. Медеплавильные отражательной печи кислые от плавки шихты из сульфидных и окисленных руд
22. Медеплавильные ватержетной печи
23. От выплавки свинца
24. От выплавки олова
25. Дуговой электросварки стали
26. Томасовские

Табл. 1 характеризует химический состав отдельных изученных нами образцов шлаков. Эти же данные, но в более обобщенном виде, с указанием пределов колебаний окислов по группам шлаков, мы свели в табл. 2, где шлаки расположены по возрастающему содержанию в них кремнекислоты. В табл. 2 включены дополнительно не фигурирующие в табл. 1 шлаки — основной и кислой электроплавки стали, мартеновские кислые, ваграночные и бессемеровские (данные заимствованы нами из книги Смоляницкого, 1936).

Таблица 1 (продолжение)

Компонент	Доменные высокотемпературные										Спектро-марганцовый	Электроплавочные шлак				
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23		24	25	26		
SiO ₂	6.78	6.28	4.68	6.26	5.34	8.31	4.96	45.31	15.21	24.58	38.72	37.03	40.26			
TiO ₂	0.34	1.41	0.50	0.25	0.49	ср.	—	0.10	2.78	12.08	9.36	10.52	11.56			
Al ₂ O ₃	46.91	48.82	50.57	51.57	53.15	53.92	55.47	3.84	0.49	3.46	1.88	9.42	10.03			
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	2.96	0.48	0.13	—	—			
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Fe ₂ O ₃	0.79	4.09	1.16	1.22	0.90	0.49	—	нет	0.15	0.16	1.12	10.91	0.84			
FeO	1.15	—	0.15	—	—	1.00	—	0.21	1.82	20.50	11.35	13.02	7.62			
MnO	—	—	0.02	—	—	—	—	32.80	2.51	31.56	27.17	8.99	9.85			
MgO	0.80	—	0.72	—	—	0.21	—	0.44	0.02	0.46	1.36	0.22	0.98			
CaO	42.82	37.64	42.30	39.48	38.59	35.48	33.57	11.79	54.47	0.36	8.96	6.11	11.68			
BaO	—	—	—	—	—	—	—	2.10	—	—	—	—	—			
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0.77	0.11	1.83	0.45	—	—			
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0.26	4.24	3.37	2.81	3.78	7.21			
SO ₃	—	—	—	—	—	—	—	1.09	0.31	—	—	—	—			
S	—	—	—	—	—	—	—	0.58	—	—	—	—	—			
P ₂ O ₅	0.47	—	—	—	—	0.41	—	—	—	—	—	—	0.06			
F ₂ O	0.21	—	—	—	—	0.40	—	—	—	—	—	—	0.02			
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
CuO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
+H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Плот. при прок.	—	—	0.07	—	—	—	—	0.48	—	—	0.04	1.20	—			
Сумма . . .	100.27	98.24	100.27	98.78	98.47	100.22	100.00	99.77 —O ₂ =F ₂ 0.29	110.09 =—F ₂ 10.53	99.50	99.61	100.00	100.11			
								99.48	99.56							

Таблица 1 (продолжение)

Компоненты	Металлического никеля из электропечи										Домен- ного рохоро	35	Ферро- марганца	36	37	Медный вагержа- ктный	38	39
	27	28	9	30	31	32	33	34										
SiO ₂	40.44	45.12	48.59	31.02	30.74	39.30	28.00	38.96	25.62	30.15	32.59	35.70	30.16					
TiO ₂	0.50	0.27	—	0.38	—	—	—	—	—	—	—	0.15	—					
Al ₂ O ₃	6.70	2.64	7.95	3.82	(+Fe ₂ O ₃)8.43(+FeO ₃)7.82	—	5.06	14.23	30.10	12.48	14.12	3.26	7.40					
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
Fe ₂ O ₃	0.16	0.15	0.54	0.12	—	—	0.45	1.64	—	—	—	1.28	—					
FeO	0.09	1.31	—	0.49	—	—	—	—	—	0.33	0.48	43.80	—					
MnO	0.05	0.04	—	—	—	—	—	—	—	30.82	14.02	0.05	50.14					
MgO	9.40	15.20	15.45	29.93	—	—	33.20	11.25	16.23	2.90	2.45	0.90	0.80					
CaO	38.53	30.50	26.65	32.32	24.45	24.70	13.24	11.40	27.82	21.88	35.03	8.10	3.30					
BaO	—	—	—	—	33.89	25.04	—	—	—	—	—	0.10	1.20					
K ₂ O	0.21	0.24	—	0.05	—	—	—	—	—	—	—	0.33	—					
N ₂ O	1.21	1.22	—	0.41	—	—	—	—	—	—	—	0.17	—					
SO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
S	—	0.03	0.04	—	0.03	—	0.02	0.03	—	—	—	—	—					
P ₂ O ₅	нет	нет	—	—	—	—	—	—	—	1.44	1.25	нет	2.60					
F ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.35	3.45					
CuO	0.01	нет	0.15	—	0.15	—	—	—	—	—	—	0.25	0.75					
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	нет	—					
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
NiO	1.70	1.82	0.80	1.67	—	0.41	—	—	—	—	—	—	—					
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—					
H ₂ O	0.21	0.12	0.05	нет	0.03	—	—	—	—	—	—	0.03	—					
Плот. при прок.	0.31	0.15	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	1.90	—					
Сумма	100.18	100.11	100.24	100.23	100.15	97.27	100.08	100.10	99.77	100.03	99.98	100.70	99.91					
												—0.13						
												99.57						

35 Домен-ного рохоро
36 Ферро-марганца
37 Медный вагержа-ктный
39

Таблица 1 (продолжение)

Компоненты	40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		
	Медь в отжигательной печи				Свинцовый				Продукта ферро-хрома				Феррохромовые из электропечи				Томасовский				Основные марганцевские						
SiO ₂	56.52	51.80	27.42	52.25	21.49	35.46	38.07	38.69	4.85	25.16	15.07	22.47	21.00														
TiO ₂	—	1.25	0.28	—	0.17	0.18	0.22	0.28	0.02	0.56	0.47	0.46	—														
Ti ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
Al ₂ O ₃	12.13	24.50	5.00	15.82	10.84	8.77	14.62	8.06	0.84	2.64	1.97	5.36	9.69														
Cr ₂ O ₃	—	—	—	18.53	20.25	2.22	5.88	19.40	нет	0.95	0.83	2.02	2.14														
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
Fe ₂ O ₃	—	0.25	1.43	—	1.15	1.44	0.28	0.50	24.92	2.16	3.22	нет	4.56														
Fe ₃ O ₄	17.18	9.44	31.57	0.86	3.33	1.11	1.12	0.96	нет	13.27	11.39	6.94	5.05														
MnO	0.11	0.12	0.34	2.37	0.08	1.11	0.31	0.49	5.86	17.88	9.45	9.86	11.00														
MgO	—	1.06	1.31	8.86	15.28	10.46	19.16	11.72	2.95	6.41	15.87	18.33	9.58														
CaO	10.07	7.67	14.45	нет	27.36	39.84	20.26	17.50	42.35	28.37	41.36	33.65	36.85														
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
K ₂ O	—	1.11	0.90	—	0.15	0.10	0.15	0.28	0.11	0.26	0.17	0.25	—														
Na ₂ O	—	0.75	0.22	—	0.03	0.16	0.04	нет	0.09	—	—	—	—														
SO ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
S	—	0.24	1.83	—	—	—	0.15	—	—	—	—	—	—														
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
F ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
ZnO	—	0.10	13.67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
CuO	—	2.23	0.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
PbO	0.88	—	1.54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
+H ₂ O	—	0.10	0.04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—														
Иот. при прок.	—	0.10	—	—	—	—	0.21	—	2.04	0.15	0.23	0.11	—														
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	CO ₂ -0.71	—	—	—	—														
Сумма . . .	96.89	100.42	100.75	98.74	100.18	99.85	100.17	99.88	100.03	99.89	100.20	100.14	100.73														
		-O ₂ -0.12	-O ₂ -0.91																								
		100.30	99.84																								

Таблица 1 (продолжение)

Компоненты	Основные марганцовские										Основной	Ферроволь- фрамовый	Ломовые титанистые	63	64	65	66
	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62							
SiO ₂	23.00	24.62	14.66	26.00	16.20	10.20	16.00	36.02	15.83	28.78	26.68	20.42	22.66	33.76			
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	2.56	0.29	9.88	14.55	—	—	2.28			
Tl ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Al ₂ O ₃	1.55	7.08	15.09	10.63	3.35	4.03	5.23	12.13	0.58	15.87	15.37	3.26	5.67	—			
Cr ₂ O ₃	0.25	2.35	1.63	0.36	—	—	—	—	Нет	0.07	0.12	5.00	6.40	1.44			
V ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.13	0.30	8.52	6.14	4.74			
Fe ₂ O ₃	0.43	1.22	3.37	0.69	7.09	6.90	8.16	19.38	4.40	0.13	0.30	7.70	7.89	7.87			
FeO	2.32	5.53	14.70	3.64	44.69	63.98	32.76	—	4.48	0.97	1.23	24.47	20.23	—			
MnO	3.58	21.73	10.56	5.97	15.73	3.55	7.60	8.40	29.15	1.05	1.58	14.48	15.90	27.13			
MgO	6.70	7.16	13.10	28.96	2.75	3.85	10.36	1.84	21.29	7.22	7.28	10.52	7.18	17.24			
CaO	62.10	29.21	26.75	23.75	8.00	6.05	18.20	4.60	10.34	31.69	30.82	5.50	7.89	0.25			
BaO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.71			
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	0.56	0.08	1.00	1.77	—	—	—			
SO ₃	—	—	—	—	—	—	—	5.60	0.16	2.20	—	—	—	—			
S	—	—	—	—	0.20	0.30	0.16	—	—	0.65	—	—	—	—			
P ₂ O ₅	0.70	0.79	0.63	0.06	1.75	1.51	1.46	—	FeS 5.97	—	—	0.05	0.04	0.18			
F ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
CuO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
PbO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
NiO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
CoO	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Пот. при прок.	—	—	—	—	—	—	—	W0,11.00	WO ₃ 7.96	—	—	—	—	—			
SnO ₂ 16.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Сумма	100.63	99.59	100.49	100.03	99.76	100.38	99.93	102.29	100.73	99.51	99.70	99.92	100.00	99.70			

№ пп.	Характеристика образца шлака
1	Обр. 50 от выплавки хром алюминия на Зестафонском заводе (Аналитик И. М. Шумило). Почти чисто корундовый шлак с очень небольшой примесью $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Анализ относится к очищенному от примесей корунду.
2	Марганцовый шлак опытного завода в Тбилиси. Анализ Ин-та общей и неорганической химии АН СССР.
3	Шлак от конвертирования медного штейна с Кировградского завода (Урал). Аналитик И. М. Шумило.
4	То же № 28 с Карабашского завода. Анализ заводской лаборатории.
4а	Сварочный шлак Краматорского завода. Обр. 73. Анализ заводской лаборатории.
5	Обр. 46 от выплавки ферромolibдена на Зестафонском заводе. Аналитик В. А. Егоров — Петр. ин-т АН СССР.
6	Кислый стекловатый древесноугольный доменный шлак Надеждинского завода, сбора 1935 г. Анализ заводской лаборатории.
7	То же, но менее кислый. Аналитик К. П. Сокова — ИГН АН СССР. Закристаллизован и изучен А. И. Цветковым — ИГН АН СССР (1940).
8—11	Основные доменные шлаки коксовой плавки (анализы шлака 8 — Восточный компл. ин-т сооружений, анализы 9—11 заводских лабораторий). Шлак 8 — образец 2 — Магнитогорского завода, шлак 9 — Надеждинского завода, шлаки 10—11 Днепродзержинского завода; 10 — мартеновского чугуна, 11 — бессемеровского чугуна.
11-а	Основной доменный шлак № 3 Билимбаевского завода. Анализ лаборатории ЦНИИПС.
12—20	Доменные уральские шлаки бокситовой плавки на чугун и высокоглиноземистый цемент: 12, 15, 16, 17, 18 — аналитик — П. А. Волков; 13 и 20 — анализ Уральского индустр. ин-та; 14 и 19 — анализ УФАН; 12 — обр. 17; 13 — обр. 10—78; 14 — обр. 8438; 15 — обр. 4; 16 — обр. 32; 17 — обр. 30; 18 — обр. 34; 19 — обр. 8515; 20 — обр. 80.
21	Обр. 59 от выплавки силикомарганца с Зестафонского завода. Аналитик К. П. Сокова.
22—26	Электросварочные шлаки: 22 — шлак от покрытия шва марки ЦЛ2, 23 — то же марки ОММ5, 24 — марки ПС10, 25 — марки П1, 26 — марки ПС7. № 22—24 — аналитик И. М. Шумило; 25 и 26 — типовые анализы шлаков для покрытий этих марок.
27—34	Шлаки от выплавки металлического никеля в электропечи: 27 — обр. 6, окерманит, выделенный из почти мономинерального шлака; 28 — обр. 7, 29 — обр. 15/2, 30 — обр. 12, 31 — обр. 17/4, 32 — обр. 11, 33 — обр. 16/3, 34 — обр. 14/1; анализы 27, 28, 30 и 32 выполнены И. М. Шумило; 31 — Р. Е. Орест-Якубович; остальные в заводской лаборатории.
35	От выплавки доменного феррохрома. Анализ УФАН, обр. 4056.
36—37	От выплавки ферромарганца в электропечи на Зестафонском заводе. 36 — обр. 1; 37 — обр. 2; Химические анализы в Инст. общ. (неорганической) химии АН СССР.
38	Медеплавильной ватержакетной печи — обр. № 33 — Кировградского завода. Аналитик И. М. Шумило.
39—41	Медеплавильных отражательных печей. 39 — Карабашский завод, обр. 31 — анализ заводской лаборатории.
	40—41 Карсакпайский завод; 40 — нормальный шлак № 13 — анализ завода, 41 — шлак № 6 из аптека — анализ И. М. Шумило.
42	Обр. 2 от выплавки свинца на Риддерском заводе. Аналитик И. М. Шумило.
43	От продувки доменного феррохрома в конверторе. Обр. 125/546. Анализ УФАН.
44—47	От выплавки феррохрома в электропечи Челябинского завода: 44 (обр. 51) и 45 (обр. 52) взяты из одного шлакового блока: 51 — нижняя часть шлака, 52 — верхняя часть. Аналитик Н. Х. Айдиньян.

№ п.п.	Характеристика образца шлака
48	Томасовский шлак 12 Керченского завода. Аналитик Н. Х. Айдиньян.
49—59	Мартеновские основные шлаки. Анализы заводских лабораторий.
	49—56 — шлаки скрап-процесса с Кировского завода.
	57—59 — шлаки рудного процесса с завода Азовстали — период расплавления шихты. Плавка 2277, пробы 2, 7 и 11.
	49—51 — плавка № 1 — 49—проба 1 — при расплавлении шихты.
	50 — проба 3 — период «кипения»; 51 — проба 5 — из ковша; 52 — плавка № 4 — проба 6 — из ковша; 53 — плавка 7 — на сильно основных шлаках, проба 5 — период «кипения»; 54—56 — плавка № 12 с повышенным содержанием Al и Mg в шлаке.
	54 — проба 1 — при расплавлении, 55 — проба 3 — период «кипения», 56 — проба 8к — из ковша.
60	От выплавки олова. Анализ В. А. Молевой.
61	От выплавки ферровольфрама в электролечи Челябинского завода, обр. № 37. Аналитик В. А. Егоров.
62—63	Доменные от плавки титаномагнетитов. 62 — обр. 35, 63 — обр. 31.
64—65	Мартеновские передельные ванадистые Чусовского завода. 64 — обр. 8, 65 — обр. 2. Анализы лаборатории Уральск. Геолого-разведочного управления.
66	Передельный ванадистый бессемеровский шлак Чусовского завода (опытный). Обр. 47/32. Анализ заводской лаборатории.

Как видно из табл. 1, в составе изученных нами шлаков определено присутствие 28 различных окислов и элементов¹.

Однако далеко не все из них являются постоянно присутствующими и играющими существенную роль в составе шлаков. К числу последних окислов, как главных шлакообразующих, относятся лишь семь, а именно: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO и CaO . Все остальные окислы и элементы или не играют значительной количественной роли в шлаках или же скопляются (иногда в больших количествах) лишь в отдельных разновидностях шлаков (табл. 2). Обратимся далее к рассмотрению роли в шлаках различных окислов.

К р е м н е к и с л о т а — постоянно присутствующий главнейший шлакообразующий окисел. Содержание ее колеблется от почти полного отсутствия в шлаках металлического хрома и хромалюминия или единичных процентов в томасовских и доменных высокоглиноземистых шлаках до 60—66% в кислых доменных и бессемеровских и кислых шлаках электроплавки стали. Максимальное содержание SiO_2 (78—82%) встречено было нами в одной необычной разновидности ферромолибденовых шлаков. В преобладающем большинстве шлаков содержание SiO_2 колеблется от 15 до 60%.

Г л и н о з е м — постоянно присутствующий и один из главных шлакообразующих окислов. Его количество варьирует в изученных шлаках в очень больших пределах: от 0.49 и до 93.70%. Количество его не превышает 5% в таких шлаках, как основные электросварочные, некоторые ферровольфрамовые, электроплавки основной стали, томасовские, кислые мартеновские, сварочные, от выплавки олова и свинца и др. В доменных шлаках обычные колебания по глинозему составляют от 9 до 23%. Повышенное содержание его (44—55%) имеем в доменных и электропечных шлаках бокситной плавки. Максимум Al_2O_3 (93.70%) находим в шлаке хромалюминия.

¹ Кроме них, определен еще в шлаке силикомарганца углерод, встречающийся и в других шлаках (доменных высокоглиноземистых и др.), главным образом в виде графита.

Химический состав различных групп шлаков (вес %)

Наименование шлака	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Прочие окислы и элементы
От выплавки хромалюминия	нет	—	93.70	—	0.02	—	—	0.88	5.40	—	—	—	—	—
Томасовский	4.85	0.02	0.84	—	24.92	—	5.86	2.95	42.35	0.09	0.11	14.83	0.20	V ₂ O ₅ —0.26, CO ₂ —0.71, H ₂ O—2.04
Доменный бокситной плавки	4.68—8.31	сл.—1.70	44.31—55.07	—	0.49—4.09	0.15—1.15	0.02	0.21—0.72	35.48—47.69	0.10—0.12		—	—	—
Электросварочный основной	15.21	2.78	0.49	2.96	0.15	1.82	2.51	0.02	54.47	4.24	0.11	—	SO ₃ —0.31	F ₂ —25.02
Ферровольфрамовый	15.83	0.29	0.58	—	4.40	4.48	29.15	21.29	10.54	0.16	0.08	—	—	FeS—5.97, WO ₃ —7.96
Марганцовый опытной плавки в Тбилиси	16.03	—	4.82	—	—	1.51	72.81	0.41	4.02	—	—	—	0.40	—
Электроплавки основной стали	12—18	—	2—4	—	—	0.2—1.5	0.2—0.6	8—15	55—65	—	—	0.06—1.79	0.16—0.40	CaF ₂ —10—30
Конверторный от выплавки меди	18.80—20.32	0.09	2.07—5.00	—	—	65—57—65.70	0.05	0.35	0.28—0.40	0.08	0.41	—	2.79	BaO—0.30, ZnO—3.73—5.14, CuO—0.98—1.79
Мартеновский ванадиевый передельный	20.42—22.66	3.26—5.67Ti ₂ O ₃	6.14—8.52	5.00—6.40	—	20.23—24.47	14.48—15.90	7.18—10.52	5.50—7.89	—	—	—	0.04—0.05	V ₂ O ₅ —7.70—7.89
Мартеновский основной стали — начало плавки	10.20—25.16	0.56	2.64—7.08	0.95—2.35	1.22—8.16	5.53—63.98	3.55—21.73	2.75—10.36	6.05—29.21	—	0.26	0.79—1.98	0.10	—
Доменный феррохромовый	25.62	—	30.10	—	—	—	—	16.23	27.82	—	—	—	—	—
Мартеновский основной стали — середина и конец плавки	15.07—26.00	0.46—0.47	1.55—15.09	0.33—2.14	0.00—4.56	2.32—14.70	3.58—11.00	6.70—28.96	23.75—62.10	—	0.17—0.25	0.06—0.86	0.10—0.17	—
Сварочный из нагревательной печи	26.72	—	1.20	—	27.95	44.45	—	0.56	—	—	—	—	—	—
От выплавки свинца	21.42	0.28	5.00	—	1.48	3.57	0.34	1.31	14.45	0.22	0.90	—	1.83	ZnO—13.67, CuO—0.70, PbO—1.54
Доменный титанистый	26.68—28.78	9.88—14.55	15.31—15.87	0.07—0.12	—	0.97—1.23	1.05—1.53	7.22—7.28	30.82—31.69	2.20	1.00—1.77	—	0.65	V ₂ O ₅ —0.13—0.30
Ферромарганцовый из электропечи	30.15—32.58	—	12.48—14.12	—	—	0.36—0.48	14.02—30.82	2.45—2.90	21.88—27.82	—	—	—	1.25—1.44	—
Электросварочный средней основности	24.58—33.72	9.33—12.03	1.88—3.46	0.13—0.48	0.16—1.12	11.35—20.90	27.17—31.55	0.46—1.36	0.33—8.93	2.81—3.37	0.45—1.86	—	0.10—0.19	—
Медный отражательный и ватержетной плавки	30.16—35.70	0.15	3.23—7.40	—	1.28	43.80—50.14	0.05	0.80—0.90	3.30—8.10	0.17	0.33	—	2.26	BaO—0.10—1.20, ZnO—2.36, CuO—0.25
От выплавки олова	20.02	2.56	12.13	—	19.38	—	8.40	1.84	4.60	5.60	0.56	—	—	WO ₃ —11.00, SnO ₂ —16.10
Бессемеровский ванадиевый передельный	33.76	2.28	1.44	4.74	—	27.13	17.24	0.25	1.71	—	—	0.10	0.18	V ₂ O ₅ —7.87
Феррохромовый из электропечи	21.49—38.69	0.17—0.28	8.06—14.62	2.22—20.25	0.28—1.44	1.11—3.33	0.08—0.49	10.46—19.16	17.50—39.84	0.00—0.16	0.10—0.28	—	SO ₃ —0.15	—
Доменный основной (плавка на коксе)	35.00—39.05	—	9.60—23.44	—	0.60—1.46	0.46—1.11	0.67—5.61	0.08—2.16 (18.77)	37.95 (29.34)—52.00	—	—	—	0.32—2.38	—
От выплавки металлического никеля (основная разность)	28.00—40.44	0.38—0.50	3.82—6.00	—	0.12—0.45	0.49—0.69	сл.—0.03	9.40—38.20	13.24—38.58	0.41—1.21	0.05—0.21	—	0.02—0.03	CuO—0.10—0.15, NiO—0.41—6.16, Ni мет. 0.41—8.6, CoO—0.00—0.21, Co металл.—0.15
Электросварочный кислый	37.03—40.26	10.52—11.56	9.42—10.03	—	0.84—10.91	7.62—13.02	8.99—9.85	0.22—0.98	6.11—11.68	3.78—7.21		0.02	0.03	—
Силикомарганцовый	45.31	0.10	3.84	—	—	0.21	31.80	0.44	11.79	0.26	0.77	0.58	SO ₃ —0.58	BaO—2.10
Доменный кислый (плавка на древесном угле)	42.36—53.60	0.40—0.50	13.20—19.24	—	1.20	1.82—2.70	1.00—1.22	1.50—2.00	26.25—31.67	0.10	0.70	—	0.40	—
От продувки феррохрома	52.25	—	15.82	18.58	—	0.86	2.37	8.86	нет	—	—	—	—	—
Ваграночный	45—55	—	5—10	—	—	7—18	5—10	1—4	15—25	—	—	0.0—0.4	0.3—1.0	—
Мартеновский кислой стали	42—58	—	1—4	—	—	10—30	10—35	0.5—4.5	1—12	—	—	—	—	—
Медный из отражательной печи (кислый)	51.80—56.52	1.25	12.13—24.20	—	0.25	9.44—17.18	0.11—0.12	1.05	7.67—10.07	0.75	1.11	—	0.24	ZnO—0.10, CuO—0.88—2.23
От выплавки металлического никеля (кислая разность)	45.12—58.96	0.27	2.64—14.23	—	0.15—1.64	1.31	0.04	11.25—16.20	11.40—30.80	1.22	0.24	—	0.03—0.04	CuO—0.15, Cu металл. 0.18, NiO—0.80—1.82
Бессемеровский	50—64	—	2.0—6.0	—	—	10—18	12—30	0.3—0.5	0.5—1.0	—	—	—	—	Ni металл. 2.33, CoO—0.05—0.12, Co металл. 0.08
Электроплавки кислой стали	55—66	—	0.2—2.0	—	—	2.0—3.5	10—24	2—5	11—15	—	—	—	0.00—0.05	—
Ферромолибденовый	78.82	0.11	3.59	0.03	—	3.37	0.39	1.01	7.59	0.22	0.56	—	0.06	F ₂ —1.76, MoO ₃ —2.56

Окись железа содержится в различных шлаках от долей процента и до 28%. В преобладающих доменных шлаках содержание ее невелико (0.60—1.46% в наших образцах). Максимальная концентрация Fe_2O_3 приходится на долю сварочных шлаков нагревательных печей, на томасовские и медеплавильные шлаки.

Закись железа колеблется в различных шлаках в более широких пределах, чем окись железа, а именно — от долей процента и до 64%. Максимальное содержание падает в основном на те же разновидности шлаков, какие указаны для окиси железа, так как часто эти два окисла комбинируются в шлаках в одной фазе — магнетите ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Очень большие количества закиси железа концентрируются в основных мартеновских шлаках периода расплавления шихты, где FeO в значительной мере связана в силикат (железисто-марганцовистый монтичеллит). Значительные количества FeO находим мы также в кислых мартеновских и бессемеровских шлаках. В изученных нами доменных шлаках содержание FeO колебалось от 0.46 и до 2.70%.

Закись марганца содержится в шлаках от следов (например в шлаках металлического никеля) и до 29—31% (в ферромарганцовых из электропечи, некоторых электросварочных и ферровольфрамовых), поднимаясь лишь как исключение до 72.81%, что мы наблюдали, например, в одном из необычных шлаков опытного завода в Тбилиси. В значительных количествах MnO скопляется в кислых шлаках мартеновских и электроплавки стали, а также бессемеровских. В доменных шлаках содержание марганца, как и железа, невелико (0.67—5.61% MnO).

Окись магния варьирует в шлаках от долей процента (например в некоторых электросварочных, медных конверторных, сварочных, бессемеровских ванадистых, силикомарганцовых) и до 38.20% в некоторых необычных разностях шлаков металлического никеля. В основных мартеновских шлаках в случае сильного разъедания ими магнезитовой футеровки печи содержание магнезии достигает до 28.96%. Дозволено много магнезии присутствует в феррохромовых доменных и электропечных шлаках (10.96—19.16%), в перedefельных ванадистых мартеновских (7.18—10.52%) и в некоторых основных доменных (до 18.77%, причем MgO входит в последнем случае, главным образом, в монтичеллит — $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). В обычных доменных шлаках магнезии мало (0.08—2.00% в наших случаях).

Окись кальция — постоянно присутствующий и главнейший (наряду с кремнеземом и глиноземом) шлакообразующий окисел. Лишь в одном опытном шлаке от продувки феррохрома в конверторе мы не обнаружили окиси кальция. Десятые доли процента CaO содержатся в медных конверторных шлаках и единичные проценты — в бессемеровских ванадистых перedefельных и обычных бессемеровских. В преобладающем большинстве шлаков количество CaO превышает 5%, а в основных доменных шлаках ее содержание составляет от 37.95 до 52.00%. Максимальный процент окиси кальция (62.10%) встречен нами в сильно основных разностях мартеновских шлаков.

Щелочи (Na_2O и K_2O) обычно присутствуют в шлаках в небольших количествах и в связи с этим, как правило, в шлаках, к сожалению, не определяются, почему полной картины по ним получить нельзя. В большинстве изученных шлаков сумма щелочей не достигает 1%. В отдельных разновидностях шлаков щелочи скопляются, однако, в значительных размерах; так, в шлаках от выплавки олова содержится до 7—10% Na_2O ; в некоторых электросварочных сумма щелочей достигает 7.2%; в доменных титанистых она составляет до 3%; в кислом шлаке из отражательной медеплавильной печи эта сумма равна 1.86%.

Сер а присутствует почти во всех разновидностях, но ее содержание в большинстве шлаков выражается сотыми и десятими долями процен-

та; однако в основных доменных шлаках количество серы колеблется от 0.32 и до 2.38% (а в некоторых случаях и выше — до 3—3.5%). Повышенное содержание серы имеем также в медеплавильных шлаках и шлаках от выплавки свинца и олова.

Фосфор, как и сера, присутствует в шлаках лишь в небольших количествах. Повышенное содержание P_2O_5 имеем в основных мартеновских (до 1.98%) и электропечных шлаках. Специальное обогащение фосфором наблюдаем в томасовских шлаках (14.83% P_2O_5 — в изученном нами образце).

Титан — обычная степень его окисления в шлаках, как и в горных породах, в форме двуокиси (TiO_2), но в мартеновских передельных шлаках определено было присутствие низшей степени окисления титана, а именно Ti_2O_3 , в количестве 3.26—5.67%. Обогащение титаном имеем также в следующих разновидностях шлаков: доменные титанистые (9.88—14.55 на TiO_2), некоторые электросварочные (2.78—12.08% TiO_2), некоторые доменные бокситной плавки (до 1.70% TiO_2). В остальных шлаках содержание титана обычно невелико.

Хром встречается в ряде разновидностей шлаков и обычно в трехвалентной форме (Cr_2O_3). До 39% Cr_2O_3 скопляется в мартеновских шлаках от переплава высокохромистых отходов стали; до 20.25% Cr_2O_3 в феррохромовых шлаках из электропечи, до 4.74—6.40% — в мартеновских и бессемеровских ванадистых, до 18.58% Cr_2O_3 в шлаке от продувки феррохрома, до 2.35% — в некоторых основных мартеновских и до 2.96% Cr_2O_3 в некоторых основных электросварочных. В остальных группах шлаков хром или отсутствует, или же содержится в очень малых количествах.

Прочие окислы и элементы. Отметим специальную концентрацию некоторых элементов в различных группах шлаков. Фтор, как правило, отсутствующий в шлаках, был констатирован нами в большом количестве (25.02% F_2) в основном электросварочном шлаке в составе минералов куспидина, вильомита, флюорита и в меньшем количестве (1.76% F_2) в стекловатом ферромолибденовом шлаке; до 10—30% CaF_2 присутствует в шлаках основной электроплавки стали. В доменных титанистых мартеновских и бессемеровских ванадистых шлаках скопляется ванадий — 7.89% на V_2O_3 ; немного ванадия присутствует также в томасовских шлаках (0.26% на V_2O_5).

В шлаках различных ферросплавов встречаем мы такие элементы, как молибден, вольфрам; в шлаках цветной металлургии — медь, свинец, олово; в шлаках металлического никеля обнаружили мы наряду с металлическим никелем также закись никеля и закись кобальта, связанные в силикат-окерманит. Окись бария присутствует в заметных количествах лишь в некоторых разновидностях шлаков. Так, в одном из медных конверторных шлаков установлено нами 0.30% BaO ; в медных же шлаках отражательной печи — 0.10—1.20% BaO ; в шлаке силикомарганца 2.10% BaO . В исследованном Белянкиным и Тороповым (1932) риддерском свинцовом шлаке содержалось 1.23% BaO , вводимой авторами в состав гардистонита. Значительно большее количество BaO (7.26%) присутствует в подобном шлаке от выплавки свинца, описанном Faber (1935). В последнем случае окись бария распределялась между фаялитом и бариевым полевым шпатом — цельзианом. Белянкин и Шумило (1938) установили окись бария в шлаке металлического марганца, где она входила в состав своеобразного β -глинозема, в количестве 4.52%.

Особого внимания заслуживает вопрос о присутствии в шлаках таких летучих компонентов, как хлор, вода, фтор. При высоких температурах металлургических процессов и при отсутствии повышенного давления указанные компоненты, как правило, не могут скопляться в больших количествах в шлаках. Выше мы уже отметили, что фтор все же в

отдельных случаях составляет существенную составную часть шлаков. Из прежних работ мы можем напомнить здесь указание Mitscherlich (1822—1823) и Vogt (1884) на нахождение ими слюды в шлаках, причем биотит Vogt кристаллизовался в шлаках, содержащих 2—3% плавленого шпата. Химические данные о присутствии фтора в шлаках имеются в работах Denvorst (1932), Meyer и Garissen (1934—1935), Unlitzsch (1931) и Koch (1936). Последний отмечает, что после работ Vogt он не встречал указаний на то, в каких минералах присутствует в шлаках фтор.

В отношении воды и хлора в литературе имеется лишь указание Koch (1936) на установленное им в стекловатых шлаках от сжигания мусора (Müllschlacken), полученных при температуре 1600°, среднее содержание этих летучих по 0.07—0.04%. Тот же автор в медных мансфельдовских шлаках определил 0.10% хлора. В исследованных нами шлаках определение высокотемпературной (> 110°) воды дало в ряде образцов величины от 0.04 до 0.48%. Вопрос о том, в каком виде присутствуют в шлаках указанные летучие компоненты, требует специального исследования.

По общему своему химизму шлаки аналогичны изверженным горным породам. Основные шлакообразующие и породообразующие окислы одни и те же. Однако шлаки имеют и специфические черты в химическом их составе, связанные с отличием в генезисе шлаков и изверженных пород. Такой спецификой шлаков является, во-первых, значительно меньшее в преобладающем большинстве шлаков содержание кремнекислоты. Преобладающее большинство шлаков содержит около, или несколько меньше, 40% кремнекислоты, тогда как у большинства основных и кислых изверженных пород количество SiO_2 или близко к этой цифре (среднее для базальтов из 161 анализа 48.78% SiO_2 , то же для диабазов из 25 анализов — 50.12%), или намного превышает ее (среднее для гранитов из 236 анализов — 69.92% SiO_2). В качестве второй существенной особенности химизма шлаков следует отметить большое содержание в них извести; в количественно преобладающих мартеновских основных и доменных основных и кислых шлаках процент извести составляет от 23 до 55—60, тогда как в таких ультраосновных представителях горных пород, как, например, мельтейгит или альнэйт, процент CaO не превышает 20. Это отличие естественно объясняется тем, что известь является наиболее ходовым металлургическим флюсом, вводимым в шихту для связывания и перевода в шлак нежелательных в мегалле примесей (кремнекислота, сера, фосфор и др.).

Третьей специфической чертой химизма металлургических шлаков является обычно очень малое содержание в них щелочей, что сильно отличает их в особенности от кислых и средних изверженных пород.

Закаись марганца содержится в большинстве шлаков в количествах, значительно превышающих таковое в горных породах (от следов до 1.20% MnO), хотя в преобладающих доменных шлаках концентрация MnO обычно невелика (0.5—1.5%, реже до 5—6%).

Что касается железа, то, если исключить шлаки, специально им обогащенные (сварочные, медные и др.), содержание его близко к таковому в изверженных породах; особенно это относится к основным мартеновским шлакам среднего периода плавки, где содержание железа колеблется в пределах, близких к проценту железа в основных и ультраосновных породах, и к доменным шлакам, в которых железа примерно столько же, как в липаритах и других кислых эффузивах.

Еще более близкое, чем по железу, сходство в химизме шлаков и горных пород вырисовывается для глинозема. В тех и других преобладающее содержание Al_2O_3 варьирует в пределах от 9—10 до 20%.

В отношении магния, титана и фосфора, если исключить специфические разности шлаков, особо обогащенные этими элементами, мы не наблюдаем большой разницы в содержании этих элементов в шлаках и изверженных породах.

Любопытно, что для отдельных разновидностей шлаков мы имеем весьма близкое сходство их химического состава с химизмом таких основных пород, как некоторые особо богатые глиноземом разности базальтов. Данные табл. 3 демонстрируют сказанное для одного исследованного нами шлака из аптека отражательной медеплавильной печи.

Таблица 3

Сравнение химического состава шлака и базальтовых пород

1	Шлак из аптека (обр. 6)	Базальтовые породы				Примечания	
		3	Камчатские				
4	5		6				
SiO ₂	51.80	47.78	54.17	49.93	54.80	Колонка 3. Средний тип порфиритовой центральной магмы о-ва Мул; заимствовано из Дели (1936)	
TiO ₂	1.25	0.93	0.26	0.67	—		
Al ₂ O ₃	24.20	21.70	26.71	24.34	22.31		
Fe ₂ O ₃	0.25	3.30	1.54	1.76	2.47		
FeO	9.94	4.85	0.66	5.46	4.33		Колонка 4. Базальт — пересечение Анаун-Шиш. Владавец В. И. (1939)
MnO	0.12	0.22	0.03	0.15	сл.		
MgO	1.06	5.47	0.69	3.94	3.28		Колонка 5. Плагноклазовый базальт. Узон. Владавец В. И. (1939).
CaO	7.67	13.10	11.69	12.19	7.08		
BaO	—	—	0.03	—	—		Колонка 6. Андезит — р. Камчатка у с. Ключи, Владавец В. И. (1939).
K ₂ O	1.11	0.40	0.93	0.53	1.03		
Na ₂ O	0.75	2.09	3.02	1.63	4.47		
S	0.24	—	—	—	—		
ZnO	0.10	—	—	—	—		
CuO	2.23	—	—	—	—		
NiO	—	—	0.21	—	—		
P ₂ O ₅	нет	0.15	0.03	—	—		
H ₂ O	0.10	—	—	0.19	—		
Пот. при прок.	0.10	—	0.30	0.28	0.30		
Сумма . . .	100.42	99.99	100.27	100.07	101.07		
— O ₂	0.12						
	100.30						

Резюмируя, следует сказать, что при общем сходстве химизма шлаков и изверженных пород, шлаки по ряду признаков (невысокое в большинстве случаев содержание кремнекислоты, бедность щелочами и обогащение известью) ближе подходят к составу основных и ультраосновных пород.

Б. Классификация шлаков на группы по химическому составу и сравнение ее с классификацией изверженных пород

Для классификации исследованных нами шлаков по их химическому составу мы в табл. 4 приводим ряд показателей химизма шлаков, а именно: коэффициент кислотности α (по Левинсон-Лессингу, 1931) и отношения: $RO : SiO_2 (+ TiO_2 + P_2O_5)$, $RO : R_2O_3$ и $R_2O : RO$. Двуокись титана, в значительных количествах присутствующая в ряде электросварочных шлаков, играет в них кислотную роль и образует с основаниями соли типа $RO \cdot TiO_2$ (где $R = Mn, Fe, Ca, Mg$). На этом основании мы присоединили TiO_2 к SiO_2 . Такова же роль P_2O_5 в томасовских шлаках. В остальных шлаках TiO_2 и P_2O_5 не играют сколько-нибудь значительной роли и также присоединялись нами к SiO_2 . Для доменных

Коэффициенты, характеризующие химический состав шлаков

№ образцов	α	$RO : (SiO_2 + TiO_2 + P_2O_5)$	$RO : R_2O_3$	$RO_2 : RO$	№ образцов	α	$RO : (SiO_2 + TiO_2 + P_2O_5)$	$RO : R_2O_3$	$R_2O : RO$
1	—	—	0.13	—	26	1.81	0.73	5.72	1:4.1
2	0.43	4.23	28.2	—	27	0.68	1.44	14.68	1:44.1
4а	0.74	1.41	3.37	—	28	1.37	1.34	38.60	1:49.1
5	7.94	0.17	6.24	1:22.2	29	1.82	1.08	10.7	—
6	1.85	0.63	4.39	—	30	0.70	2.60	35.3	1:189.8
7	1.15	0.92	3.33	1:71.6	31	0.65	2.56	15.9	—
8	0.84	1.17	2.92	—	32	0.56	1.63	13.9	—
9	1.00	1.36	6.42	—	33	0.65	2.74	24.1	—
10	1.11	1.36	8.99	—	34	2.11	0.49	3.22	—
11	0.90	1.84	8.18	—	35	0.49	2.16	3.04	—
11а	0.97	1.55	9.05	—	36	0.80	1.79	7.37	—
12	0.09	6.63	1.82	—	37	0.83	1.64	6.42	—
13	0.08	6.49	1.95	—	38	1.27	1.37	24.0	—
14	0.10	7.63	1.95	—	40	2.35	0.45	3.53	—
15	0.11	5.49	1.33	—	41	1.65	0.39	1.33	1:13.5
16	0.07	9.22	1.54	—	42	0.41	2.24	17.7	—
17	0.09	6.56	1.37	—	43	1.60	0.30	0.96	—
18	0.08	7.24	1.30	—	44	0.43	2.56	3.73	—
19	0.10	4.61	1.22	—	45	0.89	1.68	9.09	—
20	0.07	8.54	1.29	—	46	0.90	1.35	4.72	—
21	1.84	0.94	18.9	1:56.4	47	1.03	1.02	3.16	—
22	0.25	3.83	43.7	1:14.8	48	0.33	4.90	5.58	—
23	1.19	1.48	21.7	1:10.1	49	0.37	2.51	2.41	—
24	1.58	1.16	29.8	1:14.6	50	0.18	5.55	31.6	—
25	1.55	0.64	3.01	1:6.8	51	0.28	3.37	19.7	—
					52	0.29	3.15	16.2	—
					53	0.23	3.49	69.2	—
					54	0.34	2.60	11.7	—
					55	0.18	4.64	6.43	—
					56	0.54	2.94	11.5	—
					57	0.24	3.74	13.6	—
					58	0.15	6.34	13.7	—
					59	0.21	4.14	11.2	—
					60	0.81	1.56	5.30	1:4.8
					61	0.27	4.46	35.8	—
					62	—	—	—	1:16.7
					64	0.47	2.44	4.06	—

титанистых шлаков коэффициенты нами не выведены, так как по работе Брицке, Тагирова и Шманенкова (1941) в этих шлаках около 30% из всего титана приходится на Ti_2O_3 , а последняя в наших образцах (62 и 63 — табл. 1 и 3) определена не была. Напротив, в мартеновских ванадиевых шлаках (64—65 по табл. 1 и 3) весь титан присутствует в форме Ti_2O_3 и отнесен нами при расчете шлака 64 к R_2O_3 . Не вычислялись нами также коэффициенты для некоторых медных (3, 4, 39) и ванадиевых (65 и 66 по табл. 1 и 3) шлаков, так как в них не были определены раздельно Fe_2O_3 и FeO .

Сумма молекулярных количеств по анализам колеблется в широких пределах от 1.0374 и до 1.9375 (и до 2.0777 в случае шлака, содержащего 25% F_2). Эта сумма минимальна в случае корундового шлака (1.0374 — для № 1 табл. 1) и максимальна в случае богатого магниевой шлака (1.9375 для № 33 табл. 1). В анализах горных пород мы имеем такую же картину: обычно сумма молекулярных количеств для гранитов, сиенитов, диабазов колеблется в пределах 1.45—1.55, снижаясь при увеличении в них содержания Al_2O_3 ; в богатых известью породах, например, якупирангите, сумма поднимается до 1.638, а в богатых магниевой породах, например, перидотитах, она достигает 2.004, снижаясь в корундовых породах до 0.944—0.969,

Коэффициенты, характеризующие химический состав по отдельным разновидностям шлаков

№ п/п табл.	Наименование шлака	α	$\overline{\text{RO}} : \text{R}_2\text{O}_3$	$\text{R}_2\text{O} : \text{RO}$	$\overline{\text{RO}} : \text{SiO}_2$ (+ TiO_2 + P_2O_5)	SiO_2 (вс. %))
I. Ультраосновные						
А. Не силикатные						
1	От выплавки хромалюминия и металлического хрома	—	0,13	—	—	0.00
Б. Силикатные						
12—20	Доменные высокоглиноземистые	0,07—0,11	1.22—1.95		9.22—4.61	4.68—8.21
22	Электросварочный ЦЛ2	0.25	43.7	1:14.7	3.83	15.21
61	Ферровольфрамовый	0.27	35.8	—	4.46	15.83
48	Томасовский	0.33	5.58	—	4.90	4.85 + 14.83% P_2O_5
42	От выплавки свинца	0.41	13.7	—	2.24	27.42
2	Марганцовый из Тбилиси	0.43	28.2	—	4.23	16.03
44	Феррохромовый (электропечь)	0.43	3.73	—	2.56	21.49
64	Ванадийный мартеновский	0.47	4.05	—	2.44	20.42
35	Доменный феррохромовый	0.49	3.04	—	2.16	25.62
49—59	Мартеновские основные	0.15—0.54	6.43—69.2	—	6.34—2.51	10.20—26.00
II. Основные						
27 и 30—33	От выплавки металлического никеля	0.55—0.70	13.9—33.1	1:44,1 1:189,8	(2.74)—1.44	28.00—40.44
4а	Сварочный	0.74	3.37	—	1.41	26.72
33—37	Ферромарганцовый	0.80—0.83	6.42—7.37	—	1.79—1.64	30.15—32.58

8-11	Основные доменные	0.84—1.11	2.92—9.03		1.84—1.17	34.00—39.05
III. Средние						
45-47	Феррохромовый (электропечь)		0.89—1.03	3.16	1.68—1.02	35.46—38.69
23	Электросварочный ОММ5	1.19	21.7	1:10.1	1.48	24.58 + 12.08 TiO ₂
38	Медеплавильный ватержакетный	1.27	24.0	—	1.37	35.70
28	От выплавки металлического никеля	1.37	38.0	1:49.1	1.34	45.12
IV. Кислые						
25	Электросварочный П1	1.55	3.01	1:6.8	0.64	37.03 + 10.52 TiO ₂
24	Электросварочный ПС10	1.58	29.8	1:14.6	1.16	33.72 + 9.36 TiO ₂
43	От продувки доменного феррохрома	1.60	0.96	—	0.30	52.25
41	Медеплавильный из аптейка	1.65	1.33	1:13.5	0.39	51.80
6-7	Кислые доменные	1.15—1.82	3.33—4.39	—	0.92—0.63	42.36—53.60
26	Электросварочный ПС7	1.81	5.72	1:4.1	0.73	40.26 + 11.56 TiO ₂
29	От выплавки металлического никеля	1.82	10.7	—	1.08	48.59
21	То же силико-марганца	1.84	18.9	1:56.4	0.92	45.31
34	То же	2.11	3.22	—	0.49	58.96
40	Медеплавильный отражательной печи (Карсакпай)	2.35	3.53		0.45	56.52
V. Ультракислые						
5	Ферромолибденовый	7.94	6.24	1:22.2	0.17	78.82

Исходя из данных табл. 4, мы классифицировали изученные шлаки на ультраосновные, основные, средние, кислые и ультракислые (см. табл. 5). Границы между этими группами в значительной мере условные. В частности, мартеновские основные шлаки, может быть, лучше было бы отнести к группе основных, но мы нашли более целесообразным, по крайней мере для приведенных в табл. 1 случаев, отнести основные мартеновские шлаки к группе ультраосновных, так как большинство их имеет коэффициент кислотности от 0.15 до 0.37. Ввиду довольно широких колебаний в химическом составе различных типов шлаков (например, доменных и особенно мартеновских) остается неизбежной некоторая условность в отнесении их к той или иной группе.

В ультраосновных шлаках наряду с основными силикатами (оливины и более основные силикаты, например, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в мартеновских, основные силико-фосфаты в томасовских) присутствуют также свободные окислы — Al_2O_3 (корунд и β -глинозем), MnO (манганозит), MgO (периклаз), а также шпинели (магнезиальная, хромовая, хромо-ванадиево-титанистая) и алюминаты ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$). Стекло отсутствует. В основных шлаках преобладающим силикатом является оливин; стекла обычно мало. В средних шлаках наряду с оливином кристаллизуется пироксен, часто присутствует стекло. В кислых шлаках преобладающим силикатом является пироксен и обычно содержится много стекла. Ультракислые шлаки — стекловатые.

Таблица 6

Сравнение химизма шлаков и горных пород

Группы	Шлаки					Изверженные породы		
	α	$\text{RO} : \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	SiO_2 (вс. %)	$\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3$	$\text{R}_2\text{O} : \text{RO}$	α	$\text{RO} : \text{R}_2\text{O}_3$	$\text{R}_2\text{O} : \text{RO}$
Ультраосновные	0—0.5	> 2.5	< 25	3.04—43.7	1 : 14.8	< 1.3	0.28—12	1 : 38 до 6.9 : 1
Основные	0.5—1.0	2.5—1.5	25—40	2.92—33.1	1 : 4.8 до 1 : 190	1.3—2.2	1—2.6	1 : 15 до 6 : 1
Средние	1.0—1.5	1.5—1.0	40—45	3.16—38.0	1 : 4.1 до 1 : 49.1	2—2.5	1—1.8	1 : 2.8 до 2.3 : 1
Кислые	1.5—3.0	< 1.0	45—60	0.95—29.8	1 : 4.1 до 1 : 56.4	> 2.5	1—1.8	1 : 2.4 до 5 : 1
Ультракислые	> 3.0	< 0.5	> 60			> 5	< 1.25	5 : 1 до 10 : 1

Продолжая сравнение химического состава шлаков и изверженных горных пород, мы даем в табл. 6 сопоставление выведенных нами коэффициента кислотности и отношений окислов для установленных нами групп шлаков и для приводимой Левинсон-Лессингом (Петрография, стр. 147—150) группировки изверженных пород.

Анализ данных табл. 6 подтверждает уже отмеченную нами выше меньшую в общем кислотность шлаков, чем изверженных пород. Получаются при этом такие примерные соотношения:

Шлаки	Изверженные породы
Ультраосновные и основные Средние и кислые Ультракислые	Ультраосновные Основные и средние Кислые и ультракислые

Что касается приведенной здесь химической классификации шлаков, то мы ставим себе задачей дальнейшую проработку ее не только

на приводимом в этой работе материале, но используя более широко все данные по химизму шлаков как наши собственные, так и литературные. Уточнение это должно коснуться: 1) выработки, возможно, особых коэффициентов для характеристики химизма шлаков, 2) уточнения границ между группами, 3) пересмотра самих групп (возможно с исключением группы средних шлаков) и т. д.

В. Шлаки как физико-химические системы

1. Разбивка шлаков на группы по физико-химическим системам

Химический состав изученных нами шлаков, как это видно из табл. 1, очень разнообразен. Мы имеем здесь все переходы от унарных (вер-

Таблица 7

Распределение шлаков по физико-химическим системам

Наименование систем по количеству компонентов	Компоненты системы	Соответствующие этим системам шлаки
А. Унарные (почти унарные). Б. Бинарные (почти бинарные)	$Al_2O_3 (+ CaO \text{ или } + Cr_2O_3)$	Хромалюминия и металлического хрома
	$MnO - SiO_2$	Ферромарганца с Тбилисского опытного завода
	$FeO (+ Fe_2O_3) - SiO_2$	Конвертирования медного штейна и сварочные шлаки нагревательных печей
В. Тройные (и почти тройные)	$SiO_2 - CaO - Al_2O_3$	Ферромolibденовый шлак (+ FeO); доменные: кислые, основные и высокоглиноземистые
	$SiO_2 - MnO - CaO$ $CaF_2 - CaO - SiO_2 (+ P_2O_5)$ $SiO_2 - CaO - MgO (+ Al_2O_3)$	Силикомарганца Электросварочный ЦЛ2 Некоторые шлаки металлического никеля
Г. Четверные (и почти четверные)	$SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3$	То же; доменные шлаки обычные и от доменного феррохрома
	$SiO_2 - MnO - CaO - Al_2O_3$	Ферромарганцовые
	$SiO_2 - FeO - CaO - Al_2O_3$	Медеплавильные ватержакетных и отражательных печей
	$FeO - SiO_2 - CaO - ZnO (+ Al_2O_3)$	От выплавки свинца
	$SiO_2 - Cr_2O_3 - Al_2O_3 - MgO$	От продувки феррохрома в конверторе
Д. Пятерные и более сложные	$CaO - Fe_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ $SiO_2 - MnO - FeO - TiO_2 (+ R_2O)$	Томасовские Некоторые электросварочные
	$SiO_2 - CaO - MgO - Cr_2O_3 - Al_2O_3$	Электropечные феррохромовые
	$SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 - CaO - Na_2O$	От выплавки олова
	$SiO_2 - CaO - FeO - MnO - MgO - Al_2O_3$	Мартеновские основные
	$SiO_2 - MnO - FeO - CaO - TiO_2 - R_2O$	Некоторые разновидности электросварочных
	$MnO - MgO - SiO_2 - CaO - WO_3 - FeS$	Ферровольфрамовые
	$CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2 - Ti_2O_3 - MgO - R_2O$	Доменные титанистые (от плавки титаномagnetитов)
	$SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 - MnO - V_2O_5 - Cr_2O_3 - Ti_2O_3$	Бессемеровские ванадистые
	$SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 - MnO - MgO - CaO - V_2O_5 - Cr_2O_3 - Al_2O_3 - Ti_2O_3$	передельные Мартеновские ванадистые передельные

Состояние изученности шлаковых систем

№ п.п.	Группы шлаков	Изученные диаграммы состояния систем	Кем изучены системы
1	2	3	4
1	а) Шлаки конвертирования медного штейна б) Сварочные шлаки	$\text{SiO}_2 - \text{FeO} (+ \text{Fe}_2\text{O}_3)$	Боуэн и Шерер (1932).
2	нагревательных печей Ферромарганцовые шлаки (редкие разности)	$\text{SiO}_2 - \text{MnO}$	Полностью не изучена. Глазер, 1926. Уайт. Ховат и Хей, 1934
3	а) Доменные кислые б) » основные в) » высокоглиноземистые-цементные г) некоторые шлаки от выплавки металлического никеля д) феррохромовые шлаки	$\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	Ранкин и Райт, 1915 Шерер, 1941 — см. ниже № 13 Изучены лишь частные системы: 1) SiO_2 -форстерит-анортит-Андерсен, (1916). 2) Диоксид-анортит-альбит. Боуэн, 1916. 3) Геленит-окерманит. Фергусон и Будингтон, 1920. 4) Осборн, 1941 и 1942, системы: CaSiO_3 -диоксид — анортит и CaSiO_3 — окерманит — геленит. 5) Кох, 1930, система: волластонит-анортит-пироксен.
4	а) Шлаки от выплавки силикомарганца б) Шлаки от выплавки ферромарганца	$\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{CaO}$ для «а») $\text{MnSiO}_3 - \text{CaSiO}_2$, для «б») $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Изучены частные системы: $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$, Каленберг, 1914, Токоди, 1928, Грир, 1932; $\text{CaSiO}_3 - \text{MnSiO}_3$, Фос, 1935 и Сундиус, 1931, Гинзберг, 1908.
5	Электросварочные шлаки марки ЦЛ2	$\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	Частично изучены: а) $\text{CaF}_2 - \text{CaSiO}_3$ — Карандеевым, 1910. б) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ — Эйтелем, 1938, см. также Лапин, 1941.
6	Некоторые шлаки металлического никеля	$\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$	Фергусон и Мервин, 1919. Осборн, 1943.
7	Томасовские шлаки	$\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$	Корбер и Тромель, 1933, Нагельшмидт, 1937 Баррет и Кафи, 1942. Тромель, 1943
8	Кислые мартеновские и бессемеровские; шлаки кислой электроплавки стали. Бессемеровские ванадийные шлаки	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{MnO}$	Бредиг, 1943. Тройная система не изучена.
9	Мартеновские основные шлаки и шлаки основной электроплавки стали	$\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	О двойных системах: $\text{SiO}_2 - \text{FeO}$ и $\text{SiO}_2 - \text{MnO}$ см. выше. № 1 и 2 Боуэн, Шерер и Позняк, 1933, Сноу и Кафи, 1942. Глазер, 1926, Сноу, 1943.

Таблица 8 (продолжение)

№ п.п.	Группы шлаков	Изученные диаграммы состояния систем	Кем изучены системы
1	2	3	4
10	Шлаки от выплавки олова	$\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO}$ $\text{SiO}_2 - \text{FeO} - \text{MnO}$ $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$ $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ранкин и Мервин, 1918. Боуэн и Шерер, 1935. См. выше. № 8. » » № 3. См. ниже № 10. См. выше № 9. Частично исследована Гансеном и Боггом, 1926 и Бердик Мильтон, 1940.
11	Доменные; шлаки цветной металлургии и ваграночные шлаки	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ Окерманит — CaS $\text{CaS} - \text{CaSiO}_3$ $\text{MnS} - \text{MnSiO}_3$ $\text{FeS} - \text{MnSiO}_3$ $\text{FeS} - \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	Боуэн, Шерер и Виллем, 1930. Фогт. Глазер, 1926, Лебедев, 1910. Гинзберг, 1933, Цветков и Борисевич, 1940. Волосков, 1911, Андру и Мэдокс, 1932. Селиванов, Гинзберг, Никольский, Ворович, 1931—1933.
12	Шлаки электросварочные	$\text{FeO} - \text{TiO}_2$ $\text{MnO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$ $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2 - \text{MgO}$ TiO_2 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 -$ $- \text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ TiO_2 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ TiO_2	Гриве и Уайт, 1939. Они же, 1940. Вашборн и Бюнтинг, 1934. Кейцо Ивазе и Фукушима, 1936. Они же, 1936. Кейцо Ивазе и Усабуро Нишиока, 1938. Они же, 1936.
13	Шлаки ватержакетных и отражательных медеплавильных печей	$\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	Нишиока, Усабуро, 1936 (1). Он же, 1936 (2). См. выше. № 9 Шерер, 1941. Изучены разрезы: SiO_2 — анортит — FeO ; анортит — Al_2O_3 — FeO ; геленит — анортит — FeO и CaSiO_3 — геленит — FeO Бюнтинг, 1932.
14	Ваграночные шлаки	$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ $\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	Сноу и Кафи, 1942. Глазер, 1926, Сноу, 1943.
15	Основные маргеновские ванадистые шлаки	$\text{Fe} - \text{V} - \text{O}$	Метьюсон, Спайр и Саманс, 1932 г.
16	Феррохромовые шлаки	$\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	Ранкин и Мервин, 1918, Уайльд и Рис., 1943.

нее, почти унарных) систем к полинарным, десятикомпонентным системам. Располагая в ряд наши шлаки от простых к более сложным физико-химическим системам (по этому принципу они и расположены в табл. 1) и исключая при этом второстепенные по количеству компоненты, получаем такую картину (табл. 7).

Если подобным же образом расположить средние составы главных типов кислых и основных горных пород с учетом количественной роли в них окислов, то получим такую картину: граниты — SiO_2 — Al_2O_3 — K_2O — Na_2O (CaO — FeO — Fe_2O_3 — MgO); габбро и базальты — SiO_2 — Al_2O_3 — CaO — MgO — FeO — Fe_2O_3 — K_2O — Na_2O .

Таким образом, из восьми окислов два, а именно SiO_2 и Al_2O_3 , играют здесь первостепенную роль, хотя в некоторых ультраосновных породах роль глинозема и снижается. Так, например, для мелилитового базальта получим такой ряд: SiO_2 — MgO — CaO — Al_2O_3 — FeO — Fe_2O_3 — Na_2O — K_2O . Составы стельных ультраосновных пород укладываются в более простые физико-химические системы; например, для пироксенита SiO_2 — MgO — CaO , для дунита — MgO — SiO_2 — FeO .

Это сопоставление лишней раз подтверждает уже отмеченный нами факт, что по химизму большинство шлаков более подходит к основным и ультраосновным породам, чем к кислым и средним.

2. Применимость изученных диаграмм состояния силикатных систем к исследованию шлаков

При исследовании шлаков, как и в случае горных пород (но с еще большим эффектом, так как шлаки являются «сухими» расплавами), значительную помощь оказывают равновесные диаграммы состояния для ряда систем, наиболее приближающихся к шлаковым. В табл. 8 указаны, какие именно из изученных силикатных систем могут быть нам полезны при изучении шлаков.

Сопоставление данных приведенной в табл. 7 разбивки шлаков по физико-химическим системам с данными табл. 8 свидетельствует о том, что лишь очень незначительное количество разновидностей шлаков более или менее полно (при условии все же значительного упрощения их состава с исключением из него ряда компонентов) охватывается уже изученными диаграммами состояния двойных и тройных систем. Возникает необходимость доисследования ряда тройных систем, как, например, CaO — MnO — SiO_2 , CaO — P_2O_5 — SiO_2 , CaO — CaF_2 — SiO_2 , такой чрезвычайно трудной при современном состоянии эксперимента системы, как FeO — MnO — SiO_2 , изучение хромсодержащих, титано-содержащих и ванадийсодержащих систем, а затем переход к еще более сложным четверным системам, и, в первую очередь, окончательное изучение важнейшей шлаковой системы SiO_2 — CaO — MgO — Al_2O_3 . В связи с большой трудностью и длительностью проведения подобных экспериментальных исследований тем более важным является изучение процессов кристаллизации и фазового состава шлаков.

Но не только состоянием изученности шлаковых систем ограничивается пользование этими последними. Другим, часто весьма серьезным затруднением в применении уже исследованных равновесных систем являются те неравновесия, которые нередко возникают в процессе кристаллизации шлаковых расплавов. Подробно на наблюдавшихся нами конкретных примерах неравновесия в шлаках мы остановимся ниже в разделе V — «Микроструктура шлаков».

IV. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ШЛАКОВ

А. Общая характеристика минералогического состава

Преобладающими минералами шлаков, как и горных пород, являются силикаты. В числе последних в свою очередь превалируют ортосиликаты и метасиликаты, а в доменных шлаках, в частности, также большую роль играют алюмосиликаты и, главным образом, мелилиты. Полевые шпаты, столь распространенные в горных породах, в метал-

лургических шлаках редки. Чаще они встречаются в топливных шлаках. В качестве еще более редких силикатов встречаются в шлаках фторсодержащие силикаты (куспидии, слюда) и силикофосфаты (силикокарнитит, стэдит, томасит, нагельшмитит).

Наряду с силикатами немаловажную роль, хотя и значительно меньшую, чем первые, играют в шлаках соединения типа $RO \cdot R_2O_3$, в том числе шпинели самого разнообразного состава, алюминаты, ферриты и алюмоферриты извести и т. д.

Часто, но в малых количествах, присутствуют сульфиды различных металлов. Очень редки флюориды (вильомит, флюорит).

В некоторых шлаках в довольно значительных количествах присутствуют титанаты (перовскит, пирофанит, гейкилит, ильменит).

Нередко встречаются окислы, в том числе чаще всего периклаз, затем корунд, β -глинозем, манганозит, известь, бунзенин, окись хрома, кристобалит, тридимит, манганит, цинкит и др. Из элементов, как редкость, встречается графит, а из карбидов — карборунд (муассанит).

Отметим характерное для шлаков, как для «сухих» расплавов, отсутствие в них, даже и в наиболее богатых SiO_2 их разновидностях, широко распространенного в горных породах кварца, что объясняется высокими температурами кристаллизации шлаков, а также замедленным характером превращения тридимита в кварц, благодаря значительной разнице в кристаллографической их структуре. Наряду с минералами, выделившимися из шлакового расплава, в шлаках встречаются также экзогенные минералы, попадающие в шлак или из шихты, или из огнеупорной футеровки металлургических печей и неполностью ассимилируемые шлаковым расплавом (кварц, периклаз, известь, касситерит и т. д.).

Как и при выветривании горных пород, в результате выветривания шлаков в отвалах возникают в них вторичные шлаковые минералы (портландит, кальцит, гиббсит, гидрокислы железа и т. д.). Эта группа минералов для шлаков почти совершенно еще не изучена.

Ниже в табл. 9 мы даем список встреченных в исследованных нами шлаках минералов с указанием, в каких именно разновидностях шлаков каждый минерал присутствует.

При разбивке минералов на группы мы придерживались в общем классификации Дана, внося в нее, применительно к шлакам, некоторые упрощения. Так, нефелин относится, по Дана, к группе ортосиликатов, а лейцит к метасиликатам; мы же, простоты ради и учитывая очень незначительную роль этих двух минералов в шлаках, объединили их с группой алюмосиликатов. Напротив, для окислов, занимающих в ряде разновидностей шлаков заметное место, мы несколько детализировали их разбивку на группы, выделив окислы одновалентных, двухвалентных, трехвалентных, четырехвалентных элементов и окислы типа R_3O_4 , а также более сложные типы $RO \cdot R_2O_3$; последние в свою очередь разбиты на шпинели, ферриты и алюмоферриты.

В список табл. 9, состоящий из 103 минералов, включены кроме найденных в исследованных нами шлаках 81 минеральной разновидности, также 22 минерала, заимствованные нами из литературных данных (цинкит, вюстит, окись железа, гаусманит, карборунд, шерферит, железистый родонит, бабингтонит, юстит, мадисонит, кордиерит, лейцит, калиевый полевой шпат, цельзиан, томасит, нагельшмитит, фторапатит, гильгенштикит, гранат, слюда, $3CaO \cdot Al_2O_3$, репперит).

Фогтом в его сводке по шлакам, относящейся к 1912 г., приводится список шлаковых минералов, не превышающий 40 наименований. Следовательно, исследования, проведенные за последние 30 лет, увеличили больше чем вдвое количество известных шлаковых минералов. Из них описаны нами впервые для шлаков следующие 18 минералов: флюорит, вильомит, бунзенин и твердые растворы его с периклазом, окись хрома,

Минералы шлаков

№ п.п.	Наименование минерала	В каких шлаках встречается
I. Элементы		
1	Группа графита Графит — С	В доменных высокоглиноземистых, силикомарганцовых и др.
II. Карбиды		
2	Карборунд (муассанит) CSi	Марганцовые шлаки электроплавки (Карстенс и Кристоферсен, 1931).
III. Сульфиды		
3	Ольдгамит — CaS	Доменные, мартеновские и др., также в шлаках металлического марганца и ферромарганцовых.
4	Троилит FeS	
5	Алабандин — MnS	Медные и свинцовые шлаки.
6	Cu_2S — PbS — ZnS — FeS	
IV. Флюориды		
7	Флюорит — CaF_2	Основные электросварочные, богатые фтором. То же.
8	Вильомит — NaF	
V. Окислы		
A. Окислы одновалентных элементов		
9	Куприт — Cu_2O	Шлак медный из аптейка и медерафинировочные.
B. Окислы двухвалентных оснований		
10	Периклаз — MgO	Основные мартеновские; никелевые шлаки из электропечи. Основные мартеновские, ферровольфрамовые и др.
11	Твердые растворы: периклаз - вюстит (FeO) и периклаз - магнезиоферрит ($MgO \cdot Fe_2O_3$)	
12	Известь — CaO	Сильно основные мартеновские и томасовские.
13	Манганозит — MnO	Сильно обогащенные марганцем ферромарганцовые шлаки.
14	Вюстит — FeO	В синтетических шлаках системы: $SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 - CaO (+ MgO)$. Негреско и Крук, 1937.
15	Бунзенит — NiO и твердые растворы его с периклазом	Шлаки металлического никеля. Описан для шлака Гаусманом в 1817 г.
16	Цинкит — ZnO	
B. Окислы трехвалентных элементов		
17	Корунд α - Al_2O_3	Шлаки хромалюминия и металлического хрома. То же и металлического марганца.
18	β — глинозем β - Al_2O_3	
19	γ — » γ - Al_2O_3	То же. От продувки доменного феррохрома.
20	Окись хрома — Cr_2O_3	
21	Окись железа F_2O_3	См. вюстит (№ 14).

№ п. п.	Наименование минерала	В каких шлаках встречается
Г. Окислы четырёхвалентных элементов		
22	Кристаллит SiO_2	Шлаки ферромолибденовые, кислые мартеновские и бессемеровские и от продувки феррохрома в конверторе.
23	Тридимит SiO_2	Шлаки медного штейна и кислые мартеновские.
Д. Окислы двух- и трехвалентных элементов типа $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$		
24	Гаусманит Mn_3O_4	Марганцовые шлаки электроплавки (Карстенс и Кристоферсен 1931).
1. Группа шпинели		
25	Магнезиальная шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Шлаки доменного феррохрома, некоторые основные мартеновские и др.
26	Галаксит — $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и более сложные с замещением части Mn на Mg и части Al на Fe и Cr	Металлического марганца и некоторые основные мартеновские.
27	Магнетит — $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Медеплавильные конверторные, ватержакетные, отражательных печей, оловянные, сварочные нагревательных печей и т. д.
28	Хромовые шпинели сильно варьирующего состава: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, где Fe замещается частично на Mg и Mn, а Cr на Al, Fe и Mn	Феррохромовые шлаки электропечей, мартеновские от переплава отходов хромистых сталей и др.
29	$(\text{Mg}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_3$	Томасовские шлаки.
30	То же, но с присутствием окиси хрома	Основные мартеновские.
31	Хромшпинелид, содержащий титан и ванадий — $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ca})\text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$	Передельные ванадистые шлаки.
32	Цинковая шпинель — $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ганит	Фаялитовые шлаки Штельднера (1882), также Фогт (1903); медные ватержакетные от переплава лома (Лапин).
2. Алуминаты извести, марганца и др.		
33	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ($3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)	Шлаки металлического марганца и доменные высокоглиноземистые.
34	Марганцовый дипентаалюминат — $2(\text{Mn}, \text{Ba}, \text{Mg})\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	Металлического марганца.
35	Моноалюминат кальция — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Доменные высокоглиноземистые.
36	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$)	То же
37	Трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	» »
3. Ферриты кальция		
38	Однокальциевый феррит — $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Оловянные и другие шлаки.
39	Двухкальциевый феррит 2 $\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Мартеновские основные и томасовские.

№ п.п.	Наименование минерала	В каких шлаках встречается
	<i>4. Алюмоферриты кальция</i>	
40	Браунмиллерит — $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Основные мартеновские.
	VI. Силикаты	
	А. Субсиликаты — R_3SiO_5	
41	Алит — $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Сильно основные мартеновские
	Б. Ортосиликаты	
	<i>1. Группа оливина</i>	
42	Форстерит — $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Металлического никеля, феррохромовые доменные и электропечные.
43	Фаялит — $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	Сварочные шлаки нагревательных печей.
44	Виллемит — $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	Свинцовые шлаки—Фабер (1935) и медные ватержакетные от переплава лома (Лапин).
45	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	Медные шлаки, свинцовые, оловянные ферромарганцовые и некоторые электросварочные, также шлаки древней металлургии.
46	Тефронит — $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	Ферромарганцовые
47	Кнебалит — $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	То же.
48	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	То же.
49	α и β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (ларнит и шаннонит)	Основные доменные и мартеновские; феррохромовые, электропечные.
50	γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Основные доменные, некоторые ферромарганцовые и др.
51	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Ванадистые передельные мартеновские.
52	Монтчеллит — $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Доменные основные, доменные титанистые, металлического никеля, феррохромовые и др.
53	Марганцово-железистый монтчеллит — $\text{CaO} \cdot (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	Основные мартеновские начала и конца плавки.
54	Мервинит — $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Основные мартеновские, основные доменные, феррохромовые, электропечные, металлического никеля.
55	Рёпперит 2 ($\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mg}$) $\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	Свинцовые шлаки.
	<i>3. Группа граната</i>	
56	Гранат (?)	По Фогту (1880—1890) крайне редок и в очень малых количествах.
	В. Метасиликаты	
	<i>1. Группа пироксена</i>	
	а) Моноклинные пироксены	
57	Клиноэнстатит α — $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	От продувки феррохрома.
58	Псевдоволластонит — α - $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Кислые и основные доменные и шлаки древней металлургии.
59	Диопсид — $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Кислые доменные.

Таблица 9 (продолжение)

№ п.л.	Наименование минерала	В каких шлаках встречается
60	Геденбергит— $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Оловянные шлаки.
61	Диоксид-геденбергит с молекулой Чермака ($\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, где $\text{R}''=\text{Mg}$, $\text{R}'''=\text{Al}$, Cr , Fe)	Феррохромовые электропечные, кислые доменные.
62	$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Шлаки ватержетных и отражательных медеплавильных печей.
63	$\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ с вхождением молекулы Чермака ($\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, где $\text{R}''=\text{Ca}$, $\text{R}'''=\text{Ti}$, V , Al , Fe)	Ванадистые передельные.
64	Шефферит ($\text{Mg} \cdot \text{Mn})\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ или по Ангелу: $\text{Ca} (\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}) \text{Si}_2\text{O}_6 + (\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$	Установлен Ангелом (1928) в кислом доменном шлаке.
65	Титанавгит	Доменные титанистые.
б) Триклинные пироксены		
66	Родонит — $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	Некоторые электросварочные, кислые мартеновские и бессемеровские и шлаки древней металлургии.
67	Железистый родонит	Описан в шлаках Вейбул (1844), Вителей и Халлимондоном (1919) в кислых мартеновских и др.
68	Волластонит — $\beta - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Кислые доменные и шлаки древней металлургии.
69	Бустамит — $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Силикомарганцовые
70	Фоггит $\text{Ca} (\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})_2 \text{Si}_3\text{O}_9$	Кислые мартеновские
71	Бабингтонит — $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn}) \text{SiO}_3 + \text{Fe}_2 (\text{SiO}_3)_2$	По Фоггу очень редкий—в бессемеровских шлаках
72	2. <i>Метасиликаты со вторым</i> Куспидин — $3\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ или $(\text{Ca}, \text{F}) 2\text{SiO}_3$	Фторосодержащие основные электросварочные.
3. <i>Метасиликаты одно- и двухвалентных оснований</i>		
73	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	Оловянные шлаки
Г. Полуторные силикаты		
74	Ранкинит — $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Доменные основные (и кислые)
75	Окерманит — $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Некоторые шлаки металлического никеля и доменные.
76	Ni — и Co — содержащий окерманит — $2\text{CaO} \cdot (\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Редкие разности шлаков металлического никеля.
77	Железистый окерманит $2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Доменные основные шлаки.
78	Гардистонит — $2\text{CaO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2$	Свинцовые шлаки.
79	Юстит с содержанием около 50% $2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и около 35% $2\text{CaO} \cdot (\text{Zn}, \text{Mn})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Описан Хофман-Дегеном (1919) в доменном шлаке.
Д. Алюмосиликаты		
80	а) Алюмокремневый ангидрид Муллит — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Шлак из аптейка медеплавильной отражательной печи.
81	б) группа нефелина Нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Некоторые доменные титанистые.
82	в) группа лейцита Лейцит — $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	Описан Хёнесом (1939) в кислом доменном шлаке.

Таблица 9 (продолжение)

№ п.п.	Наименование минерала	В каких шлаках встречается
83	г) Группа мелилита Геленит — $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Доменные основные и кислые, доменные титанистые и высокоглиноземистые и др.
84	Железистый геленит — $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	То же.
85	Мелилит: геленит-окерманит—смешанные кристаллы с вхождением также и других молекул (см. текст)	То же.
86	Геленит-гардистонит — смешанные кристаллы.	Шлаки свинцовых печей.
87	Мадисонит — $2\text{CaO} \cdot 2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	По Мак-Каффери и Эстерле (1924) в доменных шлаках.
88	д) Группа полевого шпата Анортит — $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Доменные основные и кислые шлаки из апейка медеплавильной печи, топливные шлаки и др.
89	Анортит-альбит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) обычно с малым содержанием альбитовой молекулы.	То же.
90	α—Цельзиан — $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	По Фаберу (1935) в свинцовом шлаке.
91	Калиевый полевой шпат	Описан Гаусманом (1810) в манфельдовском шлаке.
92	е) Группа кордиерита Кордиерит — $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	По Мак-Каффери и Эстерле в доменных шлаках.
93	ж) Группа слюды Магнезиальная слюда (биотит)	По Фогту встречается редко и только во фторсодержащих шлаках; скорее, повидимому, слюда эта относится к флогопиту, чем к биотиту.
Е. Силикофосфаты		
94	Силикокарнотит — $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Томасовские шлаки.
95	Стэдит $3,3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	То же.
96	Томасит — $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	То же, описан Кролем (1911)
97	Нагельшмитит — $7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$	Описан Нагельшмитом в 1937 г. в основном мартеновском шлаке.
VII. Титанаты		
98	Перовскит — $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$	Доменные титанистые и основные; некоторые электросварочные.
99	Пирофанит — $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$	Некоторые электросварочные.
100	Ильменит — $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	То же.
101	Гейкилит $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{TiO}_2$	То же.
VIII. Фосфаты		
102	Гильгенштокит — $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	Томасовские шлаки.
103	Фторапатит — $3(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaF}_2$	Основные мартеновские.
Экзогенные минералы		
1	Кварц — SiO_2	Шихтный в кислых медеплавильных шлаках отражательной печи и из динаса в остальных кислых шлаках.

Таблица 9 (продолжение)

№ п.п.	Наименование минерала	В каких шлаках встречается
2	Кристаллит— SiO_2	Из динаса в кислых шлаках.
3	Периклаз и твердые растворы его с окислами железа	Из магнезитового или доломитового огнеупора в основных мартеновских шлаках, электропечных, никелевых и др.
4	Известь— CaO	Шихтная в основных мартеновских, томасовских и основных шлаках сталеплавильных электропечей
5	Касситерит — SnO_2	Шихтный в оловянных шлаках.
6	Барит — BaSO_4	Шихтный в силикомарганцовых шлаках.
	<i>Вторичные шлаковые минералы¹</i>	
	1. Портландит — $\text{Ca}(\text{OH})_2$	} Продукты выветривания шлаков в отвалах.
	2. Кальцит — CaCO_3	
	3. Гидроокислы железа	
	4. Гидроокислы алюминия (гиббсит)	
	5. Водные сернокислые соли, железа, кальция и т. д.	

хромпикотит, хромшпинелид, содержащий ванадий и титан, хромосодержащие пироксены и пироксен с трехокисью ванадия и титана, браунмиллерит, куспидин, никель- и кобальтсодержащий окерманит, муллит, пирофанит, ильменит, гейкилит и $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Куспидин вообще впервые отмечен нами в искусственных технических продуктах.

В список шлаковых минералов мы не включили фигурирующий у MacCaffery и Oesterle (1924) силлиманит, так как опытами Bowen и Greig (1924) доказано, что единственно устойчивым при высоких температурах алюмо-кремневым соединением является муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). В том же списке, правда с вопросом, стоит у MacCaffery и Oesterle четверное соединение — мадисонит; мы внесли его в наш список условно, поскольку минерал этот не охарактеризован авторами достаточно ни с химической, ни с оптической стороны; не исключена принадлежность его к мелилитовой группе (геленит-окерманит). Условно же внесен в список и гранат Фогта; хотя магнезиальные и кальциево-железистые гранаты с титаном встречаются в изверженных породах, все же гранаты характерны для контактово-метаморфических пород и кристаллических сланцев, или же получаются при пневматолитических процессах, так что присутствие их в шлаках мало вероятно. Не включены в список также амфиболы, которые еще меньше, чем гранаты, можно рассчитывать встретить в шлаках. Некоторые исследователи (Малахов, 1934, 1935; Сыромятников, 1934, 1935) упоминают о нахождении ими амфиболов в доменных титанистых шлаках, но проверка Д. П. Григорьевым (1939) этих же образцов шлаков не подтвердила наличия в них амфиболов. Несомненно, что приведенный в табл. 9 список шлаковых минералов будет пополняться новыми представителями по мере дальнейшего изучения шлаков.

Для характеристики минералогического состава отдельных образцов шлака нами в табл. 10 под теми же номерами, что и в табл. 1, указаны для каждого шлака встреченные в нем минералы и приведены определенные для них оптические константы. Отметим, кстати, что мы широко используем в своей практике определение светопреломления шлаковых минералов по иммерзионному методу, что позволяет в ряде

¹ Группа вторичных шлаковых минералов почти совершенно не изучена.

1	2	3	4
<p>1) Корунд+ N_o = 1.746—1.764</p> <p>2) β — глинозем+++)</p> <p>3) CaO · 2Al₂O₃+++) Ng = 1,654 Np = 1,620</p>	<p>1) Тефроит Ng = 1.804 Np = 1.770 (-) 2 V = 65° а) 52.58% б) 63% ;</p> <p>2) Манганозит N = 2.13 ± 0.01 а) 37.95% б) 37%</p> <p>3) Шпинель а) 8.16%</p> <p>4) FeS а) 1.31%</p> <p>5) Стекло+++)</p>	<p>1) Фаялит с Zn₂SiO₄ Ng = 1.87 Np = 1.813 (-) 2 V = 58° а) 70.81% б) 74.2%</p> <p>2) Магнетит а) 18.04% б) + сульфиды— 25.8%</p> <p>3) FeS а) 8.75% Cu₂S а) 0.80% ZnS а) 1.60%</p> <p>4) Стекло+++)</p>	<p>1) Фаялит с Zn₂SiO₄ Ng = 1.87 Np = 1.816 (-) 2 V = 56° б) 71.5%</p> <p>2) Магнетит б) + сульфиды — —28.5%</p> <p>3) FeS — Cu₂S — ZnS+++)</p> <p>4) Стекло+++)</p>
9	10	11	11a
<p>1) Мелилит+)</p> <p>2) Стекло++)</p>	<p>1) Мелилит+)</p> <p>2) Стекло девитрифицированное+)</p>	<p>1) Мелилит+)</p> <p>2) Псевдоволластонит++)</p> <p>3) β — 2CaO · SiO₂+++)</p> <p>4) Сульфиды+++)</p> <p>5) Стекло девитрифицированное</p>	<p>1) Монтичеллит+)</p> <p>2) Мелилит++)</p> <p>3) 2CaO · SiO₂+++)</p>

Примечания. В процентах показаны количества минералов — «а» — по ра
Значком +) обозначены преобладающие минералы, значком ++) — подчинен
* Примечание. Данные Цветкова и Бельштерли.

СОСТАВ ШЛАКОВ

4а	5	6	7*	8
<p>1) Фаялит а) 58.00%</p> <p>2) Магнетит а) 42.00%</p>	<p>1) Эмульсия из двух жидкостей — стеклок; а) кислото $cN = 1.465$ б) менее кислото $cN = 1.580$</p>	<p>1) Стекло+</p> <p>2) Сульфиды+++)</p>	<p>1) Мелилит $N_o = 1.658$ $N_e = 1.652$</p> <p>2) Псевдоволластонит+) $N_g = 1.654$ $N_p = 1.919$</p> <p>3) Монокл. пироксен с тв. раств. Fe_2O_3 $N_g = 1.819-1.762$ $N_p = 1.788-1.736$</p> <p>4) Волластонит $N_g = 1.633$ $N_p = 1.619$</p> <p>5) Анортит $N_g = 1.587$ $N_p = 1.574$</p> <p>6) $3CaO \cdot 2SiO_2$</p>	<p>1) Мелилит+) $N_o = 1.652$ $N_e = 1.647$</p> <p>2) Анортит+) $N_g = 1.586$ $N_p = 1.575$</p> <p>3) Стекло $N = 1.625$</p>
12	13	14	15	16
<p>1) $CaO \cdot Al_2O_3$ а) 29% б) 27.9%</p> <p>2) $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ а) 52.8% б) 54.1%</p> <p>3) $2CaO \cdot SiO_2$ а) 18.2% б) 18.0%</p>	<p>1) $CaO \cdot Al_2O_3$ а) 31.8% б) 39.8%</p> <p>2) $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ а) 45.7% б) 37.9%</p> <p>3) $2CaO \cdot SiO_2$ а) 22.5% б) 22.3%</p>	<p>1) $CaO \cdot Al_2O_3$ а) 57.2% б) 62.3%</p> <p>2) $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ а) 22.4%</p> <p>3) $2CaO \cdot SiO_2$ а) 20.4% б) 37.7%</p>	<p>1) $CaO \cdot Al_2O_3$ а) 62.7%</p> <p>2) $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ а) 11.4%</p> <p>3) $2CaO \cdot SiO_2$ а) 9.0%</p> <p>4) $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ а) 16.9%</p>	<p>1) $CaO \cdot Al_2O_3$ а) 56.6%</p> <p>2) $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ а) 29.1%</p> <p>3) $2CaO \cdot SiO_2$ а) 14.3%</p>

счета химического анализа, «б» — по подсчету в шлифах.
ные по количеству и значком +++ — присутствующие в очень малых количествах.

17	18	19	20
<p>1) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ а) 80.9%</p> <p>2) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ а) 16.4%</p> <p>3) Геленит— $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ а) 2.7%</p>	<p>1) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ а) 82.6% б) 81.1%</p> <p>2) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ а) 12.6% б) 15.1%</p> <p>3) Геленит а) 4.8% б) 3.8%</p>	<p>1) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ а) 52.8% б) 60.0%</p> <p>2) Геленит а) 39.0% б) 37.0%</p> <p>3) $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ а) 8.2% б) 3.0%</p>	<p>1) $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ а) 72.1%</p> <p>2) Геленит а) 11%</p> <p>3) $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ а) 9.3%</p> <p>4) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ а) 7.6%</p>
26	27	28	29
<p>1) Стекло-), частично девитрифицированное $N = 1.615$</p> <p>2) Пирофанит+)</p> <p>3) Магнетит ++)</p>	<p>1) Окерманит Ni — и Co — содержащий зональный: центр — $N_o = 1.633$ $N_e = 1.637$ края $N_o = 1.656$ $N_e = 1.652$ а) и б) — 100% (выделен из почти мономинерального шлака)</p>	<p>1) Mg_2SiO_4 (77.3%) (Fe, Mn)$_2\text{SiO}_4$ (22.7%) $N_g = 1.704$ $N_p = 1.644$ а) 8.5%</p> <p>2) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (68%) — — MgSiO_3 (28.7%) — — NiSiO_3 (3.3%) $N_g = 1.704$ $N_p = 1.672$ а) 17.7%</p> <p>3) Окерманит $N_o = 1.632$ $N_e = 1.638$ а) 73.2%</p>	<p>1) Mg_2SiO_4 форстерит $N_g = 1.684$ $N_p = 1.644$ б) 21%</p> <p>2) Окерманит $N_o = 1.632$ $N_e = 1.638$ б) 69.4%</p> <p>3) Стекло $N < 1.620$ б) 9%</p> <p>4) Металлический никель б) 0.6%</p>

Таблица 10 (продолжение)

21	22	23	24	25
<p>1) Бустамит $N_g = 1.704$ $N_m = 1.700$ $N_p = 1.686$ $(-)$ $2V = 42^\circ$ $CN_g = 13^\circ$ а) 84.33%</p> <p>2) CaS—MnS а) 1.30%</p> <p>3) Стекло а) 10.66%</p> <p>4) Барит а) 3.19%</p>	<p>1) Куспидин $N_g = 1.606$ $N_m = 1.595$ $N_p = 1.592$ $(+)$ $2V = 63^\circ$ $z : c = 6^\circ$ а) 47.19%</p> <p>2) Флюорит $N = 1.432$ а) 36.25%</p> <p>3) Вильомит $N < 1.333$ а) 5.98%</p> <p>4) Перовскит а) 4.75%</p> <p>5) Хромшпинелид а) 5.43%</p> <p>6) Сульфиды CaS а) 0.40%</p>	<p>1) $2(\text{Mn, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $N_g = 1.827$ $N_p = 1.778$ а) 53%</p> <p>2) Ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ а) 20%</p> <p>3) Пирофанит $\text{MnO} \cdot \text{TiO}_2$ а) 3%</p> <p>4) Шпинель $\text{FeO} \cdot (\text{Al, Cr, Fe})_2\text{O}_3$ а) 7%</p> <p>5) Стекло $N = 1.580 - 1.587$ а) 14%</p>	<p>1) Тефроит $N_g = 1.892$ $N_p = 1.758$ а) 32%</p> <p>2) $\text{CaSiO}_3 - \text{FeSiO}_3 - \text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ $N_g = 1.700$ $N_p = 1.686$ $(+)$ $2V$ а) 45%</p> <p>3) Пирофанит-гейкилит а) 17%</p> <p>4) Магнетит а) 2%</p> <p>5) Стекло а) 4%</p>	<p>1) Пироксен$(+)$</p> <p>2) Ильменит$(++)$</p> <p>3) Пирофанит$(++)$</p> <p>4) Магнетит$(++)$</p> <p>5) Стекло девитрифицированное</p>
30	31	32	33	34
<p>1) Монтчеллит $N_g = 1.648$ $N_p = 1.636$ б) 59.6%</p> <p>2) Мервинит $N_g = 1.726$ $N_p = 1.708$ а) 15.5%</p> <p>3) Геленит а) 11%</p> <p>4) Периклаз $N = 1.743$ а) 12.9%</p> <p>5) Металлический никель а) 1%</p>	<p>1) Монтчеллит $N_g = 1.648$ $N_p = 1.636$ б) 60%</p> <p>2) Мервинит $N_g = 1.732$ $N_p = 1.712$ б) 26%</p> <p>3) Геленит б) 5%</p> <p>4) Периклаз $N = 1.743$ б) 9%</p>	<p>1) Форстерит $N_g = 1.672$ $N_p = 1.638$ б) 11.2%</p> <p>2) Монтчеллит $N_g = 1.650$ $N_p = 1.638$ б) 60.8%</p> <p>3) Периклаз б) 4.5%</p> <p>4) Стекло $N = 1.603$ б) 23.1%</p> <p>5) Металлический никель б) 0.4%</p>	<p>1) Форстерит $N_g = 1.674$ $N_p = 1.640$ б) 13.8%</p> <p>2) Монтчеллит б) 48.4%</p> <p>3) Твердый раствор бунзенита в периклазе $N = 1.87$ б) 29.2%</p> <p>4) Металлический никель б) 8.6%</p>	<p>1) Форстерит $N_g = 1.694$ $N_p = 1.658$</p> <p>2) Пироксен, плохо закристаллизованный</p> <p>3) Стекло $N = 1.550 - 1.571$</p>

35	36	37	38
<p>1) Форстерит $N_g = 1.666$ $N_p = 1.636$ а) 11.14%</p> <p>2) Геленит $N_o = 1.662$ $N_e = 1.658$ а) 67.89%</p> <p>3) Шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$ $N = 1.722$ а) 20.74%</p>	<p>1) Mn_2SiO_4 (48%) Ca_2SiO_4 (52%)+) $N_g = 1.715$ $N_p = 1.685$</p> <p>2) $FeS - MnS+++)$</p> <p>3) Стекло++) $N = 1.662$</p>	<p>1) Mn_2SiO_4 (45%) $-Ca_2SiO_4$ (55%) $N_g = 1.709$ $N_p = 1.682$ а) 36.2%</p> <p>2) Геленит $N_o = 1.661$ $N_e = 1.655$ а) 54.6%</p> <p>3) $MnS - FeS$ а) 4.0%</p> <p>4) Стекло а) 5.2%</p>	<p>1) Фаялит+) с Zn_2SiO_4</p> <p>2) Пироксен+) $FeSiO_3 - CaSiO_3 -$ $-MgSiO_3$</p> <p>3) Магнетит++)</p> <p>4) Сульфиды+++)</p> <p>5) Стекло+++)</p>
44	45	46	47
<p>1) Мервинит $N_g = 1.728$ $N_p = 1.712$ $(+)$ $2V = 73^\circ$ Двойники под \perp 42° б) 14.2%</p> <p>2) Мелилит $N_e = 1.644$ $N_o = 1.640$ б) 39.0%</p>	<p>1) Мервинит $N_g = 1.728$ $N_p = 1.709$ б) 33.3%</p> <p>2) Мелилит $N_e = 1.646$ $N_o = 1.641$ б) 60.8%</p>	<p>1) Форстерит $N_g = 1.680$ $N_p = 1.645$ $(+)$ $2V = 87^\circ$ б) 11.1%</p> <p>2) Диопсид, содер- жайший Cr_2O_3 и Al_2O_3 $N_g = 1.719$ $N_p = 1.691$ $(+)$ $2V = 69^\circ$ $CN_g = 44^\circ$ б) 70%</p>	<p>1) Диопсид, содер- жайший Cr_2O_3 Al_2O_3 $N_g = 1.728$ $N_p = 1.701$ $(+)$ $2V = 65^\circ$ $CN_g = 47^\circ$ б) 60%</p> <p>2) Шпинель хромо- вая $N = 2.035$ б) 35%</p>

Таблица 10 (продолжение)

39	40	41	42	43
<p>1) Фаялит+) с Zn_2SiO_4</p> <p>2) Магнетит++)</p> <p>3) Сульфиды+++)</p> <p>4) Стекло++)</p>	<p>1) Пироксен+) $FeSiO_3$ — $CaSiO_3$ — $MgSiO_3$ с R_2O_3 в твердом растворе (?) $N_g = 1.760$ $N_p = 1.730$ $CN_g = 45^\circ$</p> <p>2) Стекло+) $N = 1.548$</p> <p>3) Кварц — шихтный +++)</p>	<p>1) Анортит $N_g = 1.583$ $N_p = 1.573$ погас. $\perp PM - 44^\circ$ а) 23%</p> <p>2) Муллит а) 7%</p> <p>3) Магнетит а) 24%</p> <p>4) Куприт+++)</p> <p>5) Сульфиды+++)</p> <p>6) Стекло бесцветное с $N = 1.514$ — бурое с $N = 1.535 - 1.540$ а) 41%</p>	<p>1) Фаялит+ с Zn_2SiO_4</p> <p>2) Геленит+) гардистонит</p> <p>3) $FeS - Cu_2S - PbS$ +++)</p>	<p>1) Клиноэнстатит+) $\alpha - MgSiO_3 + (Mg, Fe)O \cdot (Al, Cr)_2O_3 \cdot SiO_2$ $N_g = 1.724$ $N_p = 1.704$ а) 33%</p> <p>2) Окись хрома++) Cr_2O_3 а) 18%</p> <p>3) Стекло+) $N = 1.570$ а) 49%</p>
48	49	50	51	52
<p>1) Силикокарнотит $1.22 (3CaO \cdot P_2O_5) \cdot (2CaO \cdot SiO_2)$ $N_g = 1.652 - 1.656$ $N_p = 1.638 - 1.642$ $N_g - N_p = 0.015$ (+) $2V = 76^\circ$ б) 35.2%</p> <p>2) Стэдзит 3-3 $(3CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaO(3CaO \cdot SiO_2)$ $N_g = 1.670$ $N_p = 1.666$ N среднее от 1.652 до 1.682 б) 7.1%</p>	<p>1) Монтичеллит марганцово-железистый $N_g = 1.707$ $N_p = 1.671$ а) 76.48%</p> <p>2) Шпинелид $N = 2.19$ а) 18.12%</p>	<p>1) $2CaO \cdot SiO_2$ с малым $2V = (+) 23^\circ 48'$ $N_m = 1.718$ а) 43.49%</p> <p>2) Шпинелид (Mn, Mg, Fe, Ca)O · (Al, Fe, Cr)₂O₃ а) 26.04%</p>	<p>1) Мервинит $N_g = 1.731$ $N_p = 1.711$ (+) $2V = 75^\circ$ Двойники под $\perp 42^\circ$ а) 64.06%</p> <p>2) Шпинель $N = 1.765$ а) 12.15%</p>	<p>1) Монтичеллит марганцово-железистый $N_g = 1.715$ $N_p = 1.671$</p> <p>2) $2CaO \cdot SiO_2$</p>

44	45	46	47
<p>3) Шпинель хромовая N = 2,035 б) 46.8%</p>	<p>3) Шпинель хромовая N = 1.833 б) 5.9%</p>	<p>3) Шпинель N = 1.804—1.826 б) 17.7%</p> <p>4) Стекло N = 1.636 б) 1.2%</p>	<p>3) Стекло N = 1.594 б) 5%</p>
53	54	55	56
<p>1) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$</p> <p>2) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$</p> <p>3) Шпинелид</p> <p>4) Браунмиллерит-двухкальциевый феррит</p> <p>5) Периклаз (из огнеупора)</p> <p>6) Известь (шихтная)</p>	<p>1) Монтичеллит $N_g = 1.710$ $N_p = 1.671$</p> <p>2) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$</p> <p>3) Шпинелид</p>	<p>1) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$</p> <p>2) Шпинелид</p> <p>3) Периклаз N = 2.08—1.90 (из огнеупора)</p>	<p>1) Монтичеллит $N_g = 1.671$ $N_p = 1.654$</p> <p>2) Шпинель N = 1.672</p> <p>3) Периклаз N = 1.82 (из огнеупора)</p>

Таблица 10 (продолжение)

48	49	50	51	52
<p>3) Шпинелид (Mg, Mn)O· (Fe, Mn, Al₂O₃) N = 2,04</p> <p>4) 2CaO·Fe₂O₃ N_g = 2,30 N_p = 2,19</p> <p>5) Вторичные минералы: кальцит, портландит 3) + 4) + 5): : 6) 57,7%</p>	<p>3) Сульфиды CaS а) 0,26%</p> <p>4) 4CaO·P₂O₅ а) 5,14%</p>	<p>3) Браунмиллерит 4CaO·Al₂O₃· ·Fe₂O₃ а) 11,4%</p> <p>4) Сульфиды CaS а) 0,72%</p> <p>5) 4CaO·P₂O₅ а) 0,07%</p> <p>6) Периклаз N = 2,10—1,88 а) 18,54% (из огнеупора)</p>	<p>3) Сульфиды CaS а) 0,26%</p> <p>4) 4CaO·P₂O₅ а) 1,51%</p> <p>5) Периклаз N = 1,96 а) 22,02% (из огнеупора)</p>	<p>3) Мелилит</p> <p>4) Шпинелид</p> <p>5) Периклаз (из огнеупо- ра)</p>
57	58	59	60	61
<p>1) Монтичел- лит железис- то-марган- цовый N_g = 1,769 N_p = 1,726</p> <p>2) Шпинелид</p>	<p>1) Монтичел- лит железис- то-марган- цовый N_g = 1,795 N_p = 1,755</p> <p>2) Шпинелид</p>	<p>1) Монтичеллит железисто-мар- ганцовый N_g = 1,31 N_p = 1,687</p> <p>2) Шпинелид</p>	<p>1) Фаялитовый оливин N_g = 1,836 N_p = 1,766 (-) 2V = 60°</p> <p>2) 2Na₂O·CaO· ·3SiO₂ N = 1,567</p> <p>3) Магнетит(?)</p> <p>4) Вольфрамит(?) N_g = 2,47 N_p = 2,32</p> <p>5) Стекло</p> <p>6) Касситерит (шихтный)</p>	<p>1) Оливин Mn₂SiO₄— —Mg₂SiO₄— —Ca₂SiO₄ (-) 2V N_g = 1,700 N_p = 1,670 б) 40,9%</p> <p>2) Шпинель б) 12,0%</p> <p>3) Сульфиды б) 9,2%</p> <p>4) Периклаз N = 1,989 б) 37,9% (из огнеупо- ра)</p>

Таблица 10 (продолжение)

62	63	64	65	66
1) Мелилит $N_o = 1.646$ $N_e = 1.640$ б) 65%	1) Мелилит	1) Оливин $2(\text{Mg, Fe, Mn, Ca})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ $N_g = 1.764$ $N_p = 1.724$ б) 59%	1) Оливин (см. 64) $N_g = 1.776$ $N_p = 1.734$ (-) $2V = 77^\circ$ б) 40%	1) Пироксен
2) «Коричневый минерал» б) 16%	2) «Коричневый минерал»	2) Шпинелид (Fe, Mn, Mg, Ca)O · (Cr, V, Ti, Al, Fe) ₂ O ₃ $N = 2.21$ б) 41%	2) Титан-авгит, содержащий V ₂ O ₃ $N_g = 1.783$ $N_p = 1.740$ (+) $2V = 60^\circ$ $CN_g = 43^\circ$ б) 25%	2) Шпинелид
3) Перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ б) 19%	3) Шпинель		3) Шпинелид (см. 64) б) 35%	3) Кристобалит и псевдоморфозы его по тридимиту 4) Стекло 5) Кварц (из огнеупора)

случаев точнее диагностировать последние (в частности, в табл. 10 собрано до 100 произведенных нами определений светопреломления шлаковых минералов и стекол).

Рассмотрение табл. 10 показывает, что отдельные разновидности шлаков характеризуются своими симптоматическими (используем термин, предложенный для горных пород Лакруа) минералами, а именно:

для доменных шлаков

- » мартеновских основных начала плавки
- » мартеновских основных среднего периода плавки
- » шлаков от выплавки меди, свинца, олова
- « ферромарганцовых шлаков
- » шлаков металлического никеля
- » шлаков металлического хрома и хромалюминия
- » высокоглиноземистых доменных шлаков
- » шлаков силикомарганца
- » кислых шлаков медеплавильных отражательных печей

мелилит

монтчеллит, железисто-марганцовый
двухкальциевый силикат

фаялитовый минерал
тефroit или Mn_2SiO_4 — Ca_2SiO_4
монтчеллит и форстерит
корунд

моноалюминат кальция
бустамит
пироксен FeSiO_3 — CaSiO_3 — MgSiO_3

По количеству минералов шлаки могут быть разделены на мономинеральные (точнее — почти мономинеральные), биминеральные (почти биминеральные) и полиминеральные.

В числе первых из изученных нами назовем корундовые шлаки хромалюминия и металлического хрома и некоторые окерманитовые шлаки электроплавки никеля. К числу вторых можно отнести конверторные шлаки медного штейна и сварочные нагревательных печей (фаялит + магнетит), а также некоторые ферромарганцовые (тефroit + манганозит). Наконец, в число полиминеральных шлаков войдет преобладающее количество шлаковых разновидностей.

Табл. 10 дает также представление о количественном минералогическом составе изученных нами шлаков.

Анализ этих количественных данных показывает, что на долю силикатов в исследованных шлаках приходится 58.4% или 71.1%, если отбросить своеобразные, весьма бедные кремнеземом высокоглиноземистые шлаки. Последняя цифра (71.1%) довольно близка к содержанию силикатов в изверженных горных породах. Силикатная часть изученных шлаков состоит, в свою очередь, из 47.7% оливинов, 13.8% пироксенов, 26.6% алюмосиликатов, 5.4% прочих силикатов и 6.5% стекла. Соединения типа $RO \cdot R_2O_3$ (шпинели, алюминаты извести, ферраты, алюмоферриты извести) занимают в наших шлаках 29.4% при учете высокоглиноземистых доменных шлаков, или 14.7%, если отбросить последние (высокоглиноземистые шлаки состоят на 61—86% из алюминатов извести и лишь на 14—39% из силикатов). Участие окислов в шлаках сравнительно невелико — в среднем в изученных образцах 4.4%. Максимальное содержание окислов имеем в марганцовом шлаке № 2 (38% манганозита) и в ферровольфрамовом шлаке № 61 (38% периклаза). Шпинели сосредоточиваются в больших количествах в таких ультраосновных шлаках, как некоторые феррохромовые (№ 44 — 47% шпинели, № 47 — 35%), мартеновские ванадистые (№ 64 — 41% шпинели, № 65 — 35% шпинели), томасовские (№ 48 — 22.5% + $2CaO \cdot Fe_2O_3$ — 20%), ферровольфрамовые (№ 61 — 12% + + 38% периклаза), а также в некоторых марганцовых (№ 2 — 8% + + 38% манганозита), содержащих одновременно сравнительно малое количество силикатов (от 41 до 60%).

К некоторым ультраосновным шлакам приурочено скопление флюоридов, примером чему является электросварочный шлак № 22, состоящий из 36% флюорита и 6% вильомита при 47% фторсодержащего силиката (куспидина).

Содержание сульфидов в шлаках вообще незначительно (0.26—5.0%), но поднимается в некоторых разновидностях шлаков до 11% (шлак конвертирования медного штейна № 3).

Максимальная концентрация титанатов (перовскит, пирофанит, гейкилит, ильменит) наблюдается в электросварочных шлаках (от 5 до 23%), а также в доменных титанистых (до 19% перовскита).

Многие, хотя и далеко не все, шлаки содержат стекло. Максимальное содержание его наблюдается в таких кислых шлаках, как из апейка отражательной печи (№ 41) с 14% стекла, шлак от продувки феррохрома (№ 43) с 49% стекла, сильно кислые доменные шлаки, почти целиком стекловатые, и некоторые ультракислые ферромолибденовые шлаки, также целиком стекловатые.

Некоторые кислые шлаки состоят почти исключительно из пироксена; таков шлак № 21 силикомарганца, содержащий 84.3% бустамита и 10.7% стекла, а также кислый шлак отражательной медеплавильной печи.

Почти все шлаковые минералы имеют своих природных аналогов, хотя многие из них являются редкими для природных образований. Не встречены до сих пор в горных породах такие минералы, как псевдо-волластонит, $3CaO \cdot SiO_2$, $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$, силикофосфаты томасовских шлаков, алюминаты извести ($CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и т. д.), β и γ -глинозем, $3CaO \cdot 2SiO_2$. Интересно отметить, что нами в 1941 г. при описании куспидина и вильомита из сварочного шлака и разборе по этому поводу диаграммы состояния системы $CaO - CaF_2 - CaSiO_3$ высказывалось соображение о необходимости доизучения этой системы с целью уяснения равновесных взаимоотношений куспидина с ларнитом, волластонитом и $3CaO \cdot 2SiO_2$, еще не установленным тогда в природе, но присутствие которого можно было, как мы указывали, ожидать в горных породах типа метаморфизованных известняков.

Вскоре, в 1942 г., появилось сообщение Tilley о действительном нахождении им последнего минерала ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — ранкинит) в мелилитовых породах в ассоциации с волластонитом, ларнитом и мелилитом и в метасоматических известняках.

Напомним также, что окерманит первоначально был определен в шлаках Фогтом в 1894 г. и лишь значительно позднее, в 1910 г., описан Zambonini из лав Везувия. Д. С. Белянкин, исходя из аналогии с процессом искусственного обезвоживания гидрагиллита и бёмита, выражает уверенность в нахождении γ -глинозема в природных продуктах обезвоживания этих гидратов глинозема, например на контактах их с эруптивами. Не исключена, таким образом, и в дальнейшем возможность нахождения в природе шлаковых минералов, в настоящее время неизвестных среди природных образований.

Б. Характеристика отдельных шлаковых минералов

Группа оливина

Из работ по шлаковым оливинам упомянем статьи Busz и Rüsberg (1913), описавших мелилит и ряд марганцовых оливинов в доменном шлаке, Hofmann-Degen (1919) по оливинам и группе юстита, Angel (1928) об оливине (Mg, Mn, Fe) $_2\text{SiO}_4$, шефферите и мелилите из доменного шлака, Whitley и Hallimond (1919) о фаялите (Fe_2SiO_4 — Mn_2SiO_4) из кислото мартеновского шлака, Hallimond (1921), описавшего монтичеллит из сталеплавильного шлака, Белянкина (1930), определившего монтичеллит и геленит в шлаке, принесенном морскими течениями из Америки на Кольский полуостров, Торопова (1933) о фаялите из конверторного шлака медеплавильного завода, Bergt (1929) и Москвина (1939) об оливинах из древних шлаков, Carstens и Kristoffersen (1931) о тефроите и Са-тефроите из марганцовых шлаков, Белянкина и Торопова (1932) и Beljankin и Торопова (1933) о репперите (Fe_2SiO_4 — Zn_2SiO_4) из свинцового шлака, Белянкина и Иванова (1931) о системе монтичеллита и об одном монтичеллите из мартеновского шлака, Белянкина, Федотьева и Никогосяна (Beljankin, Fedotojev и Nikogosjan, 1934) о магний- и железосодержащем монтичеллите. Иньшаков (1935), по данным Четверикова, указывает на нахождение ортосиликата кальция и оливина тефроит-фаялитового ряда в хромистом мартеновском шлаке, Соболев (1936), также на основании определений Четверикова, сообщает о присутствии в передельных мартеновских шлаках фаялита; упомянем далее статьи Белянкина и Корчемкина (1938) о мервините из мартеновского шлака, Faber (1935) о виллемите и цинк-содержащем фаялите из свинцового шлака, MacLellan (1930) о фаялитовых минералах медеплавильных и свинцовых шлаков, Phemister (1942) о мервините в доменных шлаках.

Для исследования шлаковых оливинов большое значение имеют также работы по экспериментальному изучению ряда соответствующих систем. Из старых работ назовем исследование Селиванова (1915) по искусственному получению шлаков в системе $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ — $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Сюда же относится система $\text{MgO} — \text{CaO} — \text{SiO}_2$ (Ferguson и Merwin, 1919 и Osborn, 1943), в которой установлены смешанные кристаллы монтичеллита и форстерита в пределах до 10% $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$; система $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 — \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (Bowen, Schairer и Posnjak, 1933), в которой установлена ограниченная смесимость $\gamma — 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ с разрывом смесимости в пределах от 10 до 40% Fe_2SiO_4 ; система $\text{MgO} — \text{FeO} — \text{SiO}_2$ (Bowen и Schairer, 1935) с частной системой $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 — \text{Fe}_2\text{SiO}_4$, образующих полный ряд твердых растворов; система $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 — \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ (Kallenberg, 1914; Tokody, 1928; Greer, 1932), в которой обра-

зуются ряд смешанных кристаллов с 50% Ca_2SiO_4 по Kallenberg и Tokady, или полная взаимная смесимость по Greer. Винчелл на основании литературных данных составил диаграмму зависимости составов и оптических свойств в оливиновой системе $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$, а Faber (1935) построил на основании своих и литературных данных подобную же диаграмму для системы $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

В изученных нами шлаках констатирован ряд оливиновых минералов, состав которых колебался от почти чистых разностей (ферстерит, тефроит, фаялит, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) до весьма сложных оливинов, включающих в свой состав все четыре указанные молекулы. Чистый форстерит определен нами, судя по константам светопреломления ($N_g = 1.668$, $N_p = 1.636$), в шлаке № 35 доменного феррохрома, где он ассоциируется с чисто магнезиальной шпинелью ($N = 1.720$) и геленитом. В шлаках металлического никеля (Лапин, 1942) состав форстерита (микрофотография, фиг. 1, табл. I) усложняется присутствием в нем также молекулы Fe_2SiO_4 или $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ в количестве от нескольких процентов ($N_g = 1.672$, $N_p = 1.638$) и до 23% ($N_g = 1.704$, $N_p = 1.664$); близок к чистому форстериту ($N_g = 1.680$, $N_p = 1.645$) также и оливин из феррохромового шлака 46.

Чистой разности тефроита мы в шлаках не встретили, но почти чистый тефроит, судя по светопреломлению, присутствует в промежуточном шлаке № 57/3 от выплавки малофосфористого марганца (Белянкин и Лапин, 1941); тефроитовый минерал имел здесь константы: $N_g' = 1.81$, $N_p' = 1.766$, а у чистого тефроита: $N_g = 1.8143$, $N_p = 1.7720$. Почти такую же чистую разность наблюдали мы в марганцовом шлаке № 2 опытного завода в Тбилиси ($N_g' = 1.804$, $N_p' = 1.770$, Лапин, 1938), а также в электросварочном шлаке № 24 ($N_g' = 1.802$, $N_p' = 1.758$). В другой разновидности электросварочного шлака мы определили тефроит состава $2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ со светопреломлением $N_g = 1.827$, $N_p = 1.778$ (Лапин, 1941). Значительно менее чистые разности этого минерала, включающего наряду с Mn_2SiO_4 также значительный процент Ca_2SiO_4 , обнаружены нами в ферромарганцовых шлаках 36 и 37; в образце 36 светопреломление минерала $N_g = 1.715$, $N_p = 1.685$, что отвечает 48% Mn_2SiO_4 и 52% Ca_2SiO_4 , а в № 37 — $N_g = 1.709$, $N_p = 1.683$ при содержании $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 = 45\%$ и $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 = 55\%$.

Двухкальциевый силикат существует в трех модификациях (α , β и γ), и все они встречаются в шлаках. По данным Dycckerhoff (1925), α и $\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ способны поглощать в твердый раствор заметное количество извести, а Burdick (1940) констатировал вхождение до 0.5% Fe_2O_3 в твердый раствор $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ без заметного изменения светопреломления последнего.

Работы Торопова (1937) и Zerfoss и Davis (1943) говорят о возможности вхождения в твердый раствор $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ небольших количеств Cr_2O_3 . Согласно Barret и Caughey (1942), существует ограниченный твердый раствор $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с содержанием в последнем до 10% P_2O_5 . Торопов и Коновалов (1938 и 1943) установили образование непрерывных твердых растворов в рядах: $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$.

По нашим данным, двухкальциевый силикат (α - и β -формы) очень характерен для основных мартеновских шлаков и особенно для среднего периода процесса выплавки стали. В некоторых образцах подобных шлаков нами было установлено присутствие своеобразного $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, отличающегося от $\alpha - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ малым углом оптических осей, а именно $+2V = 23^\circ 48'$ (у $\alpha = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ расчетный $2V = 57^\circ$, светопреломление его ($N_m = 1.718$) близко к таковому у ларнита. Возможно, что это отклонение у шлакового $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ свя-

зано с свождением в его твердый раствор извести, или фосфата извести.

Двухкальциевый силикат встречен нами также в основных доменных шлаках совместно с мелилитом и в высокоглиноземистых доменных совместно с геленитом и алюминатами кальция. Присутствует $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и в некоторых феррохромовых шлаках из электропечи.

Железистый оливин (фаялит) в чистом виде констатирован нами на основании расчета химического анализа в сварочном шлаке № 4-а нагревательной печи. Фаялитовый минерал более сложного состава присутствует в ряде шлаков цветной металлургии, а именно в медеплавильных шлаках конверторных, ватержакетных и отражательных печей, свинцовых и оловянных шлаках. Для ориентировки в составе этого минерала, а также в связи с представлениями Mc-Lellan (1930) о наличии в фаялите избыточной кремнекислоты в виде твердого раствора, или же в связи с существованием особого силиката состава $4\text{FeO} \cdot 3\text{SiO}_2$ нами был детально исследован фаялит из конверторного шлака Кировградского завода (Лапин, 1941). Фаялит был выделен при помощи электромагнита и проанализирован. Результаты даются в табл. 11, где для сравнения приведены составы ряда шлаковых фаялитов по данным других авторов. Состав фаялита показан здесь после вычета из него примесей (1.62% FeS, 1.93% магнетита и 1.45% избыточной кремнекислоты).

Таблица 11

Химический состав шлаковых фаялитов

Компоненты	Фаялит из Кировградского шлака	Фаялиты Фабера		Фаялит Бусса и Рюсберга	Фаялит Штельдера	Состав фаялитовой молекулы			
		1	2			Компоненты	Фаялит из Кировградского шлака	Фаялиты Фабера	
								1	2
SiO_2	29.28	28.1	29.6	29.59	28.45	SiO_2	—	—	1.7
TiO_2	—	0.1	0.1	—	—	TiO_2	—	0.1	0.1
Al_2O_3	—	2.2	3.5	1.54	1.31	Al_2O_3	—	2.2	3.5
FeO	63.40	47.1	47.7	69.18	41.98	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	89.81	66.8	67.9
MnO	0.07	1.0	1.8	сл.	—	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	6.93	12.8	12.0
ZnO	5.06	9.4	8.7	—	18.55	$2\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$	0.70	—	—
CuO	0.51	—	—	—	0.60	$2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$	—	0.3	0.3
CoO	—	0.1	0.2	—	—	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	0.29	4.4	3.6
PbO	—	—	—	—	2.50	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	0.19	8.6	4.1
SnO_2	—	—	—	—	0.75	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1.04	1.5	2.3
MgO	0.60	0.8	1.3	—	0.84	$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	0.10	1.8	2.6
CaO	0.19	2.9	2.3	—	3.00	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	0.94	1.5	1.9
BaO	0.16	7.3	3.5	—	1.80				
Na_2O	0.03	1.0	1.3	сл.	1.70				
K_2O	0.70								
Сумма	100.0	100.0	100.0	100.3	101.43 — 0.85 100.63		100.0	100,0	100,0

Оптика подобных шлаковых фаялитов такова:

	Ng	Nm	Np	(-) 2V
Фаялит из Кировградского шлака (автор)	1.87 ± 0.01	—	1.813 ± 0.003	58°
» из Карабашского (автор)	1.87 ± 0.01	—	1.816	56°
» Фабера	1.863 ± 0.003	1.84	1.817 ± 0.002	53°
» Бусса и Рюсберг	1.886	1.877	—	—
» Торопова	1.880 ± 0.005	—	1.830 ± 0.005	49°

Особенностью нашего и подобных фаялитов является присутствие в них значительных количеств Zn_2SiO_4 от 6.93 вес.‰ (8.8 мол.‰), в.

нашем случае, и до 22 мол. % в фаялите Штельцнера. Присутствие таких больших количеств цинка в шлаковых фаялитах отличает их от природных фаялитов. Медь и свинец в последних присутствуют в заметных количествах до 0.60% CuO и до 1.70% PbO (а в шлаковых — до 0.51% CuO и до 2.50% PbO).

Избыточная против молекулы фаялита кремнекислота (см. выше) в нашем минерале присутствует в виде силикатного стекла, образующего каплеобразные включения в фаялите диаметром 0.005—0.013 мм (микротография фиг. 2, табл. 1). Светопреломление этого стекла $N = 1.550 \pm 0.085$. Таким образом в процессе кристаллизации фаялита избыточная против его состава кремнекислота совместно с некоторым количеством основных окислов выделяется в виде стекловатых глобул. В итоге исследование фаялита показало, что он имеет, вопреки представлению Mc-Lellan, нормальный состав.

В шлаках отражательных и ватержакетных печей в связи с их более сложным составом фаялитовый минерал также усложняется вхождением в его состав более значительных, чем в конверторном фаялите, количеств извести, магнезии и, нередко, окиси бария.

Наряду с фаялитами, содержащими Zn_2SiO_4 , мы встречаем в шлаках виллемиты (Zn_2SiO_4) с вхождением в них значительных количеств Fe_2SiO_4 . Так, Фабер (1935) в свинцовом шлаке определил виллемит, содержащий по химическому анализу 35.6 мол. % Fe_2SiO_4 ; этому, однако, явно противоречат приводимые Фабером константы светопреломления его минерала, весьма близкие к таковым у чистого виллемита. По нашим наблюдениям над шлаками от переплава в ватержакетной печи цинкосодержащего медного лома и отходов кристаллизующийся в этих шлаках виллемит воспринимает в свой состав до 11.6 мол. % Fe_2SiO_4 .

Несомненно, таким образом, мы имеем здесь дело с явлениями криптодиформизма при образовании смешанных кристаллов ромбического фаялита с крипторомбическим (вместо гексагонального) виллемитом. Уточнение пределов взаимной смесимости Fe_2SiO_4 и Zn_2SiO_4 остается за экспериментом.

Переходя к группе шлаковых монтичеллитов, констатируем, что и они имеют сильные колебания в составе, начиная от чистых разностей ($CaO, MgO \cdot SiO_2$), которые мы наблюдали в некоторых богатых магнием доменных шлаках и шлаках от выплавки в электропечи металлического никеля, до очень богатых железом и марганцем монтичеллитов [$CaO \cdot (Mg, Fe, Mn)O \cdot SiO_2$] в основных мартеновских шлаках периода расплавления шихты, а также конца плавки.

Для подтверждения этого достаточно привести (табл. 12) колебания в показателях светопреломления шлаковых монтичеллитов, заимствованные из табл. 10.

Таблица 12

Колебания в показателях светопреломления шлаковых монтичеллитов

№ образцов	31	56	49	54	52	59	57	58
N_g	1.648	1.671	1.707	1.710	1.715	1.731	1.769	1.795
N_p	1.636	1.654	1.671	1.671	1.671	1.687	1.726	1.750
$N_g - N_p$. . .	0.012	0.017	0.036	0.039	0.044	0.044	0.043	0.045

В табл. 13 приводится сравнение расчетного состава наших шлаковых монтичеллитов и ряда других природных и искусственных монтичеллитов.

Сравнение констант светопреломления наших шлаковых монтичеллитов с химическим составом монтичеллитов, приведенным в табл. 13,

Химический состав монтицеллитов (в процентах)

Компоненты	Шлаковые монтицеллиты (автор)				Ferguson a. Mervin (1919)	Penfield u. Forbes (1986)	Hallimond (1921)	Белякин и Иванов (1931)	Busz u. Rüsberg (1913)	Hoff- mann- Degen (1923)	Penfield u. Warren (1900)
	31	56	49	6/№							
SiO ₂	38.5	38.50	33.28	33.64	40.5	36.78	34.80	32.88	33.17	31.16	31.48
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	0.24	0.25	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.27	3.76	—	1.01	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	сл.	—	—	—	—
FeO	—	3.22	13.81	12.98	—	4.75	4.61	8.20	18.97	38.85	сл.
MnO	—	—	16.73	20.51	—	1.62	13.39	10.45	11.21	—	38.00
MgO	25.7	24.13	5.09	3.41	24.5	21.60	17.65	13.03	2.09	2.18	—
CaO	35.8	34.15	31.09	29.46	35.0	34.31	28.45	28.41	35.11	24.47	28.95
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	1.57	—	2.33	—
PbO	—	—	—	—	—	—	—	0.54	—	—	1.74
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0.905	—	—	—	—
CaS	—	—	—	—	—	—	0.055	0.23	—	—	—
Пот. при прок. . . .	—	—	—	—	—	0.95	—	—	—	—	—
Сумма . .	100.0	100.00	100.00	100.00	100.0	100.01	100.37	99.32	100.55	100.00	100.17
Ng	1.648	1.671	1.707	1.718	1.653	1.668	1.680	1.682	1.711	1.743	1.735
Np	1.636	1.654	1.671	1.677	1.639	1.651	1.663	1.666	1.675	1.696	1.686

показывает, что при замещении почти всей MgO на FeO (железный монтичеллит) светопреломление монтичеллита равно $N_g = 1.743$, $N_p = 1.696$, а при замещении почти всей магнезии на MnO (марганцовый монтичеллит) — $N_g = 1.735$, $N_p = 1.686$, между тем как светопреломление у наших монтичеллитов поднимается еще значительно выше: до $N_g = 1.795$, $N_p = 1.750$. Связано это с тем, что закись железа замещает в этом случае также и часть CaO, и таким образом в случае шлаковых монтичеллитов мы имеем установленный экспериментально при изучении системы CaO — FeO — SiO₂ Bowen, Schairer и Pospjak переход от чистых монтичеллитов без железа через железистый монтичеллит к твердым растворам в ряду Ca₂SiO₄ — Fe₂SiO₄ (по диаграмме Боуэна, Шерера и Позняка в нашем случае получаем 30% Ca₂SiO₄ и 70% Fe₂SiO₄).

Другим известково-магнезиальным шлаковым оливином является мервинит — состава 3CaO · MgO · 2SiO₂.

Впервые в шлаках мервинит был описан Белянкиным и Корчемкиным (1938) и одновременно с ними Phemister (1938). Наше исследование разнообразных шлаков показывает, что мервинит вообще не является редким шлаковым минералом. Помимо доменных шлаков (Phemister) он установлен нами еще в трех разновидностях шлаков: мартеновских основных, в феррохромовых из электропечи и в некоторых шлаках металлического никеля (микрофотография, фиг. 3, табл. I). Если ранее мервинит не определяли в шлаках, то это было связано в значительной степени с большим сходством оптических свойств мервинита с таковыми у ларнита ($\alpha - 2CaO \cdot SiO_2$). Характерным для мервинита является сложное двойникование с двумя системами двойников, пересекающихся между собой под $\angle 42^\circ$.

Любопытные данные получаются при сопоставлении оптических констант различных мервинитов (см. табл. 14).

Таблица 14

Оптика природных и искусственных мервинитов

	Синтетический. Phemister (1942)	Шлаковые (автора)					Шлаковые		Природные		
		1	2	3	4	5	6	Белянкин и Корчемкин (1938)	Phemister (1942)	Larsen a. Foshaug (1921)	Tilley (1929)
N_g	1.724	1.726	1.732	1.728	1.728	1.731	1.724	1.728	1.718	1.724	1.718
N_m	1.711— 1.712	—	—	—	—	—	1.711	1.714	1.711	1.712	1.71
N_p	1.706	1.708	1.712	1.712	1.709	1.711	1.705	1.708	1.70	1.706	1.710
$N_g - N_p$	0.018	0.018	0.020	0.016	0.019	0.020	0.019	0.020	0.010	0.018	0.008
+ 2V	$71 \pm 2^\circ$	—	—	73°	—	75°	75°	$69 \pm 2^\circ$	$66\frac{1}{2}^\circ$	—	70°

Примечание. № 8 — из доменного шлака, № 2 и 3 — мервиниты автора из шлаков электроплавки никеля, № 4 и 5 — то же из феррохромовых шлаков, № 6 — то же из основного мартеновского шлака.

Из рассмотрения табл. 14 мы видим, что константы светопреломления варьируют у мервинитов в пределах: N_g от 1.718 до 1.732, N_p от 1.705 до 1.712, $N_g - N_p$ от 0.008 до 0.020 и 2V от 66° до 75° . Колебания велики, далеко выходят за пределы обычной погрешности определений, так что мы вполне разделяем высказанное Белянкиным и Корчемкиным предположение о непостоянстве химического состава мер-

винита; названные авторы это непостоянство склонны были объяснить существованием твердых растворов между ларнитом и мервинитом.

Последняя работа Osborn (1943) дает основание предполагать наличие твердых растворов мервинита в двухкальциевом силикате, примерно до состава 70% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и 30% $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Osborn указывает, что эти данные подлежат еще дальнейшей проверке.

Как видим, состав шлаковых оливинов достаточно сложен, и в отдельных случаях мы имеем оливины, в состав которых входят все четыре обычных молекулярных составляющих оливина — Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 — Mn_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 , и притом каждая из них участвует в составе минерала в значительных количествах. Примером такого сложного оливина является минерал, выделенный нами (Белянкин и Лапин, 1943) из мартеновского передельного ванадистого шлака Чусовского завода. Шлак этот (№ 64 по табл. 1 и 10) биминерален и состоит из хромшпинелида и оливина. Для выделения оливина из шлака последний был предварительно обогащен магнитом с удалением большей части хромшпинелида, а затем окончательное отделение оливина от хромшпинелида было осуществлено в жидкости Клеричи. Выделенный из шлака оливин был проанализирован химически В. А. Молевой; результаты анализа с расчетом его на молекулярные составляющие оливина приводятся в табл. 15.

Таблица 15

Химический состав оливина из ванадистого шлака

Компоненты	Всего		FeO Ti ₂ O ₃ (примесь)	2FeO · · SiO ₂	2MnO · · SiO ₂	2MgO · · SiO ₂	2CaO · · SiO ₂
	Вес. %	Мол. кол.					
SiO ₂	33.16	.5521	—	.1685	.1233	.1986	.0617
Ti ₂ O ₃	0.94	.0065	.0065	—	—	—	—
FeO	24.68	.3435	.0065	.3370	—	—	—
MnO	17.50	.2467	—	—	.2467	—	—
MgO	16.01	.3971	—	—	—	.3971	—
CaO	7.35	.1311	—	—	—	—	.1311
Сумма	99.64	1.6770	.0130	.5055	.3700	.5957	.1928

Таким образом, за вычетом примеси шпинелида (1.41% FeO — Ti₂O₃), получается такой состав нашего оливина:

	Мол. %	Вес. %
2 FeO · SiO ₂	30.4	34.9
2 MnO · SiO ₂	22.2	25.4
2 MgO · SiO ₂	35.8	28.4
2 CaO · SiO ₂	11.6	11.3

Вычисление светопреломления для такого состава, исходя из известных констант для каждого отдельного компонента, дает:

$$N_g = \frac{(1.866 \times 30) + (1.814 \times 22) + (1.669 \times 36) + (1.654 \times 12)}{100} = 1.764$$

и

$$N_p = \frac{(1.835 \times 30) + (1.772 \times 22) + (1.636 \times 36) + (1.624 \times 12)}{100} = 1.726$$

в то время как фактически нами было определено $N_g = 1.764$, $N_p = 1.724$, что указывает на полную аддитивность между составом и светопреломлением нашего сложного оливина.

Экспериментальное изучение таких сложных минералов является трудной задачей; тем большую ценность приобретает характеристика подобных выделенных из шлаков минералов по их химическому составу и оптическим свойствам.

Группа пироксена

Значительно более сложна и менее изучена, чем оливиновая, группа шлаковых пироксенов.

В литературе имеется немного статей, специально посвященных шлаковым пироксенам, но на присутствие тех или иных пироксенов в шлаках указывается в целом ряде работ. Назовем здесь некоторые из них. Vogt в 1884 г. и 1892 г. описал известково-марганцовистые пироксены из бессемеровских шлаков, позднее (1906) получившие более полную характеристику в работе Hlawatsch, назвавшего этот минерал фоггитом. Rüsberg (1913) произвел кристаллографические измерения для авгита и волластонита в доменном шлаке; химические анализы у него отсутствовали. Whiteley и Hallimond (1919) и Hallimond (1919) описали фоггит как метасиликат железа (15.95% FeO), кальция (15.1% CaO), марганца (12.95% MnO) и магния (5.26% MgO), а также железистый родонит из кислых мартеновских шлаков. Angel (1928) среди выделенных им из доменного шлака минералов указывает на пироксен-шефферит, состоящий по расчету из диопсида — Ca (Mg, Mn, Fe) Si₂O₆ и геденбергита (Mg, Mn, Fe) SiO₃. Müller (1930) упоминает об авгите из шлаков от сжигания мусора (Müllschlacke). L. Koch (1930 и 1933) описал близкие к геденбергиту пироксены из шлаков от сжигания каменных и бурых углей. Bowen (1933, 1) исследовал пироксен состава FeSiO₃ — 82%, CaSiO₃ — 8% и MgSiO₃ — 10% из шлака медеплавильной отражательной печи. Он же (1933, 2) установил изоморфизм триклинных волластонита и фоггита и высказал предположение, ранее выдвинутое Sundius (1931), о том, что бустамит, подобно фоггиту, является твердым раствором волластонита. В связи с этими работами Bowen интересно отметить недавнюю статью Hess (1941) о кристаллизующихся из мафических магм природных пироксенах ряда MgSiO₃ — FeSiO₃ — CaSiO₃, которые автор сравнивает с шлаковым пироксеном Bowen. Следует упомянуть здесь же о природном ферросилите — FeSiO₃ — Bowen (1935), не имеющем себе аналога в искусственных образованиях. В диссертационной работе Faber (1935) по минералогии свинцовых шлаков упоминается об определении им в этих шлаках геденбергитового пироксена; автору не удалось выделить пироксен и установить, присутствует ли в нем ZnO, как это имеет место в природном пироксене — джефферсоните — (Mn, Zn, Fe, Mg)O · CaO · 2SiO₂.

Carstens и Kristoffersen (1931) описали родонит, содержащий только 1% CaO, из богатого марганцем (36.93% MnO) шлака; родонит имел (+) 2V = 80°, откуда авторы заключают о содержании в нем до 20—25% FeSiO₃. Природный пироксен из ряда Mn SiO₃ — FeSiO₃ с малым 2V описан Ford и Braddley (1931) под названием пироксмангита (его состав: SiO₂ — 47.14; MnO — 20.63; FeO — 28.34; CaO — 1.88; Al₂O₃ — 2.38; H₂O — 0.33; сумма — 100.70%); сравнительно недавно подобный железистый родонит и пироксмангит описаны также Perutz (1937). Малахов (1935) определил авгит и гиперстен в доменных титанистых шлаках. Соболев (1936), по данным Четверикова, указывает на кристаллизацию ряда пироксенов — клиногиперстен, геденбергит с CNg = 42°, сильно известковистый метасиликат с (+) 2V = 40° и CNg = 26° и сильно железистый и марганцовистый пироксен с CNg = 30—35° в основных мартеновских ванадистых шлаках. Ноепес (1939) описал в кислом доменном шлаке, наряду

с анортитом, «игольчатым минералом», мелилитом и лейцитом, также пироксен ($N_g = 1.737$, $N_p = 1.704$), по оптической ориентировке близкий к диопсид-геденбергитовому ряду, но по светопреломлению, характеру дисперсии ($v > p$) и фиолетовой окраске относимому автором к титанавгиту. «Игольчатый минерал», ближе не определенный автором, по всем приводимым в статье данным, относится к псевдоволластониту.

Из изученных диаграмм равновесия, подходящих для шлаковых пироксенов, назовем следующие: $FeSiO_3 - MgSiO_3$ в системе $MgO - FeO - SiO_2$ (Bowen и Schairer, 1935), образующих неполный ряд твердых растворов (до 90% $FeSiO_3$). $CaSiO_3 - FeSiO_3$ в тройной системе $FeO - CaO - SiO_2$ с твердыми растворами от волластонита до 76% $FeSiO_3$ и твердые растворы ряда геденбергит — $FeSiO_3$ — до 80% последнего (Bowen, Schairer и Posnjak, 1933). Полная взаимная смесимость диопсида и геденбергита и диопсида с клиноэнстатитом и неполная смесимость диопсида с α - $CaSiO_3$ и β - $CaSiO_3$, притом несколько различная для обеих этих модификаций (Ferguson и Merwin, 1919). Такая же различная и неполная смесимость для α - и β - $CaSiO_3$ существует, по данным этих авторов, с окерманитом; однако более поздние работы Osborn и Schairer (1939) и Schairer и Bowen (1942) по системе окерманит-геленит-псевдоволластонит показали отсутствие сколько-нибудь заметных твердых растворов между $CaSiO_3$ и окерманитом и геленитом. Для шлаков интересна также работа Koch (1930) о системе волластонит-анортит-пироксен, в которой установлена четверная эвтектика при $1243 \pm 5^\circ$ состава 49.50% SiO_2 , 30.91% CaO ; 5.03% MgO и 14.50% Al_2O_3 , что отвечает 33% $CaSiO_3$, 40% анортита и 27% диопсида; эксперименты автора показали наличие смешанных кристаллов β - $CaSiO_3$ и диопсида. В 1941 г. появилось сообщение о работе Osborn по системе $CaSiO_3$ диопсид-анортит, а в 1942 г. опубликовано и самое это исследование (Osborn, 1942). Установлено, что в этой системе существует неполная смесимость β - $CaSiO_3$ с диопсидом (до 22% последнего) и что имеет место выделение глиноземсодержащего диопсида. В том же сообщении говорится об исследовании Schairer (1941) по четверной системе $CaO - FeO - Al_2O_3 - SiO_2$ и, в частности, об изучении разрезов SiO_2 -анортит- FeO , $CaSiO_3$ -анортит- FeO и $CaSiO_3$ -геленит- FeO . К сожалению, подробности этого исследования нам еще не известны.

Для марганцовых пироксенов интересны следующие работы. Усов (1913) на основании оптического изучения системы $MnSiO_3 - FeSiO_3$ заключил об изоморфизме этих двух соединений с образованием смешанных кристаллов. Kallenberg (1914) также установил наличие смешанных кристаллов в этой системе, но при содержании $FeSiO_3$ выше 50% расплавы становились непрозрачными из-за выделения магнетита и железного блеска. Sundius (1931) изучил светопреломление в серии триклинных марганцово-железистых пироксенов, а Voos (1935) произвел исследование твердых растворов в системе $MnSiO_3 - CaSiO_3$.

Очень интересной для шлаковых пироксенов является работа Цветкова (1933), изучившего зависимость свойств от состава в серии твердых растворов: $CaMgSi_2O_6 - CaFe_2SiO_6$ (до 50% последнего); автор составил диаграмму изменения N_g , N_p , $N_g - N_p$, $2V$, CN_g и удельного веса в зависимости от состава в этой серии. Позднее (1945) им же изучена растворимость глиноземистой молекулы Чермака в диопсиде (ограниченная растворимость до максимального содержания в последнем 40 мол.% $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ или до 18—19 вес.% Al_2O_3).

Переходя к пироксеновым минералам в изученных нами шлаках, остановимся лишь на более полно нами охарактеризованных.

Хромсодержащие диопсидовые пироксены были изучены нами пу-

Химический состав (в процентах) и оптические свойства хромсодержащих пироксенов

Компоненты	1	2	3	4	5	Примечания
SiO ₂	47.82	44.42	54.50	49.71	52.40	1. Пироксен из шлака № 43 (№ 47 по табл. 1 и 10). Аналитик В. А. Егоров 2. То же из шлака № 45 (№ 46 по табл. 1 и 10) Анализы 3, 4 и 5 заимствованы из Hintre-Handbuch der Mineralogie. 1897, 2, 1105 и 1112 В шлаке 43, кроме пироксена, присутствовали хромовая шпинель и стекло, а в шлаке № 45 также и оливин Шпинель удалялась с помощью электромагнита, а оливин и стекло отделялись от пироксена растворением в HCl (1:3) с последующим удалением SiO ₂ нагреванием с содой и отмывкой водой
TiO ₂	0.33	0.37	—	—	—	
Al ₂ O ₃	7.29	16.49	6.46	7.42	0.60	
Fe ₂ O ₃	0.62	—	—	—	—	
Cr ₂ O ₃	9.21	2.08	1.98	2.61	2.80	
FeO	0.84	0.21	4.0	5.03	6.50	
MnO	0.37	0.09	0.70	—	—	
CaO	22.07	24.61	17.87	17.39	20.50	
MgO	11.50	11.78	14.58	17.84	15.50	
Na ₂ O	0.04	—	—	—	—	
K ₂ O	0.22	0.14	—	—	—	
Пот. при прок.	—	0.27	0.23	—	1.50	
Сумма	100.31	100.46	100.32	100.00	99.80	
CaMgSi ₂ O ₆	65.0	62.8	—	—	—	
Ca(Fe, Mn)Si ₂ O ₆	4.2	1.0	—	—	—	
MgAl ₂ SiO ₆	14.2	32.4	—	—	—	
MgCr ₂ SiO ₆	16.3	3.4	—	—	—	
Прочее	0.3	0.4	—	—	—	
Сумма	100.0	100.0	—	—	—	
Ng	1.728	1.719	—	—	—	
Np	1.701	1.691	—	—	—	
Ng — Np	0.027	0.028	—	—	—	
CNg	47°	44°	—	—	—	
(+)2V	65°	69°	—	—	—	

тем выделения их из феррохромовых челябинских шлаков. Результат химических анализов и оптика этих двух пироксенов приводится в табл. 16, где для сравнения даны химические анализы трех природных хромдиопсидов. При общем сходстве наших шлаковых пироксенов с природными наблюдается повышенное (до 9.21%) содержание Cr₂O₃ в пироксене № 1 и повышенное же (до 16.49%) содержание глинозема в пироксене № 2.

Хром- и глиноземсодержащие диопсиды, подобные выделенным нами из феррохромовых шлаков, описываются для шлаков впервые. Было бы весьма ценным распространить произведенное Цветковым (1943) экспериментальное изучение диопсидов, содержащих железистую молекулу Чермака (CaO · Fe₂O₃ · SiO₂), и начатое им же исследование диопсидов с хромовой молекулой Чермака (CaO · Cr₂O₃ · SiO₂) также и на диопсиды с подобной же ванадиевой и титанистой молекулами.

С другого рода пироксеном, а именно из бустамитового ряда, встретились мы в шлаке от выплавки силикомарганца (Белянкин и Лапин, 1941). Макроскопически шлак имел зеленый цвет и сферолитовое строение (микрофотография, фиг. 4, табл. I) с диаметром сферолитов до 10—30 мм (шлак 21 по табл. 1 и 10). Преобладающую роль в нем играл бустамит (84.33% по расчету химического анализа); кроме него присутствовали сульфиды — CaS и MnS, стекло и немного пластиночек графита, а также барит, установленный только химически и попавший в шлак из шихты. Оптика нашего бустамита такова: Ng = 1.704 ± 0.002, Nm = 1.700 ± 0.002, Np = 1.686; Ng — Np =

Расчет химического состава пироксена из ванадистого шлака и сравнение его с природным титан-авгитом

Компоненты	Шпинелид + пироксен, вес. %	Шпинелид, вес. %	Пироксен из шлака				Природный титан-авгит	
			вес. %	мол. кол.	вес. % на 100	мол. кол.		
SiO ₂	16.80	нет	36.76	.6121		37.58	.6257	37.52
Ti ₂ O ₃	6.34	5.53	7.30	.0508	} + .1750 .0207 Fe ₂ O ₃ + .1957	7.46	.0519	} 5.15 (TiO ₂ —5.72%)
V ₂ O ₅	12.36	19.00	4.47	.0298		4.57	.0305	
Cr ₂ O ₃	15.48	28.50	—	—		—	—	0.11
Al ₂ O ₃	8.74	8.00	9.62	.0944		9.84	.0965	14.29
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—		3.37	.0211	4.43
FeO	17.24	22.40	11.12	.1548		8.32	.1158	7.12
MnO	8.96	10.30	7.41	.1045	} — .6535 .0414 FeO ++ .6121	7.58	.1070	} 0.14
MgO	4.49	5.50	3.29	.0816		3.36	.0833	
CaO	8.72	1.30	17.53	.3126		17.92	.3196	24.06
Na ₂ O	—	—	—	—		—	—	0.09
K ₂ O	—	—	—	—		—	—	сл.
Сумма	99.13	100.50	97.50	—		100.00	—	99.63

Примечание. Для удовлетворения формуле пироксена: $mRO \cdot SiO_2 + nRO \cdot R_2O_3 \cdot SiO_2$ мы перевели часть FeO в Fe₂O₃.

+ 3.30% Fe₂O₃.
++ 2.98% FeO.

= 0.018; (—) $2V = 42^\circ$. $CNg = 13^\circ$. Спайность по (110) и $(\bar{1}\bar{1}0)$ под $\angle 87^\circ$. В шлифе бесцветен. В табл. 17 приводим состав шлака, расчет его на минералы и для сравнения состав одного природного бустамита (Заварицкий, 1927) из пироксеновой породы (Урал, Богословский округ, Липовая гора). Любопытно, что при почти одинаковом угле оптических осей у нашего (42°) и у природного (45°) бустамита, угол погасания у последнего значительно больше (около 45°). Состав бустамита Заварицкого: $CaMnSi_2O_6 - 67\%$, $CaMgSi_2O_6 - 7.5\%$, $(Mg, Fe)SiO_3 - 25.5\%$; состав шлакового: $MnO \cdot SiO_2 - 71.86\%$, $CaO \cdot SiO_2 - 26.46\%$, $MgO \cdot SiO_2 - 1.23\%$, $FeO \cdot SiO_2 - 0.45\%$ или $(Mn, Fe)O \cdot SiO_2 - 72.31\%$, $(Ca, Mg)O \cdot SiO_2 - 27.69\%$. Шлаковый пироксен, таким образом, содержит значительно больше марганца, чем природный.

Согласно данным Sundius (1931) и Voos (1935) бустамит такого состава [в молекулярных процентах 69.7 $(Mn, Fe)O \cdot SiO_2$ и 30.3 $(Ca, Mg)O \cdot SiO_2$] должен иметь удельный вес 3.47, в то время как удельный вес нашего шлака — 3.37, что объясняется присутствием в шлаке понижающих его удельный вес примесей (стекло, графит).

Светопреломление бустамита указанного состава, согласно исследованию Sundius, должно равняться: $Ng = 1.701$, $Np = 1.685$, что почти точно отвечает определенным нами константам.

Остановимся еще на одном своеобразном пироксене, получившем в нашем исследовании (Белянкин и Лапин, 1943) детальную характеристику. Пироксен этот имеет значительно более сложный состав, чем описанные выше три пироксена. Встречен он нами в основном мартеновском ванадистом передельном шлаке Чусовского завода (№ 65 по табл. 1 и 10), где он ассоциировался с таким же оливином, какой описан нами выше (стр. 54), и хромшпинелидом. Пироксен не мог быть выделен из шлака в чистом виде, поэтому для выяснения его состава мы прибегли к химическому анализу в начале его комбинации со шпинелидом, затем отдельно хромшпинелида; исходя из количества пироксена в комбинации хромшпинелид + пироксен, был вычислен состав последнего. Количество шпинелида в указанной выше комбинации при 15.48% Cr_2O_3 в ней определяется в 54.3% так, что на долю пироксена приходится 45.7%. Расчет состава пироксена дается в табл. 18, где для сравнения приводится также состав титан-авгита из Аберденшайра, заимствованный нами из Handbuch d. Mineralchemie Дольтера. Общий тип пироксенов одинаков за исключением того, что в природном минерале не показан ванадий и почти отсутствует марганец.

Шлаковый пироксен обладает такими константами: $Ng = 1.783$; $Np = 1.740$; $Ng - Np = 0.043$; $CNg = 43^\circ$; (+) $2V = 60^\circ$. У титан-авгита из Аберденшайра $Ng = 1.762$, $Np = 1.741$.

Расчет шлакового минерала на элементарно-пироксеновые его компоненты дает такие результаты:

	Мол. %	Вес. %
$CaO \cdot SiO_2$	16.5	13.6
$MgO \cdot SiO_2$	11.5	8.4
$FeO \cdot SiO_2$	16.0	15.3
$MnO \cdot SiO_2$	14.7	14.0
$CaO \cdot Ti_2O_3 \cdot SiO_2$	10.7	13.5
$CaO \cdot V_2O_3 \cdot SiO_2$	6.3	8.1
$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	19.9	21.0
$CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$	4.4	5.8

Приведенные данные говорят с полной очевидностью о весьма сложном составе подобных шлаковых и природных пироксенов.

В деле изучения химизма и оптики минералов пироксеновой группы предстоит еще очень большая работа, вести которую следует как в на-

правлении синтеза этих минералов, так и путем выделения и анализа пироксенов из шлаков и горных пород.

Группа прочих метасиликатов

Остановимся в немногих словах еще на одном представителе группы шлаковых метасиликатов, а именно на фторсодержащем минерале куспидине, впервые, как мы уже указывали, констатированном нами в искусственных технических продуктах. Минерал этот определен был в богатом фтором электросварочном шлаке, химически и минералогически охарактеризованном под № 22 в таблицах 1 и 10. Куспидин ассоциируется в шлаке с флюоритом, вильомитом, перовскитом, хромшпинелидом и небольшим количеством сульфидов. В природе куспидин и близкий к нему кустерит ($3\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) встречены: первый, например, в контактно-метаморфизованных известняках и мраморах совместно со спурритом [$2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{CaCO}_3$] и мервинитом ($3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) (Соболев, 1935), а второй — в мраморе из Калифорнии совместно с везувианом и монтичеллитом (Tilley, 1928). Для шлакового куспидина нами получена достаточно полная оптическая характеристика, приводимая в табл. 19, в сопоставлении с таковой для природных куспидина и кустерита. Вид в шлифе шлакового куспидина передает микрофотография фиг. 5, табл. II.

Таблица 19

Характеристика шлакового и природного куспидина и природного кустерита

П р и р о д н ы е		Шлаковый куспидин
Кустерит	Куспидин	
Система Моноклиная	Моноклиная	Моноклиная
Габитус Полисинтетические двойники по (001)	Копьевидные двойники по (100). Полисинтетические двойники по третьему пинаконду *	Копьевидные двойники по (100) простые и полисинтетические
Координаты двойникового шва	$N_g = 6^\circ; N_m = 90^\circ; N_p = 84^\circ *$	$N_g = 6^\circ; N_m = 90^\circ; N_p = 84^\circ$
Оптическая ориентировка (+) 2 V	$y = b; z : c = 5.5^\circ$ $62^\circ/63^\circ *$	$z : c = 6^\circ$ 63°
Спайность Базальная и призматическая	Ясная по (001)	Базальная и призматическая
N_g	1.598	1.605 ± 0.002
N_m	1.59	1.595 ± 0.002
N_p	1.586	1.592 ± 0.002
$N_g - N_p$	0.012	0.014

П р и м е ч а н и е. Небольшое повышение светопреломления в шлаковом куспидине, видимо, связано с присутствием в нем незначительных количеств MnO .

* Данные взяты из статьи Соболева (1935).

Минералы куспидин и флюорит относятся к тройной системе $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{SiO}_2$. Эта система частично изучена Карандеевым (1910) и Эйтелем. Карандеев с целью освещения природы естественных минералов группы гумита исследовал систему $\text{CaSiO}_3 - \text{CaF}_2$, а Эйтель (1938) для выяснения добавки CaF_2 на образование $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в це-

Состав мелилитов по взглядам различных исследователей

Vogt (1892)	Boblaender (1932)	Zambonini (1903)	Busz u. Rüsberg (1913)	Schaller (1916)
1) Окерманит — $R_4''Si_3O_{10}$ 2) Геленит — $R_3'''R_2''Si_2O_{10}$	Оптически отрицательные мелилиты — смесь из $R''SiO_3$ и $R''R_2'''O_4$ Оптически положительные мелилиты — смесь из $R''SiO_3$ и $R_3'''R_2'''O_6$	Общая формула мелилитов: $R''R_2'''Si_2O_8 \cdot nR_2''SiO_4$ Конечные члены: $R_3'''R_2'''Si_2O_{10}$ $R''SiO_3$	Смесь из 1) геленита и $R''_3Si_2O_7$, или 2) $3R''O \cdot R_2'''O_3 \cdot 2SiO_2$ (геленит) и Ca_2SiO_4 и $CaSiO_3$	1) Окерманит $8CaO \cdot 4MgO \cdot 9SiO_2$ 2) Велларденит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 3) Сарколит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 4) Натровый сарколит $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$
Buddington (1922)	Winchell (1924)	Gossner (1925)	Berman (1929)	Machatchki (1930)
1) Окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 2) Геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 3) Гроссулярит $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 4) Лагориолит $3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 5) Сарколит $-90(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2) + 10$ $(3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2)$ 6) Андрадит $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	1) Окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 2) Геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 3) $(Na, K)_2O \cdot 3SiO_2$ и 4) $Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 5) $3CaO \cdot 2SiO_2$ Путем замещения из окерманита и геленита возникают молекулы: $Ca_2Fe''Si_2O_7$ железистый окерманит $Ca_3Si_2O_7$ кальцио-окерманит $Ca_2Fe_2'''Si_7$ железистый геленит	1) Окерманит $CaO \cdot [(SiO_3)_2Ca \cdot SiO_3Mg]$ с замещением: $AlNa = MgCa$ $Al_2O_3 = SiO_3Mg$ 2) Геленит $CaO \cdot [(SiO_3)_2CaAl_2O_3]$ с замещением: $Al_2O_3 = SiO_3Mg$ 3) Мелилит $2CaO \cdot [(SiO_3)_2MgCa \cdot (SiO_3)_2AlNa]$	1) Окерманит $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 2) Геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 3) Натровый мелилит $Na_2O \cdot 3SiO_2$ 4) Субмелилит $CaO \cdot 3SiO_2$ Общая формула мелилитов: $(Ca + Na)_{20-x} \cdot Mg \cdot Al_2 \cdot Si_{30-(y+z)} \cdot O_{70}$ где: $x = \text{от } 0 \text{ до } 3$ $y = \text{от } 0 \text{ до } 10$ $z = \text{от } 0 \text{ до } 20$	Общая формула мелилитов: $x_2y_zz_2(O, OH)_7$ где $x = Ca \text{ и } Na$ $y = Mg, Fe'', F''' \text{ и } Al$ (часть) $z = Si \text{ и } Al$ (часть)

ментном клинкере изучил систему $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Результаты этих исследований сведены нами в тройную диаграмму (рис. 1) (вес. %), на которой нанесен состав куспидина и нашего шлака (под № 79). Характер хода кривых и изотерм заставляет нас предполагать неточность данных Карандеева. Проверка этой части диаграммы и более детальное исследование равновесий в системе $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{SiO}_2$ была бы интересной с точки зрения изучения таких технических продуктов, как шлаки, подобные описываемому нами, или цементы, содержащие меньше, чем портланд-цемент, количество извести. С другой стороны, дополнительное изучение этой системы позволило бы выяснить равновесные взаимоотношения куспидина с составами $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (ларнит), $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (волластонит) и $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (кальци-

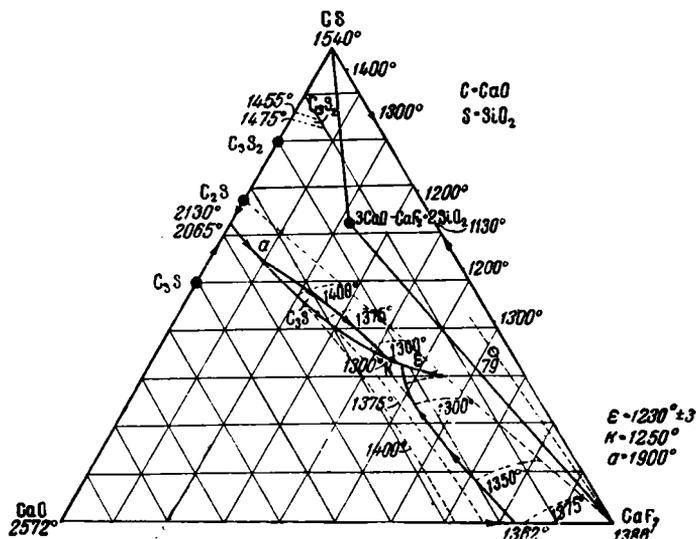


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, составленная автором по данным Эйтеля и Карандеева с нанесением на нее состава куспидина — $3\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$.

евый окерманит или ранкинит, совсем недавно открытый в качестве природного минерала Tilley (см. выше), т. е. с теми минералами, с которыми куспидин ассоциируется в природе.

Группа мелилита

Переходим далее к характеристике весьма важной для шлаков группы мелилитовых минералов, по их значимости в шлаках, сравнимых с полевыми шпатами в изверженных горных породах. Мы уже указывали на исследования Vogt (1884), установившего в шлаках окерманит и давшего минералу это название. После Фогта по мелилитам появился ряд работ, а именно: Hlawatsch (1904) по дисперсии двупреломления природных и шлаковых мелилитов; Zambonini (1905) о железистом плеохроичном мелилите; Busz и Rüsberg (1913) о химизме и дисперсии светопреломления двух мелилитов; Hofmann-Degen (1919) о химизме и оптике юститов; Scheumann (1922), построившего диаграмму для природных минералов группы окерманит-геленит-сарколит; Angel (1928), описавшего мелилит состава 30% (мол.) окерманита и 70% сарколита ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) из доменного шлака; Galopin (1930) об оптике природных и шлаковых мелилитов; Machatschki (1930), на основе исследования химизма природных мелилитов вывед-

шего общую формулу их состава (см. табл. 20); Carstens и Kristof-fersen (1931), установивших присутствие в богатых марганцем шлаках смешанных кристаллов геленита и окерманита, содержавших до 1.16% MnO, Белянкина и Торопова (1933) и Faber (1935), остановившихся на характеристике минерала, представляющего собою изоморфную смесь геленита, окерманита и гардистонита (свинцовые шлаки), Ное-пес (1939), которым в кислоте доменном шлаке был определен богатый окерманитовой молекулой мелилит, имевший, однако, отрицательный оптический характер.

В табл. 20 мы приводим составы природных и искусственных мели-литов по взглядам различных исследователей. Из этой таблицы видно, насколько сложна эта группа минералов.

По Winchell (1924) природные мелилиты обычно содержат некото-рое избыточное количество кремнекислоты. Bergman (1929) показал, что, вводя в состав мелилитов субмелилитовую молекулу — $CaSi_3O_7$, мы не будем получать в этих минералах избыточной SiO_2 . Искусствен-ные мелилиты были получены без избытка SiO_2 (Winchell, 1924). Как увидим далее, наши наблюдения над составом шлаковых мелилитов ближе всего согласуются с представлениями Winchell и Bergman.

Очень интересным является приводимое ниже сопоставление кон-стант светопреломления мелилитов в различных исследованных нами шлаках:

	No	Ne	
I группа мелилитов			
Шлак доменного феррохрома	1.662	1.658	} Обогащенные ге- ленитовой молеку- лой, оптически отри- цательные
» ферромарганца	1.661	1.655	
Доменный кислый	1.658	1.652	
» основной	1.652	1.647	
» основной-титанистый	1.646	1.640	
II группа мелилитов			
Шлак электроплавки феррохрома	1.641	1.646	} Обогащенные окер- манитовой молеку- лой, оптически поло- жительные
То же	1.640	1.644	
Шлак электроплавки металлического ни- келя	1.633	1.637	
То же	1.632	1.638	

Согласно диаграмме Ferguson и Buddington (1920), изменения свето-преломления непрерывного ряда смешанных кристаллов геленит-окерманит, при соотношении их примерно 45 : 55, кристаллы становят-ся изотропными и далее к окерманитовому концу ряда меняют отри-цательный оптический характер на положительный. Согласно этой диаграмме в наших шлаках мы имеем все переходы от почти чистого окерманита и до мелилита, содержащего 75% геленитовой молекулы. Использование этой диаграммы для установления состава шлаковых мелилитов затруднено тем, что, как правило, шлаковые мелилиты име-ют более сложный состав, чем смесь геленитовой и окерманитовой молекул.

Примером сложности состава минералов этой группы может слу-жить исследованный нами окерманит из шлака № 6 от выплавки ме-таллического никеля (см. № 27 в табл. 1 и 10). (Лапин, 1941). Кроме окерманита в этом шлаке в небольшом количестве присутствовали форстеритовый оливин ($Ng = 1.698$, $Np = 1.666$, что отвечает примерно 85% Mg_2SiO_4 и 15% Fe_2SiO_4), периклаз с $N = 1.736 \pm 0.002$, скелет-ные мелкие кристаллики ольдгамита и стекло с $N = 1.615 \pm 0.004$. Отборкой под лупой окерманит был освобожден от примесей и химиче-ски проанализирован. Макроскопически окерманит имел синюю с фиоле-вым оттенком окраску. Вид окерманитовых кристаллов в шлифе пере-

Состав окерманита из шлака металлического никеля

Компоненты	Вес. %	Мол. колич. после пере- счета анализа на 100%	2 CaO · · Al ₂ O ₃ · · SiO ₂	2 CaO · · MgO · 2 SiO ₂	3 CaO · · 2 SiO ₂	Na ₂ O · · 3 SiO ₂
SiO ₂	40.44	.6750	.0668	.6360	.0086	.0636
TiO ₂	0.50	.0062	—	.0062	—	—
Al ₂ O ₃	6.70	.0658	.0658	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0.16	.0110	.0010	—	—	—
FeO	0.69	.0096	—	.0096	—	—
MnO	0.06	.0008	—	.0008	—	—
CaO	38.58	.6889	.1336	.5424	.0129	—
MgO	9.40	.2350	—	.2350	—	—
NiO	1.70	.0229	—	.0229	—	—
CoO	0.21	.0028	—	.0028	—	—
CuO	0.007	.0001	—	.0001	—	—
K ₂ O	0.21	.0022	—	—	—	.0022
Na ₂ O	1.21	.0195	—	—	—	.0195
P ₂ O ₅	нет	—	—	—	—	—
S	нет	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻¹¹⁰	0.15	—	—	—	—	—
Ппп	0.16	—	—	—	—	—
Сумма	100.17	—	18.25%	75.12%	1.30%	5.24%

дает микрофотография фиг. 6, табл. II. В табл. 21 приводим расчет анализа окерманита на его элементарные молекулы.

Недостаток SiO₂ при расчете химического анализа всего лишь в 0.09% и отсутствие серы по анализу говорят за то, что нам удалось достичь полной очистки минерала от примесей (стекла, сульфиды и др.). Состав нашего окерманита (вес. %) определяется, таким образом, как: окерманита — 75.19%, геленита — 18.25%, Na₂O · 3SiO₂ — 5.24%, 3CaO · 2SiO₂ — 1.30%, причем весьма характерно присутствие в его составе 1.70% NiO и 0.21% CoO. Благодаря равенству или близости ионных радиусов у Mg (0.78), никеля (0.78) и Co (0.82) последние два элемента легко замещают магний в окерманитовой решетке.

Присутствие частицы 3CaO · 2SiO₂ не должно существенно отражаться на изменении светопреломления окерманита, тогда как наличие в нем 5.24% молекулы Na₂O · 3SiO₂ уже сильно понижает светопреломление минерала.

С другой стороны, присутствие NiO, CoO, FeO, MnO должно увеличивать светопреломление окерманита. Из этого видно, как трудно для данного конкретного случая воспользоваться диаграммой Ferguson и Buddington.

Окерманит из шлака 6 зонален: центральные его части имеют $N_o = 1.632—1.634$ и $N_e = 1.636—1.638$, оптически положительны и обогащены окерманитовой молекулой, а краевые, ориентированные оптически одинаково с центром кристалла, обогащены геленитовой молекулой, отрицательны и имеют $N_o = 1.656 \pm 0.002$, $N_e = 1.652 \pm 0.002$. Двупреломление, измеренное эллипсоидальным компенсатором, равно: в центральной части $N_e - N_o = 0.004$, в зоне между центром и каемкой = 0.001, а во внешней каемке $N_o - N_e = 0.005$. Характер зональности передает микрофотография фиг. 7, табл. II.

Измерение дисперсии светопреломления и двупреломления дало кривые, приведенные на рис. 2. Отмечается уменьшение двупреломления к фиолетовой части спектра, что характерно для мелилитов с супранормальной интерференционной окраской, а также небольшое снижение двупреломления и в красной части спектра. Минимум дис-

персии светопреломления отвечает максимуму на кривой дисперсии двупреломления.

Данные Hlawatsch (1904) и наши говорят о своеобразном изменении характера дисперсии у различных мелилитовых минералов, поэтому было бы интересно продолжить подобные исследования для установления влияния на характер дисперсии состава мелилитов.

Наш шлаковый окерманит обладает ясно выраженным плеохроизмом от голубовато-синего по N_o до красно-фиолетового по N_e . Для более полной характеристики окраски и плеохроизма окерманита мы произвели измерения его светопрозрачности по N_o и N_e , пользуясь

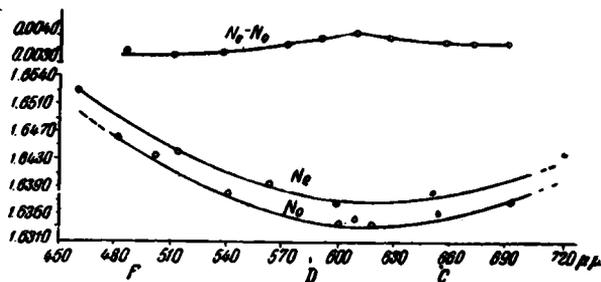


Рис. 2. Кривые дисперсии светопреломления и двупреломления Ni и Co-содержащего окерманита из шлака 6

при этом микрофотометром Берека. Результаты даны на рис. 3. Оказалось, что максимальная светопрозрачность по N_e наблюдается в синих частях спектра, а по N_o — в красных, и что минимум

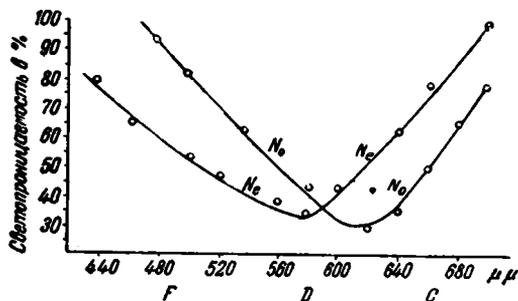


Рис. 3. Кривые светопрозрачности Ni- и Co-содержащего окерманита из шлака 6.

наблюдается в средних желтых частях. Сравнение рис. 2 и 3 показывает, что максимум дисперсии двупреломления ($\lambda = 608 \text{ мкм}$) и, соответственно, минимум дисперсии светопреломления отвечает среднему минимуму светопрозрачности минерала по N_o и N_e ($\lambda = 600 \text{ мкм}$). Сравнение кривых светопрозрачности нашего минерала с кривыми светопрозрачности для кобальтовых стекол привело нас к заключению, что окраска окерманита обусловлена в основном присутствием в нем кобальта.

На микрофотографии фиг. 8 табл. II передается иной, чем в описанном выше окерманите, характер зональности мелилитового минерала из ферромарганцового шлака; внутри мелилита, повторяя его кристаллографические очертания, зонально располагаются дисперсные (темные на снимке) выделения сульфидов.

Резюмируя наши данные по шлаковым мелилитам, приходится констатировать, что, несмотря на большое количество работ по изучению оптики и химии этих минералов, их сложный состав далеко не пол-

ностью освещен. В этом направлении, как и для шлаковых пироксенов, необходимы дальнейшие исследования с выделением мелилитов из различных шлаков и изучением их оптики и химического состава.

Группа силикофосфатов

Рассмотрение шлаковых силикатов мы закончим ознакомлением еще с одной группой этих минералов, не имеющей аналогов в природе, а именно с силикофосфатами томасовских шлаков. Несмотря на то, что томасовский процесс получения стали применяется в России уже с 1881 г., мы не имели ни одного русского исследования минералогии томасовских шлаков. За границей эти шлаки привлекли к себе внимание исследователей уже с 1883 г. В период 1883—1887 гг. появилось пять работ по минералогии томасовских шлаков: Carnot и Richard (1883) выделили и проанализировали голубой минерал, имевший состав $Ca_3P_2O_8 + Ca_2SiO_4$ (позднее названный силико-карнотитом); Hilgenstock (1883) описал выделенный им минерал $4CaO \cdot P_2O_5$, названный затем гильгенштокитом; Groddeck и Brockmann (1884) исследовали голубой минерал (повидимому, силикокарнотит), из-за примесей точно не определенный авторами, и гильгенштокит. Stead and Ridsdale (1887) исследовали 4 томасовских шлака и ряд выделенных из них минералов: гильгенштокит, силикокарнотит (не чистый), гексагональный игольчатый минерал, впоследствии получивший название стэдита, и ряд других (магнетит, $3CaO \cdot Fe_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$); Bücking и Linck (1887) также выделили ряд минералов, а именно: стэдит состава $4Ca_3P_2O_8 + Ca_3SiO_5$, голубой минерал состава $4Ca_3P_2O_8 + 3Ca_3SiO_5$, затем $4CaO \cdot P_2O_5$ и кубический коричневый минерал, ближе не охарактеризованный.

Bainbridge (1921) описал фторапатит из основного мартеновского шлака (с введением в шихту CaF_2) в виде немагнитных игольчатых кристалликов (по исследованию Hallimond и Spenser шлаковый фторапатит кристаллизуется в виде гексагональных призм) слегка буроватого цвета и магнитные темносерые кристаллы состава $RO \cdot nR_2O_3$, описанные ранее (1887) Stead и Ridsdale. Позднее (1922) фторапатит получен был, наряду с другими фосфатами и силикофосфатами извести, Dieckmann и Houdremont (1922), определившими их температуры плавления, удельные веса и растворимость в лимонной кислоте. Не останавливаясь на дальнейших, менее интересных работах по минералогии томасовских шлаков (Schneiderhöhn 1928, 1929 и др.), укажем только на исследование Kroll (1908, 1911), установившего новый минерал, названный им томаситом, состава $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3CaO \cdot 2CaO \cdot SiO_2$. Наконец, сравнительно недавно установлен был Nagelschmidt (1937) еще один силикофосфат, найденный им в богатом фосфором мартеновском шлаке и получивший позднее его имя — нагельшмитит. Его приблизительный состав по автору — $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$. Оптические константы: (—) $2V$ очень мал, $N_g = 1.661$, $N_p = 1.652 \pm 0.002$ (в Na — свете). Погасание прямое. Система не выше орторомбической. Это соединение по оптическим свойствам и по рентгеновскому снимку порошка сходно с синтетическим соединением Trömel'я — $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2.5SiO_2$ (см. ниже).

Из систем, относящихся к томасовским шлакам, исследована двойная система $CaO - P_2O_5$ (Trömel, 1933) с соединениями $CaO \cdot P_2O_5$, $\alpha - CaO \cdot P_2O_5$, $\beta - 2CaO \cdot P_2O_5$, $\alpha - 3CaO \cdot P_2O_5$, $\beta - 3CaO \cdot P_2O_5$ и $4CaO \cdot P_2O_5$, оптически изученными Schneiderhöhn (1932), и система $Ca_3P_2O_8 - CaO$ (Bredig, Franck и Fuldner, 1932), а также часть тройной системы $CaO - P_2O_5 - SiO_2$, изученная в 1933 г. Körber и Trömel. В последней системе обнаружено два тройных соединения: $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$, отвечающее силикокарнотиту томасовских шлаков, и $9CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3SiO_2$. По дальнейшему частному сообщению Trömel это соединение имеет

скорее состав $8\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2.5\text{SiO}_2$ (Nagelschmidt, 1937). Установлено наличие смешанных кристаллов для $\alpha - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, а также наличие области несмесимости, идущей от поля $\alpha - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, и поднимающейся к вершине SiO_2 треугольника. Недавно появилось новое исследование этой тройной системы, произведенное Barret и Caughey (1942). Кроме двойных соединений CaO с P_2O_5 , установлено два тройных: силикокарнотит и нагельшмитит ($7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$). На диаграмме равновесия отмечено очень большое поле кристаллита и большая область двух несмешивающихся жидкостей, образующихся в равновесии с кристобалитом. Значительные твердые растворы существуют в четырех фа-

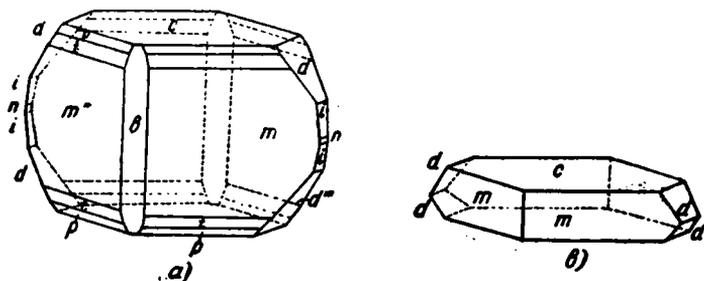


Рис. 4. Кристаллы силикокарнотита: а) короткопризматический, в) толстотабличатый.

зах: ортосиликаты кальция, нагельшмитит, силикокарнотит и трехкальциевый фосфат, образующем с $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ бинарную систему с названными соединениями в качестве конечных членов. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ может содержать в твердом растворе до 10% P_2O_5 , а в нагельшмитите содержание P_2O_5 может варьировать от 12 до 24%. В обеих фазах светопреломление падает с увеличением содержания P_2O_5 . Твердые растворы возникают, повидимому, через замещение группы SiO_4 группой PO_4 .

Отсутствие полной ясности в составах силикофосфатов и особенно почти полное отсутствие для них (кроме нагельшмитита) оптических констант побудило нас произвести выделение и детальный анализ ряда минералов из одного томасовского шлака Керченского завода (см. № 48 по табл. 1 и 10). В частности были выделены под лупой и изучены силикокарнотит и стэдтит.

Силикокарнотит кристаллизуется в виде голубых короткопризматических кристаллов или пластинок, сжатых по оси «с» (см. рис. 4).

Таблица 22

Результаты гониометрического измерения кристаллов силикокарнотита

	Наши измерения	Stead a. Ridsdale	Bucking u. Link
c : d	57°04'	56°47'	56°46'
c : p	69°52'	70°04' 1/2	—
c : t	80°36'	—	—
c : m	90°00'	90°00'	—
c : b	90°00'	—	—
c : n	90°00'	—	—
c : i	86°55'	—	—
i : n	3°05'	—	—
b : m	33°28'	—	—
m : m'	113°04'	—	—
m : m''	66°56'	—	63°03'
m : d	62°41'	62°23'	62°46'
d : d'	65°48'	—	—

Удельный вес его равен 3.084 (при 22° С). Твердость по шкале Мосса между 4 и 5.

Нами были произведены гониометрические измерения восьми кристаллов этого минерала и получены следующие углы между нормальюми и гранями (табл. 22).

Вычисленные из этих углов кристаллические оси:

$$a : b : c = 0.66105 : 1 : 1.54380$$

На кристаллах силикокарнотита присутствуют следующие восемь простых форм:

scu — пинакоид-базопинакоид	(0 : 0 : 1)
byz — пинакоид-макропинакоид	(1 : 0 : 0)
pxz — пинакоид-брахипинакоид	(0 : 1 : 0)
mz — призма основная	(1 : 1 : 0)
dx — призма основная	(0 : 1 : 1)
ix — призма производная	(0 : 12 : 1)
p — бипирамида основная	(1 : 1 : 1)
t — бипирамида производная	(2 : 2 : 1)

Плоскость оптических осей перпендикулярна базопинакоиду; $(\pm) 2V = 76^\circ$ (измерено по двум выходам). Светопреломление измерялось в ряде образцов и дало такие величины:

Ng	Np	Ng — Np
1.652 ± 0.002	1.638 ± 0.002	0.014
1.654	1.640	0.014
1.656	1.642	0.014

Двупреломление, замеренное компенсатором Берека, Ng — Np = 0.015. Плеохроизм очень слабый: от почти бесцветного по Np до светло-голубого по Ng. Схема абсорбции: Ng > Np. Дисперсия оптических осей $\rho > \nu$. Погасание в ромбических разрезах по базопинакоиду параллельно диагоналям ромба. Спайность отчетливая по 100 и 010 под углом 90°. Все приведенные данные говорят о ромбической сингонии силикокарнотита, а не о моноклинной, как считали Bücking и Linck (1887).

Выделенный для химического анализа силикокарнотит содержал немного загрязнений (сульфиды, феррит извести), что и учтено было при расчете его состава, приводимого в табл. 23.

Таблица 23

Состав силикокарнотита

Компоненты	Вес. %	Мол. кол.	Примеси		Силикокарнотит		Теорет. со- став: 6 CaO · · P ₂ O ₅ · SiO ₂
			Мол. кол.		Мол. кол.	Вес в пере- счете на 100	
			CaS	2 CaO · · Fe ₂ O ₃			
SiO ₂	10.31	.1718	—	—	.1729	10.86	12.43
TiO ₂	0.09	.0011	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.27	.0026	—	0026	—	—	—
Fe ₂ O ₃	1.14	.0071	—	0071	—	—	—
FeO	0.80	.0111	—	—	.0111	0.84	57.95
MnO	0.05	.0007	—	—	.0007	0.05	
CaO	56.97	1.0173	020	0194	.9719	56.86	58.11
MgO	0.19	.0047	—	—	.0047	0.20	
P ₂ O ₅	29.14	.2052	—	—	.2052	30.44	31.19
V ₂ O ₅	0.72	.0039	—	—	.0039	0.75	
S	0.48	.0150	0150	—	—	—	—
Сумма	100.16	—	1.22%	2.48%	93.30%	100.00	100.00

Согласно анализу, состав силикокарнотита таков: 5.66CaO · 1.22P₂O₅ · 1.00SiO₂, или 3.65CaO · 1.22P₂O₅ · 2CaO · SiO₂ или 1.22(3CaO · P₂O₅) ·

-2CaO · SiO₂. В 1939 г. мы высказали предположение о том, что некоторый избыток молекулы 3CaO · P₂O₅ в составе нашего минерала связан с наличием твердых растворов фосфата извести в силикокарнотите. Наше предположение нашло себе подтверждение в позднейшем (1942), цитированном выше, исследовании Barret и Caughey.

Второй силикофосфат, выделенный из шлака, стэдит, закристаллизовался в виде гексагональных сильно удлиненных призматических кристалликов (до игольчатого облика), изображенных на микрофотографии, фиг. 9, табл. III. Гониометрические измерения подтвердили внешнюю гексагональную симметрию стэдита, так как все углы призматической зоны равны 60°. Спайность отчетливая по базису и по призме под \perp 90°. В шлифе видно сложное микроклиноподобное двойникование, изображенное на микрофотографии, фиг. 10, табл. III. Двупреломление весьма слабое; измеренное эллипсидальным компенсатором во внешних частях кристалликов, оно оказалось равным 0.003. Плеохроизм слабый от бесцветного по Ng до светлорозовато-желтого по Np. В участках кристаллов, где двойниковая структура не выражена, наблюдается косое погасание под \perp до 33°. Повидимому, стэдит диморфен (подобно лейциту или борациту) с переходом из гексагональной высокотемпературной модификации в низкотемпературную модификацию с более низкой симметрией (моноклинную, триклинную). Удельный вес стэдита (пикнометрическое определение при 21°) равен 3.163.

В выделенном для анализа стэдите присутствовала небольшая примесь шпинели и сульфида, что и учтено при расчете анализа стэдита, приводимого в табл. 24.

Таблица 24

Состав стэдита

Компоненты	Вес. %	Вес. % на 100	Мол. колич.	Примеси		Стэдит		Теоретическая формула по Кг II	
				CaS мол.	шпинель колич.	мол. колич.	вес. % на 100	от	до
								вес. %	
SiO ₂	4.25	4.26	0710	—	—	.0710	4.54	4.96	5.40
TiO ₂	сл.	сл.	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	0.12	0.12	.0011	—	.0011	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	3.12	3.12	0.195	—	.0195	—	—	—	—
FeO	0.80	0.80	0.111	—	.0033	.0073	0.54	—	—
MnO	0.09	0.09	.0013	—	.0013	—	—	—	—
P ₂ O ₅	33.12	33.15	.2334	—	—	.2334	35.35	35.05	38.61
CaO	56.65	56.70	1.012	.0344	—	.9781	59.03	59.99	55.99
MgO	0.62	0.62	.0155	—	.0155	—	—	—	—
V ₂ O ₅	0.51	0.51	.0028	—	—	.0028	0.51	—	—
S	0.63	0.63	.0197	.0197	—	—	—	—	—
Сумма	99.91	100.00	—	1.51%	4.22%	—	100.00	100.00	100.00

Исходя из анализа табл. 24, получаем для стэдита такую формулу: 13.87CaO · 3.32P₂O₅ · 1.00SiO₂, или 9.90CaO · 3.3P₂O₅ · CaO · 3CaO · SiO₂, или 3.3(3CaO · P₂O₅) · CaO · 3CaO · SiO₂.

Светопреломление стэдита, измеренное в ряде образцов, оказалось непостоянным и колебалось в следующих пределах:

- Обр. 12 — N = 1.654 ± 0.001
- » 112 — N = 1.652 ± 0.002;
- Ng — Np = 0.003
- » 104 N = 1.674/преобладает/и N = 1.668
- » 6/№ N = 1.672
- 107 N = 1.671 ± 0.002

- Обр. 4 — N = 1655
- » 20 — Ng = 1.670, Np = 1.666
- » 113 — N = 1.658 — 1682
- » 3 — N = 1.663 ± 0.002
- » 1 — N = 1.662 ± 0.002

Здесь почти во всех случаях дается среднее N , так как ввиду очень низкого двупреломления большинства зерен и наличия в них сложной двойниковой штриховки, определить оба показателя обычно не удавалось. Таким образом, светопреломление стэдита колеблется в различных образцах (а иногда и в пределах одного образца) в широких пределах от 1.652 до 1.682.

Сравнение состава нашего стэдита с теоретическими формулами других силикофосфатов известно дает следующее:

	Стэдит из нашего шлака	Тома- сит	Силико- карнитит	Нагель- шмитит
SiO_2	4.54	9.23	12.43	18.35
P_2O_5	35.86	21.85	29.43	21.65
CaO	59.57	68.92	58.11	60.00
В %	100.00	100.00	100.00	100.00

Первые два соединения, наиболее бедные кремнекислотой (стэдит и томасит), при изучении тройной системы не установлены и определены только в шлаках. Возможно, что стэдит и томасит не являются определенными соединениями, а представляют собою твердые растворы в довольно широких, повидимому, пределах, имеющие место в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$, судя по упоминавшемуся выше исследованию Barret и Caughey.

Окончательное решение этого вопроса остается за дальнейшим исследованием силикофосфатов.¹

Группа прочих силикатов

Остановимся еще вкратце на редком в шлаках и типичнейшем для портланд-цементных клинкеров минерале алите — $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Впервые он был определен в портланд-цементном клинкере Тернебомом (1901). Многократно далее изучался рядом исследователей, как один из важнейших технических минералов. Особенно детально его кристаллографические и оптические свойства изучены Andersen (1933). По данным Jander и Wuhrer (1938), алит способен принимать в свой состав 6—7% $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Ряд исследователей (Лапин и Вольфон) (1940), Торопов (1937), Белянкин и Иванов (1939) указывают на вхождение в алит окислов хрома, окрашивающих минерал в зеленый цвет. Andersen и Lee (см. выше) предполагают возможность принятия алитом в твердый раствор некоторого количества закиси железа.

Алит был встречен нами только в сильно основных, богатых известью мартеновских шлаках, где он образует сравнительно крупные кристаллики, нередко неправильно шестиугольной формы (микрофотография, фиг. 11, табл. III).

Не останавливаясь подробно на остальных шлаковых силикатах, укажем лишь, что, хотя полевые шпаты являются наиболее «древними» шлаковыми минералами (калиевый полевой шпат был констатирован в шлаке Hausmann в 1810 г.), они все же редки в шлаках и обычно пред-

¹ Во время печатания настоящей работы нам стало известно еще о ряде исследований, относящихся к системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$; таковы: M. A. Bredig (Amer. Min., 1943, v. 28, № 11 и 12), G. Trömel (Stahl u. Eis., 1943, 63), Green Kenneth (J. Res. N. B. Stand. 1944, v. 32, № 1), A. Shleede, B. Meppen, K. H. Rattay и L. Fourier (Ber. 75 B, 1943, 2070—9; Chem. Abs. 1944, v. 38, № 11, 2556). Их данные, к сожалению, не смогли быть использованы в настоящей нашей работе.

ставлены почти чистым анортитом. Судя по светопреломлению в шлаке из аптейка медеплавильной печи, анортит содержал лишь около 10% щелочной молекулы. Нефелин обнаружен нами в небольшом количестве только в одном из доменных титанистых шлаков, где он кристаллизовался совместно с монтичеллитом в качестве последних выделений после перовскита и мелилита. Минерал $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (ранкинит Tilley) констатирован нами также лишь в одном из основных доменных шлаков в качестве первых выделений, а Цветковым (1941) определен как неравновесная фаза в специально закристаллизованном кислом доменном шлаке. Редким шлаковым минералом является и муллит, найденный нами только в своеобразном шлаке из аптейка (№ 41, табл. 1 и 10) вместе с анортитом, магнетитом, сульфидами и стеклом. Наконец, натрово-известковый силикат состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ был впервые установлен нами в оловянном шлаке, где он присутствует в большом количестве в виде хорошо образованных пентагональных додекаэдров совместно с фаялитовым оливином, магнетитом, вольфрамитом и стеклом.

Группа шпинели

В отдельных разновидностях шлаков шпинели играют заметную роль.

Магнетит в шлаках впервые описан Koch в 1822 г.; шлаковая магнезиальная шпинель — $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ описана во второй половине XIX столетия Gannit. Цинковые шпинели состава: $10(\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 5(\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$, а также $3(\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ были выделены из свинцового шлака Stelzner (1881). Нами в шлаках от переплава цинксодержащего медного лома и отходов констатирован ганит, содержащий, судя по светопреломлению, 92—93% $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (остальное $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и другие изоморфные примеси).

Шпинель состава $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ обнаружена Krepner (1907) и Loczka (1907) в доменном шлаке. Чисто марганцовая шпинель $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ впервые была выделена и описана в богатом марганцем шлаке Cargtens и Kristoffersen (1931). Подобную, почти чисто марганцовую, судя по светопреломлению ($N = 1.87 \pm 0.01$, а у чистого галаксита $N = 1.92$), шпинель мы встретили (Белянкин и Лапин, 1941) в качестве преобладающего минерала в шлаке 53 от выплавки металлического марганца, где этой шпинели сопутствовало значительное количество известкового алюмината — $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ($N_g = 1.655 + 0.003$, $N_p = 1.620$), алабандина и небольшое количество стекла и β -глинозема. Любопытной особенностью этого шлака является образование в его порах гидраргиллита за счет гидратации влагой воздуха (при лежании шлака в отвале) алюмината извести или богатого глиноземом стекла. В таких же шлаках, в крупной усадочной раковине одного из них (№ 65), мы наблюдали прекрасно закристаллизованную марганцовую шпинель (микрофотография, 12, табл. III) с $N = 1.855 + 0.005$. Октаэдры или октаэдрические скелеты шпинели, нарастая друг на друга по четверной оси симметрии, образуют сростки, подобные четырехгранным пирамидкам, с зазубренными гранями и ребрами.

Более сложного состава $(\text{Mn}, \text{Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al})_2\text{O}_3$ марганцово-железистая шпинель со светопреломлением $N = 2.04$ встречена была нами в томасовских шлаках. Чисто магнезиальную шпинель — $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с $N = 1.720—1.722$ мы наблюдали лишь в шлаках доменного феррохрома.

Шпинелиды очень сложного состава, вполне до сих пор не расшифрованного, выделяются в основных мартеновских шлаках начального периода плавки. Характерно вхождение извести в их молекулу. Примеры таких сложных шпинелидов приводятся в табл. 25; составы расчет-

ные, так как выделение их из шлака, ввиду очень мелких скелетных форм кристаллизации этого минерала, невозможно. Для сравнения приводим в этой же таблице составы подобных шлаковых минералов из основных мартеновских и томасовских шлаков по данным других исследователей (Bainbridge, 1921; Stead и Ridsdale, 1887; Ferguson, 1934; Schneiderhöhn, 1929).

Т а б л и ц а 25

Состав сложных шлаковых шпинелидов из основных мартеновских и томасовских шлаков
(в весовых процентах)

Компо- ненты	Данные автора				По литературным данным				
	из шлака № 1 плав- ки № 1	Плавка № 2			Schneiderhöhn		Stead a. Ridsdale	Ferguson	Bainbridge
		из шлака № 1-0	из шлака № 2	из шлака № 3	1	2			
SiO ₂	—	—	—	—	—	—	0.80	5.18	1.30
Al ₂ O ₃	14.79	28.37	19.15	10.53	4.48	2.15	1.80	4.27	1.84
Fe ₂ O ₃	12.09	8.93	3.57	—	8.81	12.24	16.14	34.10	23.29
Cr ₂ O ₃	5.29	6.79	2.10	—	—	—	—	—	—
FeO	15.78	3.77	9.97	18.64	44.40	37.27	38.06	6.36	26.23
MnO	29.19	25.95	35.51	35.64	20.12	12.65	9.58	14.53	14.04
CaO	8.55	—	19.98	14.67	6.79	26.37	18.73	29.66	7.40
MgO	14.31	26.19	9.72	23.52	15.40	9.32	11.46	5.25	24.90
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	1.66	—	1.03
Сумма . .	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	98.23	99.35	100.03

Химическая конституция этих шпинелидов требует дальнейшего исследования. Вполне вероятно, что они окажутся не мономинеральными, но смесью нескольких фаз. Разобраться в этом вопросе поможет, надо полагать, изучение полированных шлифов и травление их соответствующими реактивами.

Более точную характеристику получили в наших исследованиях хромовая шпинель из феррохромового электропечного шлака Челябинского завода и своеобразный ванадий- и титансодержащий хромшпинелид из основного мартеновского передельного шлака Чусовского завода. В Челябинских феррохромовых шлаках составы выделяющихся из них шпинелей колеблются весьма сильно, что сказывается на их окраске и светопреломлении. Мы наблюдали здесь все переходы от чисто магниальной бесцветной шпинели с $N = 1.721$, через слабоокрашенные в розовый цвет с $N = 1.742$ и более интенсивный розовый цвет с постепенно возрастающим N от 1.770 до 1.804 к красноватым шпинелям с N от 1.804 до 1.823 и, наконец, к красноватым шпинелям с N до 2.035. Очень часта зональность этих шпинелей, причем центральные части их, повидимому, обогащенные хромом, более густо окрашены и в богатых хромом зонах вообще непрозрачны, в то время как внешняя зона и в этих последних случаях просвечивает и имеет красно-бурую окраску. Влияние Fe₂O₃ и MgO : FeO на просвечиваемость в шлифах природных шпинелидов освещено Соколовым (1940), а зависимость окраски от состава искусственных шпинелей в ряду MgO · Cr₂O₃ — MgO · Fe₂O₃ изучена Дилакторским и Каденским (1939). По данным последних оказывается, что зеленая окраска MgO · Cr₂O₃ уже при наличии 0.5—1% MgO · Fe₂O₃ маскируется красноватобурой окраской последнего, а при 10% MgO · Fe₂O₃ окраска колеблется от желтоватокоричневой до коричнево-красной.

Диаграммы зависимости светопреломления от состава для шпинелей ряда MgO · Al₂O₃ — MgO · Cr₂O₃ — FeO · Cr₂O₃ — FeO · Al₂O₃ и FeO ·

$\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ даны в последнее время в статье Winchell (1941).

В одном из феррохромовых шлаков № 43 в мелких усадочных раковинках мы наблюдали кристаллизацию сростков хромовой шпинели, состоящих из октаэдров, выросших друг на друга по четверной оси симметрии. Выделение шпинели из шлака после предварительного электромагнитного обогащения производилось при помощи кислот (HF и HCl — 1 : 3) для удаления пироксена и стекла. Светопреломление шпинели после такой обработки осталось прежним: $N = 2.035$. Удельный вес ее — 4.414 (пикнометрическое определение).

Химический анализ (аналитик Б. А. Егоров) дал такой состав:

	Вес. %	Мол. колич.	
SiO_2	нет	—	
TiO_2	0.14	.0017	} .5466
Al_2O_3	13.15	.1289	
Cr_2O_3	63.13	.4160	
FeO	6.24	.0866	} .5085
MnO	1.27	.0179	
CaO	нет	—	
MgO	16.04	.4710	}
K_2O	0.23	.0030	
100.25			

Таким образом, общая формула шпинели 1.00 (Mg, Fe, Mn) $\cdot 1.07$ (Cr, Al) $_2\text{O}_3$; по составу она может быть отнесена к хромпикотиту. Небольшой избыток Fe_2O_3 против соотношения $\text{RO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ объясняется, возможно, вхождением Al_2O_3 в твердый раствор минерала, подобно тому как это экспериментально доказано, например, для случая магнезиальной шпинели (Brauns, 1927; Rinne, 1928; Wilde a. Ress, 1943).

Хромшпинелид из ванадистого шлака № 7 оказался значительно более сложного состава, чем описанная хромовая шпинель феррохромового шлака. Хромшпинелид имеет зональное строение, хорошо заметное в аншлифах. Центральные части зерен слабее отражают, чем яркоблестящая краевая их зона. Среднее светопреломление шпинелида $N = 2.21 \pm 0.05$. Минерал сильно магнитен. Рентгенографическое исследование его (А. П. Комар) дало постоянную пространственной решетки $a = 8.28 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Таблица 26

Химический состав шпинелида 1—а (обр. № 7)

Компоненты	Всего вес. %	Оливин вес. %	За вычетом оливина				
			Вес. %	Мол. колич.	В пересчете на 100%		
					Вес. %	Мол. колич.	
SiO_2	1.20	1.20	—	—	—	—	
Ti_2O_3	10.64	—	10.64	.0740	} +	11.23	.0781
V_2O_3	16.56	—	16.56	.1105		17.49	.1166
Cr_2O_3	19.30	—	19.30	.1270		} —	20.39
Al_2O_3	10.30	—	10.30	.1010	10.88		.1067
Fe_2O_3	—	—	—	—	} —	9.31	.0583
FeO	28.43	0.86	27.59	.3841		20.77	.2891
MnO	3.68	0.62	3.06	.0431	} —	3.23	.0455
MgO	5.96	0.58	5.38	.1334		5.63	.1409
CaO	1.24	0.27	0.97	.0173	1.02	.0182	
Сумма	97.33	3.53	93.80			100.00	

¹ 8.82 вес. % Fe_2O_3

² 7.92 вес. % FeO

Выделение шпинелида производилось следующим образом: 1) обработка шлага при 80—90° 3 часа слабой соляной кислотой (5%) для удаления сопутствующего шпинелиду оливина и получения в остатке шпинелида (1 — а), 2) обработка в тех же условиях, но крепкой кислотой (37% HCl) с растворением, кроме оливина, также и краевой зоны шпинелида и с получением в остатке центральных частей этого минерала (1 — б). Гель SiO₂ удалялся в обоих случаях обработкой препарата 10% раствором едкого натрия.

Результаты химического анализа валового состава шпинелида (1—а) даются в табл. 26, а центральных частей минерала (1 — б) в табл. 27.

Таблица 27

Химический состав шпинелида 1—б (внутр. части зерен обр. № 7)

Компоненты	Всего вес. %	Оливин вес. %	За вычетом оливина				
			вес %	мол. колич.		В пересчете на 100%	
						Вес. %	Мол. колич.
SiO ₂	0.43	0.43	—	—	—	—	—
Ti ₂ O ₃	5.32	—	5.32	.0370	.4553	5.47	.0380
V ₂ O ₅	20.32	—	20.32	.1356		20.92	.1394
Cr ₂ O ₃	30.00	—	30.00	.1973		.0264 Fe ₂ O ₃ *	30.88
Al ₂ O ₃	8.71	—	8.71	.0854	8.96		.0879
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	.5344	4.33	.0271
FeO	21.00	0.31	20.69	.2880		17.39	.2421
MnO	3.82	0.23	3.59	.0506	.0527 FeO**	3.69	.0520
MgO	7.50	0.21	7.29	.1808		7.50	.1860
CaO	0.94	0.10	0.84	.0150	.4817	0.86	.0153
Сумма . .	98.04	1.28	96.76			100.00	

* 4.21 вес. % Fe₂O₃
 ** 3.79 " " FeO

Степени окисления Ti, V и Fe приняты в обеих таблицах первоначально так, как они показаны в анализе, но затем часть FeO перечислена на Fe₂O₃ в количестве, достаточном для достижения RO = R₂O₃ в шпинелиде. Получившиеся итоги для 1 — а и 1 — б переписаны еще раз в табл. 28.

Таблица 28
 Сравнительные итоги по химическому составу шпинелидов 1—а и 1—б

Оксиды	1—а	1—б	Разность	1 край
Ti ₂ O ₃	11.23	5.47	5.76	22.41
V ₂ O ₅	17.49	20.92	— 3.43	12.82
Cr ₂ O ₃	20.39	30.88	— 10.49	
Al ₂ O ₃	10.88	8.93	1.92	14.61
Fe ₂ O ₃	9.31	4.33	4.98	18.97
FeO	20.77	17.39	3.38	27.34
MnO	3.93	3.69	0.24	2.34
MgO	5.68	7.50	— 1.82	2.15
CaO	1.02	0.86	0.16	1.37

Как показывает табл. 28, в центральных, более тугоплавких и более химически стойких частях шпинелида накапливаются преимущественно Cr₂O₃, V₂O₅ и MgO, а в краевых частях, более неустойчивых к высоким

температурам и химическим воздействиям, — Ti_2O_3 , Al_2O_3 и окислы железа. Максимальная разность при этом, как видим, получается для Cr_2O_3 . Если принять условно, что вся Cr_2O_3 минерала сосредоточивается в центральных частях его кристаллов, то на долю их должно приходиться $\frac{20.39 \times 100}{30.88} = 66\%$ всего состава шпинелида, а на краевые части — 34% его. Состав этих последних, по приведению его к 100, выписан в последнем столбце (1 край) табл. 28. Химическая противоположность центра (1 — б) и края (1 край) шпинелидовых кристаллов вырисовывается теперь еще более рельефно.

Трехвалентные титан и ванадий в составе шпинелида приняты нами в соответствии с нормальной формулой этого типа минералов, $RO \cdot R_2O_3$, исключаяющей иные в данном случае валентности их. В отношении ванадия теоретическое предположение это было подтверждено работавшей в контакте с нами Э. М. Черномордик путем специально поставленных химических экспериментов.

Хромванадиевый шпинелид из основных мартеновских шлаков отличается, как мы только что видели, громадной химической сложностью; любопытнейшая в нем комбинация, в частности таких окислов, как Cr_2O_3 , V_2O_5 и Ti_2O_3 , установлена нами для этого типа соединений впервые. Что касается одного ванадия в шпинелидной решетке, то он констатирован был уже и ранее как в природных, так и в искусственных шпинелидах. Из природных их разностей до 8.8% V_2O_5 содержит так называемый кульсонит, оригинальный ванадиевый магнетит из габбро местности Singhthum в Индии, описанный недавно S. Dunn и Dey (1937). Искусственный ванадиевый магнетит $FeO \cdot V_2O_5$ получен был еще ранее в 1932 г. Mathewson, Spire a Samans (1932). Занимаясь экспериментальным изучением физико-химической системы $Fe - V - O$, названные специалисты нагревали в платиновом тигле последовательно смеси окислов FeO и V_2O_5 в молекулярных отношениях: 1 : 1, 1.5 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 5 : 1, 8 : 1 и 18 : 1. Неизменно, за исключением случая первого, у них при этом происходило плавление смеси и кристаллизация из расплава шпинелида $FeO \cdot V_2O_5$. Температура плавления последнего в чистом его виде, повидимому, выше, чем у платины; рентгеновская его константа, $a^\circ = 8.468 \text{ \AA}$, несколько выше, чем у нашего шпинелида; с FeO он образует эвтектику при отношении приблизительно 18 мол. FeO на 1 мол. $FeO \cdot V_2O_5$.

Группа окислов

Из встреченных нами в шлаках окислов (см. табл. 9) остановимся здесь вкратце лишь на характеристике периклаза, бунзенита и корунда.

Периклаз в шлаках мы наблюдали как в чистом виде, например, в шлаках электроплавки никеля, так и в виде твердых растворов его с закисью железа (вюстит), что особенно характерно для основных шлаков мартеновского процесса; в последних светопреломление периклаза колебалось в различных образцах от $N = 1.745$ до $N = 2.12$, что, согласно диаграмме Боуэна и Шерера (1935), отвечает содержанию в твердом растворе периклаза FeO от 2.5 до 78% весовых или до 67% молекулярных. Цвет периклаза параллельно с ростом светопреломления меняется при этом от бесцветного до красно-бурого (повидимому, в связи с наличием в твердом растворе не только FeO , но и небольшого количества Fe_2O_3).

В шлаках от электроплавки никеля мы наблюдали другого рода твердые растворы, а именно — периклаз-бунзенит (NiO). Светопреломление минерала менялось при этом от $N = 1.87$, что отвечает 20.6% NiO в периклазе до $N = 2.21$, что соответствует 25.4% MgO в твердом растворе бунзенита. Окраска минерала в шлифе становилась при этом все более интенсивно зеленой.

Корунд в шлаке хромалюминия обратил на себя наше внимание (Белянкин и Лапин, 1941) пониженным против обычного светопреломлением, а также колебаниями последнего в пределах одного образца. В результате тщательных иммерсионных определений в Na свете установлено было, что значения N_o для нашего корунда колеблются от 1.746 до 1.764, т. е. даже в максимальном своем значении не достигают N_o , даваемого в справочниках для чистого корунда (1.768).

Для химического анализа корунд очищался от примесей центрифугированием в жидкости Клеричи, затем растирался в агатовой ступке и обрабатывался HF и H_2SO_4 для удаления кремнекислоты, полученной при растирании препарата. Препарат анализировался с определением заключающихся в нем, помимо Al_2O_3 окислов. Результат анализа: TiO_2 — нет, Fe_2O_3 — 0.02, Cr_2O_3 — нет, BaO — нет, CaO — 5.40, MgO — 0.88, сумма — 6.30%. Естественно MgO отнести к примеси шпинели к корунду. Что же касается CaO , то возможное здесь предположение о нахождении ее исключительно в составе β — Al_2O_3 , являющегося по микроскопическим наблюдениям весьма малой примесью к нашему корунду, вряд ли было бы правильным. Возможно, по нашему мнению: 1) или вхождение части CaO в решетку корунда, что согласуется с его пониженным светопреломлением, или же 2) то, что β -глинозем, примешанный к корунду, имеет не обычный состав — $CaO \cdot 6Al_2O_3$, а более известковистый, по аналогии, например, с алюминатом $2RO \cdot 5Al_2O_3$, обнаруженным Белянкиным и Шумило (1938) и позднее нами (Белянкин и Лапин, 1941) в шлаках от выплавки металлического марганца.

Корунд в шлаках металлического хрома имел значительно повышенное против нормы светопреломление, а именно для большинства зерен $N_o = 1.778$, $N_e = 1.770$, что отвечает 1.90% Cr_2O_3 в твердом растворе корунда, у меньшей же части зерен $N_o = 1.786$ (2.85% Cr_2O_3), и иногда еще выше: $1.80 > N_o > N_e > 1.785$, что свидетельствует о содержании здесь в твердом растворе 3.94% Cr_2O_3 . Некоторые шлаки этого рода имели весьма крупнопластинчатую кристаллизацию (пластинки до нескольких сантиметров в поперечнике). Окраска шлака металлического хрома темнокрасная.

В связи с пониженным и колеблющимся светопреломлением корунда в шлаке хромалюминия нами произведено было исследование ряда природных и искусственных корундов, причем выяснилось следующее:

1. Колебания в константе светопреломления свойственны также и некоторым другим корундам, хотя и в меньшей мере, чем в описанном шлаковом корунде.

2. Величина $N_o = 1.768$ —1.769, приводимая в учебниках для чистого корунда, является завышенной не меньше, чем на 0.003 против действительности.

3. Повышенные значения светопреломления корунда объясняются присутствием в его решетке посторонних веществ и, в частности, Cr_2O_3 — для случая розовых разностей (рубинов); что касается Fe_2O_3 , то наши данные по бызовскому и якутскому корундам говорят о том, что окись железа вряд ли играет в составе рубинов сколько-нибудь значительную роль.

У. МИКРОСТРУКТУРЫ ШЛАКОВ

А. Общая характеристика шлаковых микроструктур

Ультраосновные и отчасти основные шлаки благодаря большой кристаллизационной способности слагающих их минералов (оливин, мелилит, шпинель) и сравнительно невысокой вязкости таких основных расплавов обладают обычно полнокристаллической структурой, кислые же

и ультракислые шлаковые расплавы, обладающие повышенной вязкостью, дают, как правило, шлаки, содержащие значительное количество стекла или нацело стекловатые.

Однако характер микроструктуры шлаков, как и горных пород, зависит все же не только от химического состава шлаков, но в большей степени от характера (скорости) охлаждения шлакового расплава. Подобно тому, как базальтовый расплав в зависимости от условий охлаждения может дать или полнокристаллическую породу — долерит, или же базальт с присутствием стекла и с интерсертальной структурой, или, наконец, породу с преобладанием стекла в основной ее массе — витрофовый базальт, так и шлаки, например, кислые доменные, обычно при быстром охлаждении на воздухе застывающие целиком или почти целиком в стекло, могут быть получены при достаточно медленном охлаждении в полнокристаллическом виде.

В кислых быстро охлажденных доменных шлаках нередко встречается сферолитовая структура (см. также выше о сферолитовой структуре бустамитового шлака силикомарганца — фото фиг. 4, табл. I), причем правильно образованные сферолиты редки, чаще же масса шлака состоит из неправильной формы пучкообразных агрегатов, обладающих радиально-лучистым погасанием. При переходе к более основным представителям доменных шлаков в них появляются уже распределяемые под микроскопом скелетные выделения геленитового или мелилитового минерала, часто с характерным пакетообразным строением среди стекловатой основной массы шлака. В более кислых разностях в межскелетных промежутках мелилита кристаллизуется псевдоволластонит или, в зависимости от состава шлака, пироксен более сложного состава (геденбергит, диопсид, фогтит). В некоторых разновидностях доменных шлаков пироксен образует, наряду с мелилитом, и самостоятельные сравнительно крупные кристаллы. Описанная структура (скелеты мелилита в стекле) наиболее обычна для основных шлаков наших металлургических заводов. Более редки типичные порфи́ровые структуры, когда порфи́ровые вкрапленники хорошо развитых кристаллов мелилита располагаются среди основной массы стекла; еще реже в этой основной массе присутствуют также более мелкие кристаллики мелилита второй генерации. Из очень большого количества образцов доменных шлаков, собранных нами на различных заводах Союза, мы имеем лишь один случай, когда порфи́ровые вкрапленники были представлены ранкинитом ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), микролиты которого присутствовали и в основной стекловатой массе. Порфи́ровые структуры часты также в высокоглиноземистых полнокристаллических доменных шлаках (микрофотография фиг. 13, табл. IV), на которых мы специально остановимся ниже. Полнокристаллическая структура, подобная структуре высокоглиноземистых шлаков, встречается и в некоторых других, более редких разновидностях доменных шлаков, например, в монтичеллитовых, форстерит-монтичеллитовых, монтичеллит-мелилитовых доменных шлаках, а также в доменных шлаках плавки титаномагнетитов; своеобразная порфи́ровая структура одного из последних изображена на микрофотографии, фиг. 14, табл. IV: равномерно распределенные квадратные кристаллы мелилита с заполнением тонких промежутков между ними мелкими (темные на снимке) кристалликами коричневого титансодержащего минерала. Здесь имеет место раздельная кристаллизация этих двух минералов, хотя включения кристалликов последнего из них во внешних частях мелилита свидетельствует о том, что и в этом случае титансодержащий минерал начал кристаллизоваться до конца выделения мелилита. Такие взаимные перекрытия во времени при кристаллизации шлаковых минералов гораздо более распространенное явление в шлаках, чем последовательное, одна после другой, выделение фаз. В связи с

этим весьма часты импликационные шлаковые структуры, при которых в скелетные формы роста одной фазы совершенно согласно вырастают скелетные же образования второй фазы кристаллизации (микрофотография фиг. 15, табл. IV). Особенно подробно на примере высокоглиноземистых шлаков останапливались при рассмотрении этих структур в связи с явлениями одноприемной кристаллизации Белянкин и Торопов (1935) и, позднее, Белянкин и Лапин (1942).

Микропегматитовые структуры встречены были нами в тех же высокоглиноземистых шлаках; наблюдается при этом прорастание преобладающего моноалюмината кальция тончайшим микропегматитом из того же моноалюмината и геленита, или микропегматитовые же прорастания моноалюмината и геленита (микрофотография фиг. 16, табл. IV).

Для основных и ультраосновных шлаков нередки структуры, приближающиеся к гинидиоморфнозернистым (микрофотография фиг. 17, табл. V), но и в них также довольно часты скелетные формы развития минералов, например оливина, нередко образующего взаимные прорастания с пироксеном или другими минералами.

Довольно часты, как и в горных породах, зональные шлаковые минералы. О зональных мелилитах и окерманите, хромшпинелях, своеобразной зональности ванадий- и титансодержащего хромшпинелида мы уже говорили в разделе минералогии шлаков. Зональные оливины встречены нами также в передельных ванадистых шлаках, но зональность здесь выражена очень слабо и переход от центральной части кристаллов к их внешним зонам совершенно постепенный.

Нередко наблюдаются явления резорбции шлаковым расплавом ранее выделившихся из него минералов, например двухкальциевого силиката в основных мартееновских шлаках, или чаще резорбция экзогенных минералов шлака. Последние случаи широко распространены в основных мартееновских шлаках, в которых расплав взаимодействует с попавшими в него из огнеупорной футеровки зернами периклаза. На микрофотографии фиг. 18, табл. V изображен случай возникновения ситовидной структуры периклаза в результате такого взаимодействия его с жидким шлаком. Такого же рода ситовидная структура, но для нефелина в техническом стекле, была уже ранее описана нами (Белянкин и Лапин, 1936), и возможно, что именно такое происхождение имеют в некоторых случаях подобные структуры в природных минералах, например, переполнение стекловатыми включениями кристаллов полевого шпата — явление, трактуемое обычно как распад твердого раствора. Подобные же случаи часто встречаются в феррохромовых шлаках, где расплав реагирует с зернами шихтного хромита. В некоторых случаях наблюдается, что при частичном растворении этих зерен прилегающие к ним участки шлака, в связи с замедленной диффузией хрома, обогащаются этим элементом, и в результате имеет место кристаллизация хромовой шпинели в виде венчика или каемки, окружающей зерна хромита. В более кислых разновидностях доменных шлаков приходилось иногда наблюдать случаи частичной ассимиляции шлаковым расплавом попавших в него зерен кварца и кристаллизации на контакте псевдволластонита (α — CaSiO_3), окружающего в виде реакционной каемки корродированное шлаком зерно кварца. Реакционные каемки из форстерита вокруг периклазовых зерен появляются в шлаках металлического никеля. Более сложные реакционные взаимоотношения мы наблюдали между расплавленным мартееновским шлаком и присутствующими в нем комочками извести, введенной в качестве флюса. В результате реакции шлака с известью здесь возникает ряд реакционных зон. Происходит вначале насыщение извести окислами железа из шлака, далее образуется уже феррит извести ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) и двухкальциевый силикат, и, наконец, весь этот реакционный комплекс заканчивается кристаллиза-

цией внешней зоны из сравнительно крупных кристаллов двухкальциевого силиката. В других случаях, когда шлаковый расплав сам по себе более обогащен известью, в результате реакции его с комочками свободной извести возникает на контакте каемка из кристалликов алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) (микрофотография фиг. 19, табл. V).

Интересны случаи возникновения протокластических структур в шлаках. Так, например, явление деформации кристаллов марганцового дипентаалюмината мы наблюдали в одном из шлаков металлического марганца. Тонкопластинчатые кристаллы этого минерала довольно сильно изогнуты по направлению совершенной базальной спайности (микрофотография фиг. 20, табл. V), несомненно в связи с внутренними напряжениями, возникающими при кристаллизации.

Другим случаем первичной деформации кристаллов в шлаках является нередкое для феррохромовых шлаков появление трещинок в зернах шихтного хромита. Часто при этом отдельные части крупного зерна сменяются относительно друг друга, а промежутки между ними заполняются кристаллизующимся шлаковым расплавом. Здесь мы имеем аналогию с порфиридовидными вкрапленниками в лавах, разбитыми иногда на несколько более или менее раздвинутых кусков.

Своеобразную структуру течения мы наблюдали в одном из основных мартеновских шлаков (Лапин, 1940); шлак этот еще в жидком состоянии содержал твердые зерна периклаза (из огнеупора); при взятии пробы шлака специальной ложкой из печи, в связи со значительным понижением при этом температуры расплава, из него кристаллизовались удлиненно призматические зерна двухкальциевого силиката; при выливании пробы шлака в изложницу эти кристаллики располагались ориентированно согласно с движением шлаковой струи; это взаимнопараллельное их расположение фиксировалось при застывании шлака. Находившиеся при этом в расплаве более крупные периклазовые («интра-теллурические») вкрапленники, двигаясь более медленно, создавали препятствие на пути более быстро движущихся кристалликов силиката и вызывали тем самым некоторые отклонения от параллельности их потока. Эта флюидальная (флюктуационная) структура представлена на микрофотографии фиг. 21, табл. VI.

Флюидальные структуры в стекловатых шлаках вообще часты; они выражены там наличием прослоев стекла, обычно извилистых, принимающих причудливые формы и отличающихся от основной массы стекловатого шлака своей окраской (обычны буроватые тона). Повидимому, в этих микрофлюидах мы имеем отражение тех конвекционных токов, которые существовали в жидком шлаке в период его застывания.

Характерные для базальтов витрофировые и интерсертальные структуры встречаются в доменных шлаках, но в наиболее типичном их выражении мы наблюдали такие структуры в шлаках из аптейка медеплавильной отражательной печи. По химическому составу этот шлак, как это демонстрировалось уже в табл. 3, весьма близок к некоторым разновидностям особо богатых глиноземом базальтов.

Микрофотография фиг. 22, табл. VI, показывает, что и по своей микроструктуре — витрофировой или переходной от нее к интерсертальной — шлак так же близок к базальтам. В минералогическом составе, однако, мы наблюдаем значительную разницу, а именно: шлак состоит из анортита, муллита, магнетита и стекла; обычные для базальтов оливин и пироксен здесь отсутствуют.

Температура в аптейке обычно колеблется в пределах $1200\text{--}1250^\circ$, но в случае образования исследованного нами шлака она, по заявлению заводских работников, поднималась до $1300\text{--}1350^\circ$, т. е. была близка к температуре эвтектики анортит-муллит-тридимит (1345°). Отсутствие муллита в особо богатых Al_2O_3 разностях базальта объясняется, пови-

димому, более низкими температурами кристаллизации базальтовой лавы (800—1000°).

Б. Явления неравновесной кристаллизации и возникающие при этом микроструктуры шлаков

Своеобразные микроструктуры возникают в шлаках в результате неравновесий, часто, как мы уже отмечали выше, проявляющихся в процессе кристаллизации шлаков. Укажем некоторые обуславливающие эти неравновесия причины, практически чаще встречающиеся в шлаках.

1) При быстром охлаждении шлакового расплава он не успевает полностью закристаллизоваться; часть расплава застывает при этом в виде стекла.

2) Выделившаяся ранее минеральная фаза устраняется тем или иным способом от дальнейшего взаимодействия с расплавом, и процесс кристаллизации направляется далее в связи с этим по-иному, чем при равновесных условиях, пути. В шлаках нередко в качестве такой фазы могут служить экзогенные минералы, попадающие в шлак из шихты или огнеупоров (периклаз, кварц, известь и т. д.), лишь частично ревербируемые расплавом, но полностью им не ассимилируемые.

3) Влияние температурных условий кристаллизации расплава: кристаллизация шлака может пройти в основном при более пониженных температурах, чем те, которые требуются для соблюдения полного равновесия; это может повлечь за собою появление в кристаллизующемся шлаке неравновесных фаз.

Поясним сказанное на ряде конкретных примеров из нашей практики. Появление стекловатой фазы в шлаках настолько обычное явление, что, как мы выше указывали, Кох (1938) вводит этот признак в самое определение понятия шлак, этим как бы подчеркивая, что шлаки вообще системы неравновесные. Наши наблюдения над шлаками показывают, что такое определение Коха нельзя принять безоговорочно, так как в целом ряде случаев мы встречаем полнокристаллические шлаки (например, многие основные мартеновские шлаки, высокоглиноземистые доменные шлаки, томасовские, сильно основные фторсодержащие электросварочные, некоторые шлаки ферромарганца и т. д.). Все же наличие того или иного количества стекла — явление характерное для многих разновидностей шлаков. Иногда при этом наблюдается частичное или полное выделение только первой фазы кристаллизации, а весь остальной расплав застывает в виде стекла. Примеры этому встречаются как в кислых доменных шлаках (мелилит и стекло), так и в основных шлаках электроплавки никеля (оливин и стекло — см. микрофотографию фиг. 23, табл. VI).

Примером неравновесий, возникающих при кристаллизации шлаков, могут служить некоторые из исследованных нами шлаков от выплавки

	№ 32	№ 31	№ 30	№ 10
Периклаз	4.5	9	12	2
Форстерит	11.2	—	—	—
Мервинит	—	26	16	31.3
Монтчеллит	60.8	60	60	58.4
Геленит	—	5	11	5.8
Стекло	23.1	—	—	—
Никель металличе- ский	0.4	—	1	2.5
Сумма:	100.0	100	100	100.0

цией внешней зоны из сравнительно крупных кристаллов двухкальциевого силиката. В других случаях, когда шлаковый расплав сам по себе более обогащен известью, в результате реакции его с комочками свободной извести возникает на контакте каемка из кристалликов алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) (микрофотография фиг. 19, табл. V).

Интересны случаи возникновения протокластических структур в шлаках. Так, например, явление деформации кристаллов марганцового дигиптаалюмината мы наблюдали в одном из шлаков металлического марганца. Тонкопластинчатые кристаллы этого минерала довольно сильно изогнуты по направлению совершенной базальной спайности (микрофотография фиг. 20, табл. V), несомненно в связи с внутренними напряжениями, возникающими при кристаллизации.

Другим случаем первичной деформации кристаллов в шлаках является нередкое для феррохромовых шлаков появление трещинок в зернах шихтного хромита. Часто при этом отдельные части крупного зерна смещаются относительно друг друга, а промежутки между ними заполняются кристаллизующимся шлаковым расплавом. Здесь мы имеем аналогию с порфиридовидными вкрапленниками в лавах, разбитыми иногда на несколько более или менее раздвинутых кусков.

Своеобразную структуру течения мы наблюдали в одном из основных мартеновских шлаков (Лапин, 1940); шлак этот еще в жидком состоянии содержал твердые зерна периклаза (из огнеупора); при взятии пробы шлака специальной ложкой из печи, в связи со значительным понижением при этом температуры расплава, из него кристаллизовались удлиненно призматические зерна двухкальциевого силиката; при выливании пробы шлака в изложницу эти кристаллики располагались ориентированно согласно с движением шлаковой струи; это взаимнопараллельное их расположение фиксировалось при застывании шлака. Находившиеся при этом в расплаве более крупные периклазовые («интра-теллурические») вкрапленники, двигаясь более медленно, создавали препятствие на пути более быстро движущихся кристалликов силиката и вызывали тем самым некоторые отклонения от параллельности их потока. Эта флюидальная (флюктуационная) структура представлена на микрофотографии фиг. 21, табл. VI.

Флюидальные структуры в стекловатых шлаках вообще часты; они выражены там наличием прослоев стекла, обычно извилистых, принимающих причудливые формы и отличающихся от основной массы стекловатого шлака своей окраской (обычны буроватые тона). Повидимому, в этих микрофлюидах мы имеем отражение тех конвекционных токов, которые существовали в жидком шлаке в период его застывания.

Характерные для базальтов витрофировые и интерсертальные структуры встречаются в доменных шлаках, но в наиболее типичном их выражении мы наблюдали такие структуры в шлаках из аптейка медеплавильной отражательной печи. По химическому составу этот шлак, как это демонстрировалось уже в табл. 3, весьма близок к некоторым разновидностям особо богатых глиноземом базальтов.

Микрофотография фиг. 22, табл. VI, показывает, что и по своей микроструктуре — витрофировой или переходной от нее к интерсертальной — шлак так же близок к базальтам. В минералогическом составе, однако, мы наблюдаем значительную разницу, а именно: шлак состоит из анортита, муллита, магнетита и стекла; обычные для базальтов оливин и пироксен здесь отсутствуют.

Температура в аптейке обычно колеблется в пределах $1200\text{--}1250^\circ$, но в случае образования исследованного нами шлака она, по заявлению заводских работников, поднималась до $1300\text{--}1350^\circ$, т. е. была близка к температуре эвтектики анортит-муллит-тридимит (1345°). Отсутствие муллита в особо богатых Al_2O_3 разностях базальта объясняется, пови-

димому, более низкими температурами кристаллизации базальтовой лавы (800—1000°).

Б. Явления неравновесной кристаллизации и возникающие при этом микроструктуры шлаков

Своеобразные микроструктуры возникают в шлаках в результате неравновесий, часто, как мы уже отмечали выше, проявляющихся в процессе кристаллизации шлаков. Укажем некоторые обуславливающие эти неравновесия причины, практически чаще встречающиеся в шлаках.

1) При быстром охлаждении шлакового расплава он не успевает полностью закристаллизоваться; часть расплава застывает при этом в виде стекла.

2) Выделившаяся ранее минеральная фаза устраняется тем или иным способом от дальнейшего взаимодействия с расплавом, и процесс кристаллизации направляется далее в связи с этим по-иному, чем при равновесных условиях, пути. В шлаках нередко в качестве такой фазы могут служить экзогенные минералы, попадающие в шлак из шихты или огнеупоров (периклаз, кварц, известь и т. д.), лишь частично ревербируемые расплавом, но полностью им не ассимилируемые.

3) Влияние температурных условий кристаллизации расплава: кристаллизация шлака может пройти в основном при более пониженных температурах, чем те, которые требуются для соблюдения полного равновесия; это может повлечь за собою появление в кристаллизующемся шлаке неравновесных фаз.

Поясним сказанное на ряде конкретных примеров из нашей практики. Появление стекловатой фазы в шлаках настолько обычное явление, что, как мы выше указывали, Кох (1938) вводит этот признак в самое определение понятия шлак, этим как бы подчеркивая, что шлаки вообще системы неравновесные. Наши наблюдения над шлаками показывают, что такое определение Коха нельзя принять безоговорочно, так как в целом ряде случаев мы встречаем полнокристаллические шлаки (например, многие основные мартеновские шлаки, высокоглиноземистые доменные шлаки, томасовские, сильно основные фторсодержащие электросварочные, некоторые шлаки ферромарганца и т. д.). Все же наличие того или иного количества стекла — явление характерное для многих разновидностей шлаков. Иногда при этом наблюдается частичное или полное выделение только первой фазы кристаллизации, а весь остальной расплав застывает в виде стекла. Примеры этому встречаются как в кислых доменных шлаках (мелилит и стекло), так и в основных шлаках электроплавки никеля (оливин и стекло — см. микрофотографию фиг. 23, табл. VI).

Примером неравновесий, возникающих при кристаллизации шлаков, могут служить некоторые из исследованных нами шлаков от выплавки

	№ 32	№ 31	№ 30	№ 10
Периклаз	4.5	9	12	2
Форстерит	11.2	—	—	—
Мервинит	—	26	16	31.3
Монтичеллит	60.8	60	60	58.4
Геленит	—	5	11	5.8
Стекло	23.1	—	—	—
Никель металличе- ский	0.4	—	1	2.5
Сумма:	100.0	100	100	100.0

металлического никеля, химический и минералогический составы которых приведены в столбцах 30, 31 и 32, таблиц 1 и 10. Минералогический состав их (весовые проценты) дан на предыдущей странице (приводим также состав шлака № 10, не имеющего химического анализа).

Фигуративная точка шлака 32 на диаграмме системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ (Ferguson a. Merwin, 1919 г., с исправлением Osborn, 1943 г.) находится в поле форстерита (см. рис. 5). Характерно для кристаллизации этого шлака образование реакционных каемок вокруг агрегатных зерен периклаза. Последний является продуктом воздействия жидкого шлака на магнезитовый огнеупор. Вслед за выделением форстерита в случае равновесия должна выделяться эвтектика из форстерита и монтичеллита. В нашем же случае мы наблюдаем вместо этого возникновение своеобразных каемок обрастания монтичеллитом форстеритовых кристаллов (микрофотография фиг. 24, табл. VI). В условиях равновесия кристаллизация должна была закончиться (в т. 10) одновременным выделением этих двух минералов и окерманита. В случае шлака 32 в связи с быстрым его охлаждением окерманит не выделяется, а остаточный расплав застывает в стекло. Таким образом кристаллизация шлака 32 прошла по пути неравновесия.

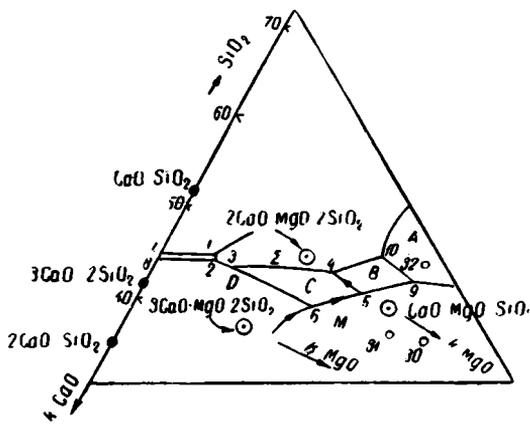


Рис. 5. Часть диаграммы системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ по Фергусону и Мервину (1919) с исправлением Осборна (1943) с нанесением на нее составов шлаков 30, 31 и 32.

Обозначения: А — поле первых выделений форстерита, В — то же монтичеллита, С — то же мервинита, D — то же двухкальциевого силиката, E — то же окерманита, M — то же периклаза

Фигуративные точки их (рис. 5) находятся в поле периклаза. Кристаллизация при соблюдении равновесия должна протекать следующим образом: 1) жидкость, 2) магнезия (периклаз) и жидкость, 3) магнезия, мервинит и жидкость (выделение по кривой 6—5), 4) в точке 5 периклаз реагирует с остаточной жидкостью и частично исчезает с появлением кристаллов твердого раствора форстерита в монтичеллите, 5) остаточная жидкость имеет состав точки 5 и полностью кристаллизуется при 1498°C . В случае неравновесия первые четыре этапа, как и при равновесии, а дальше состав остаточной жидкости движется по кривой 5—4 к точке 4 с одновременной кристаллизацией мервинита и твердого раствора монтичеллита. В точке 4 появляется кроме того окерманит, и жидкость исчезает при 1436° . В шлаках 30 и 31 существуют четыре фазы: периклаз, мервинит, монтичеллит и геленит (в связи с присутствием в шлаках глинозема кристаллизуется в них не окерманит, но другой крайний член изоморфного меллитового ряда — геленит). Сравнительно крупные выделения мервинита и монтичеллита образуют в случае шлака 31 взаимные прорастания с возникновением при этом импликационной структуры, представленной на микрофотографии фиг. 3 табл. 1. Последним в этом шлаке кристаллизуется геленит, мелкие выделения которого располагаются в тонких промежутках между мервинитом и монтичеллитом. Отметим также еще, что, судя по константам светопреломления, в шлаках 30 и 31 выделяется не твердый раствор форстерита в монтичеллите, но чистый монтичеллит.

В общем, таким образом, приходится констатировать для этих шлаков неравновесные условия их кристаллизации.

Шлак № 10 интересен тем, что при близком сходстве его минералогии с таковой шлаков 30 и 31 структуры их различны. Вместо импликационной структуры наблюдается в шлаке 10 отдельная кристаллизация мервинита и монтичеллита. Мервинит частично образует при этом идиоморфные по отношению к монтичеллиту кристаллики, что свидетельствует о более раннем начале выделения мервинита. Таким образом, кристаллизация шлака 10 ближе к равновесной, чем в случае шлаков 30 и 31.

В связи с наблюдаемой в никелевых шлаках кристаллизацией мервинита уместно здесь указать на то, что этот минерал констатировали мы и в ряде других шлаковых разновидностей. Так, в некоторых основных мартеновских шлаках мервинит ассоциировался с $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а в феррохромовых шлаках — с мелилитом. Таким образом, несмотря на отсутствие на диаграмме Фергусона и Мервина (1919) для системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ поля первых выделений мервинита, наши наблюдения над шлаками заставляли предполагать наличие такого поля по соседству с полями двухкальциевого силиката, монтичеллита и окерманита. Первое подтверждение этому мы нашли в добавлении Nurse к работе Phemister (1942). Nurse сообщает об экспериментально установленном им факте инконгруэнтного плавления мервинита при 1590° на расплав и двухкальциевый силикат, причем он считает вполне вероятным выделение мервинита в качестве первой фазы в той части тройной системы, где температуры полного расплавления ниже 1590° . Позднее исследование Osborn (1943) окончательно подтвердило наше предположение. Osborn установил границы первых выделений мервинита в тройной системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ (см. фиг. 5). Мервинит по Osborn плавится инконгруэнтно при $1575^\circ \pm 5^\circ \text{C}$ на MgO , $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и жидкость состава 43% CaO , 18.2% MgO и 38.8% SiO_2 .

Приведем пример возникновения различных микроструктур у шлаков близкого химического состава (Белянкин и Лапин, 1942). Таковы высокоглиноземистые шлаки 15 и 18 по таблицам 1 и 10. В одном из них (18) при кристаллизации было достигнуто равновесие, в другом же (15) последнее отсутствует. Теоретическая кристаллизация шлака 15 по диаграмме Ранкина и Райта для системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ представляется ниже.

В случае неравновесия после выделения 28% моноалюмината и 40% двойной эвтектики его с геленитом последний вследствие тех или

	Этапы	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\frac{2\text{CaO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\frac{5\text{CaO}}{3\text{Al}_2\text{O}_3}$	Сумма
В случае неравновесия	1	28.0	—	—	—	28.0
	2	23.1	16.9	—	—	40.0
	3	9.3	—	5.7	—	15.0
	4	2.3	—	3.3	11.4	17.0
Сумма		62.7	16.9	9.0	11.4	100.0
В случае равновесия	1 и 2 этапы, как выше, а далее:					
	3	27.3	-11.3	16.0	—	32.0
Сумма		78.4	5.6	16.0	—	100.0

инных причин полностью не реагирует с остаточной жидкостью, и кристаллизация ее продолжается с выделением сначала двойной эвтектики моноалюмината с $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а затем и тройной эвтектики этих двух фаз с $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (или, по более новым данным, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$). Изучение микроструктуры этого шлака показало, что вкрапленники моноалюмината содержат микропегматитовые вроски геленита; в основной массе мы имеем ответвления вкрапленников $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в опаковое вещество, содержащее $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ и элементы Fe_2O_3 и TiO_2 . Подсчет под микроскопом дал 58% вкрапленников $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и количество в них геленита — 22%, что составляет для последнего 12.8% содержания его в шлаке. Таким образом, наличие 12.8 геленита и присутствие $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о неравновесной кристаллизации шлака, причем захват моноалюминатными кристаллами вросков геленита препятствовал, по видимому, реакции последнего с остаточным расплавом.

Для другого образца (№ 18) теоретическая кристаллизация такова:

	Этапы	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Сумма
В случае неравновесия	1	33.4	—	—	—	33.4
	2	19.5	14.3	—	—	33.8
	3	9.5	—	5.9	—	15.4
	4	2.3	—	3.6	11.5	17.4
Сумма		64.7	14.3	9.5	11.5	100.0
В случае равновесия	1 и 2 этапы, как выше, а далее:					
	3	28.0	-11.6	16.4	—	32.8
Сумма		80.9	2.7	16.4	—	100.0

Теоретические цифры близки, таким образом, к случаю предыдущего образца № 15, микроструктура же совершенно иная: порфирировидные вкрапленники чистого $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, между которыми лишь изредка зажаты таблички геленита; в тонкокристаллической основной массе довольно много $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. По микроскопическому подсчету: $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — 79.1%, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — 1.5%, основной массы — 19.4%, — цифры, отвечающие, в противоположность № 15, равновесной системе.

Еще более любопытные отклонения от микроструктуры, возникающей в условиях равновесия, наблюдаются в случае кристаллизации другого образца высокоглиноземистого шлака № 13 по табл. 1. Его теоретическая кристаллизация:

Этапы	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	Сумма
1	7.8	—	—	7.8
2	15.0	9.3	—	24.3
3	9.0	13.2	45.7	67.9
Сумма	31.8	22.5	45.7	100.0

Фактически микроструктура образца порфировая с вкрапленниками $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и с тонкоагрегатной основной массой. Однако по подсчету под микроскопом вкрапленников $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ не 7.8%, а 39.8%, т. е. здесь имела место одноприемная кристаллизация моноалюмината на всем протяжении кристаллизационного процесса.

В основной массе моноалюминат, таким образом, отсутствует, и она состоит лишь из $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Весьма любопытно при этом, что из общего ее количества, равного 60.2%, только 42.9% приходится на тонкоагрегатные прорастания $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$; остальные 17.3% приходятся на сплошной мономинеральный остаток $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, выполняющий угловатые промежутки среди агрегатов. Еще одна специальная особенность кристаллизации заключается в значительном отклонении фактического состава тонкоагрегатных прорастаний $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ от состава двойной эвтектики этих соединений по Ранкину и Райту, а именно: в этой эвтектике должно содержаться 20% $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и 80% $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, фактически же содержится $52\% 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\frac{22.5 \cdot 100}{42.9} = 52\%$).

Возможно, что это отклонение от найденных Ранкиным и Райтом для тройных расплавов соотношений объясняется более сложным фактическим составом шлакового расплава, причем естественно ожидать обогащения в процессе кристаллизации именно последних его порций такими, нами не учитываемыми здесь окислами, как окислы железа, марганца и щелочи. Любопытно, что $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, выделяющаяся, как мы видели выше, в самом конце кристаллизации не в виде составной части эвтектики, а в виде сплошного мономинерального остатка, содержит, повидимому, в твердом растворе немного Fe_2O_3 , с чем согласуется зеленая окраска этого минерала и несколько повышенное его светопреломление ($N =$ до 1.616, вместо нормального $N = 1.608$). Более сложный состав шлака обуславливает и иную его вязкость, возможно к тому же несколько меняющуюся в процессе кристаллизации. Все это, а также, возможно, такие факторы, как влияние уже выделившихся центров кристаллизации на жидкий остаток, различная способность и скорость кристаллизации отдельных фаз, характер падения температур и т. д., и обуславливают отмеченные выше особенности кристаллизации шлака.

При изучении микроструктур высокоглиноземистых шлаков мы встретились еще с одной интересной аномалией, а именно явлениями неравновесия в крупнокристаллическом и, следовательно, сравнительно медленно охлаждавшемся шлаке 20 (см. табл. 1) и вместе с тем с равновесными соотношениями в шлаке 18 (табл. 1) такого же почти состава, как и 20, но более быстро охлажденном.

Теоретический ход кристаллизации этих шлаков дан ниже.

Микроструктура образца 18 порфировая. Вкрапленники моноалюмината кальция образуют или прорастают геленитом. Вкрапленников по подсчету в шлифе — 81.1%; из них 77.3% приходится на моноалюминат и лишь 3.8% на геленит. В тонкокристаллической основной массе много $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Таким образом, фактическая кристаллизация отвечает теоретическому равновесию. Образец № 20 отличается большим содержанием геленита и присутствием $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ в основной массе. Подсчет в двух шлифах дал:

	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Основная масса
I	68.5	7.7	23.8
II	67.1	9.3	23.6

	Этапы	CaO · Al ₂ O ₃	2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂	2 CaO · SiO ₂	5 CaO · 3 Al ₂ O ₃	Сумма
О б р а з е ц № 18						
Неравновесие	1	42.6	—	—	—	42.6
	2	18.6	13.7	—	—	32.3
	3	7.3	—	4.5	—	11.8
	4	1.8	—	2.5	8.9	13.3
Сумма	—	70.3	13.7	7.1	8.9	100.0
Равновесие	Этапы 1 и 2, как выше, а дальше:					
	3	21.4	—8.9	12.6	—	25.1
Сумма	—	82.6	4.8	12.6	—	100.0
О б р а з е ц № 20						
Неравновесие	1	47.0	—	—	—	47.0
	2	15.1	11.0	—	—	26.1
	3	7.8	—	4.8	—	12.6
	4	2.2	—	2.8	9.3	14.3
Сумма	—	72.1	11.0	7.6	9.3	100.0
Равновесие	Этапы 1 и 2, как выше, а дальше:					
	3	23.0	—9.5	13.4	—	26.9
Сумма	—	85.1	1.5	13.4	—	100.0

из них 6.9% прорастаний 2CaO · SiO₂ и 5CaO · 3Al₂O₃ и 16.7% сплошного мономинерального остатка из 5CaO · 3Al₂O₃.

Таким образом, в этом более медленно охлажденном шлаке все же кристаллизация прошла по пути неравновесия.

В. Такситовые текстуры в шлаках и причины, их обуславливающие

Жидкий шлаковый расплав не всегда является гомогенным во всех своих частях. Кристаллизация такого неоднородного по химическому составу расплава обуславливает появление такситовых текстур, примеры которых мы наблюдали в феррохромовых шлаках Челябинского и Днепровского ферросплавных заводов, а также в одном из шлаков опытной доменной плавки титано-магнетитовых руд, проведенной бригадой акад. Э. В. Бричке.

В первом случае большой, в полметра мощностью, шлаковый блок от плавки феррохрома на Челябинском заводе оказался неоднородным в своих верхних и нижних частях как по химическому, так и по минералогическому составу. Верхние части блока (см. химический анализ № 45 в табл. I) были сравнительно бедны хромом — 2.22% Cr₂O₃, а нижние (анализ № 44 в той же таблице) сильно обогащены этим элементом — 20.25% Cr₂O₃. По минералогическому составу силикатная часть качественно была одинакова (двухкальциевый силикат и мелилит или мервинит и мелилит) как в верхних, так и в нижних частях шлака, но различалась по количественному соотношению в них назван-

ных минералов. Что касается третьей минеральной фазы, то она резко различилась как по количественному, так и по качественному ее составу в верхних и нижних шлаковых горизонтах, а именно: вверху шлака кристаллизовалось немного (5.9%) сравнительно бедной хромом (17.4% Cr_2O_3 по расчету анализа) шпинели, тогда как внизу шлака содержание шпинели было значительно более высоким (46.8 вес.%, и она содержала в своем составе гораздо больше хрома (47% Cr_2O_3 по расчету). Кроме этой выкристаллизовавшейся из расплава хромовой шпинели в нижних частях челябинского шлака наблюдались также оплавленные шлаком зерна шихтного хромита. Микрофотография, фиг. 25, табл. VII, передает микроструктуру верхних, средних и нижних частей одного из феррохромовых шлаковых блоков Днепровского завода; постепенное обогащение шлака книзу хромовой шпинелью выступает здесь вполне отчетливо.

Картина возникновения такой такситовой текстуры шлакового блока представляется нам в таком виде. Загружаемая в электропечь шихта, состоящая в основном из хромита и известняка, постепенно расплавлялась, но вследствие замедленной диффузии хрома в шлаковом расплаве выравнивание по содержанию этого элемента не наступало. Кроме того, совершенно очевидно, что обогащение хромом нижних частей шлака обуславливалось неполным растворением исходного хромита (см. выше) и опусканием его зерен вследствие значительного их удельного веса в нижние части расплава. Выливание шлака из печи в изложницу не влекло за собой выравнивания его химизма, и неоднородность расплава в изложнице сохранялась. В результате этой химической неоднородности расплав кристаллизовался с выделением в верхних его частях небольшого количества бедной хромом шпинели, нижние же его части значительно обогащались в процессе кристаллизации богатой хромом шпинелью. Гравитационное опускание сравнительно крупных нерасплавившихся зерен хромита лишь усиливало этот эффект. Объяснить (как мы это допускали вначале) наблюдаемое явление гравитационным опусканием шпинели, по мере ее кристаллизации, из верхних в нижние слои и последующим выделением из обедненных таким образом хромом слоев небольшого количества и более бедной хромом шпинели не представляется в данном случае возможным, так как специально поставленные на заводе опыты по отбору и анализу проб из верхних и нижних горизонтов жидкого шлака в печи показали, что уже в жидком шлаке не наблюдается равновесия по содержанию хрома.

Подобное же явление возникло и при кристаллизации доменного титанистого шлака. Шлак был вылит в большой ковш емкостью около 20 тонн и там медленно охлажден. При расквашивании застывшего шлака оказалось, что центральная его часть имеет голубую окраску, а периферическая — коричневатую, причем переход от центра к периферии постепенный. Минералогический состав дан в нижепомещаемой таблице.

Определение титана дало такое его содержание: в центральной части TiO_2 — 6.53%, в периферических частях TiO_2 — 13.24%.

Петрографическое изучение этого любопытнейшего случая возникновения такситовой текстуры в титанистом шлаке нами было только начато, и продолжение исследования в силу ряда обстоятельств пришлось несколько отложить. Однако и полученные уже данные очень интересны. Возникновение неоднородности по микроструктуре, как и в случае феррохромовых шлаков, мы склонны объяснять здесь также химической неоднородностью шлакового расплава в связи с замедленной диффузией в нем некоторых элементов и, в частности, титана.

Случай этот будет нами изучен более детально, и мы надеемся получить при этом больше фактических данных для его интерпретации.

Центральная часть	Периферическая часть
1. Перовскит	1. Перовскит
2. Мелилит зональный: центр. оптич. отриц. $N_o = 1.650$ $N_e = 1.646$ края оптич. полож. $N_o = 1.634$ $N_e = 1.638$	2. Мелилит зональный: центр. оптич. отриц. $N_o = 1.655$ $N_e = 1.652$ края оптич. полож. $N_o = 1.634$ $N_e = 1.637$
3. Монтичеллит $N_g = 1.666$ $N_p = 1.650$ (очень мало)	3. Титансодержащий «коричневый минерал» $N_g = 1.778$ $N_p = 1.764$
4. Нефелин: $N_g = 1.550$, $N_p = 1.544$ (очень мало)	4. Титан-авгит (очень мало)

Г. Явления несмесимости в шлаковом расплаве и связанные с этим шлаковые микроструктуры

При разборе явлений несмесимости для случая шлаков мы должны различать, во-первых, подобные явления в системе силикат-сульфид и, во-вторых, ликвацию чисто силикатных расплавов.

По первому разделу явлений несмесимости силикатных и сульфидных расплавов существует довольно много экспериментальных исследований. Из них, кроме работы Фогта по системе окерманит-ольдгамит, назовем следующие: Лебедев (1910) по системе $\text{CaSiO}_3 - \text{CaS}$; Волосков (1911) по системам $\text{BaSiO}_3 - \text{с сульфидами: BaS, MnS, FeS}$ и $\text{MgSiO}_3 - \text{MnS}$; Glaser (1926) по системам $\text{CaSiO}_3 - \text{CaS}$ и $\text{MnSiO}_3 - \text{MnS}$; Гинзберг, Селиванов и Никольский (1931²) по системе $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{FeS}$; они же (1931¹) по системе $\text{MnSiO}_3 - \text{FeS}$; они же и Ворович (1933) по системе $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeS}$; Гинзберг (1933) и Andrew и Maddecks (1932) по системе $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{FeS}$; Григорьев (1938) по системе диопсид-анортит — FeS и диопсид-плагноклаз № 50 — FeS ; Цветков и Борисевич (1940) по системе $\text{CaSiO}_3 - \text{CaS}$.

Эти исследования часто давали противоречивые результаты. Не входя в подробности, продемонстрируем сказанное только на примере, очень интересном для шлаков системы, $\text{CaSiO}_3 - \text{CaS}$. Лебедев нашел для нее полную смесимость; Glaser — ограниченную смесимость в пределах от 12 до 40% CaS ; согласно же с последней работой Цветкова и Борисевич, особенно тщательно с методической стороны обставленной, растворимость CaS в CaSiO_3 установлена максимум до 8—10%. Во всяком случае для шлаков совершенно очевидной является доказанная еще Фогтом ограниченная смесимость в системе шлак-сульфиды.

Что касается взаимоотношений в системе природных силикатных расплавов и сульфидов, то эксперименты Д. П. Григорьева показали, что растворимость сульфидов в полевошпатово-пироксеновом расплаве (при температурах до 1300°) очень мала и что эксперимент подтверждает правильность выделения особой группы «ликвационных» рудных (сульфидных) месторождений.

В отношении несмесимости «сухих» силикатных расплавов ряд экспериментальных исследований показал, что она очень незначительная (Greig, 1927 — по несмесимости в ряде бинарных систем: кремнекислота, с одной стороны, и MgO , CaO , SrO , ZnO , FeO , NiO , CoO , с другой; в тройных системах — $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; в четверной — $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; Carlson, 1932 — в системе $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3$; Morey и Ingerson, 1937 — в системе $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; White, Howat и Hay, 1924 — в систе-

ме $MnO - SiO_2$; Баташев и Журин, 1933 — в системе криолит-кремнезем и в тройной системе — $Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - SiO_2$).

Ряд экспериментальных исследований по несмесимости силикатных фторсодержащих расплавов, приближающихся по составу (без летучих компонентов) к горным породам, предпринят был Григорьевым (1935) и им же совместно с Искюль (1937).

Мы не будем здесь останавливаться на работах, касающихся конкретных примеров ликвации в горных породах (Левинсон-Лессинг, 1905 и 1935; Tanton, 1925 и 1928; Влодавец, 1936), так как они достаточно известны как по оригинальным статьям, так и по ряду статей, специально или частично касающихся разбора работ указанных выше авторов (Greig, 1928; Bowen, 1926; Linde, 1935; Белянкин, 1933; Лодочников, 1937; Гинзберг, 1933; Григорьев, 1937; Лапин, 1938).

Что касается технических силикатных расплавов, то для них пока описан только один случай несмесимости, а именно явление ликвации силикатного расплава при выплавке ферромолибдена на Зестафонском заводе (Лапин, 1938).

Собранные нами на заводе образцы ферромолибденовых шлаков интересны в том отношении, что среди них мы нашли все разности, начиная от полностью стекловатых, с ярко выраженной эмульсионной ликвацией их на две жидкости (стекла), через шлаки, в которых наблюдалась кристаллизация ликвировавших частей расплава, к почти полнокристаллическим шлакам, содержащим лишь следы эмульсии из двух стекол. Среди этих же образцов мы встретили и своеобразный случай возникновения сферолитовой структуры шлака, причем рост сферолитов шел в эмульсионной среде из двух жидких несмешивающихся фаз.

В табл. 29 приводятся химические анализы различных типов ферромолибденовых шлаков. Главными окислами шлаков являются SiO_2 , FeO , CaO и Al_2O_3 . Рис. 6 показывает положение наших шлаков на диаграмме равновесия в системе $CaO - FeO - SiO_2$.

Таблица 29

Химический состав ферромолибденовых шлаков
(в весовых процентах)

Компоненты	1	2	3	4	5 (шлак 46) по анализу	Пересчет на 100%
SiO_2	63.96	64.57	67.08	73.60	78.92	80.98
TiO_2	—	—	—	—	0.11	0.11
Al_2O_3	—	4.72	6.05	2.45	3.59	3.69
Fe_2O_3	—	—	—	—	нет	—
Cr_2O_3	—	—	—	—	0.06	0.06
FeO	18.33	17.65	19.75	14.74	3.37	2.21
MnO	—	—	—	—	0.39	0.40
CaO	15.74	8.43	6.66	8.47	7.59	7.80
MgO	—	—	—	1.12	1.01	1.03
Na_2O	—	—	—	—	0.22	0.23
K_2O	—	—	—	—	0.56	0.58
H_2O 110°	—	—	—	—	0.26	0.27
Пот. при прок.	—	—	—	—	0.81	0.83
S	0.11	—	—	—	0.06	—
MoO_3	1.60	1.32	1.00	1.05	2.56	—
F	—	—	—	—	1.76	1.81
Сумма	99.72	96.69	100.54	101.43	101.17 —0.74 100.43	100.00

Примечание. 1—4 заводские анализы; 5 — анализ В. А. Егорова. Инст. геол. наук АН СССР. При пересчете анализа 5 на 100% исключены Fe и Mo, заключенные в корольках металла, присутствующих в шлаке, а также FeS.

Как видим (рис. 6), все шлаки, за исключением шлака 1, находятся в установленном Боуэном, Шерером и Поздняком (1933) поле несмесимости. И действительно, во всех образцах их, даже почти полностью закристаллизовавшихся, мы наблюдали уцелевшие следы эмульсионного разделения расплава на две жидкости. На микрофотографиях фиг. 26 и 27, табл. VII, дана микроструктура шлака 46. Шлак представляет собою почти чистое кремнеземистое стекло, содержащее включения мельчайших капелек (диаметром 0.002—0.001 мм и ниже) более основного стекла. В этой эмульсии находятся, кроме того, крупные (0.05—0.68 мм в поперечнике) капли основного стекла, в свою очередь заключающие в себе мелкие капельки кислого кремнеземистого стекла диаметром 0.01—0.017 мм. Светопреломление этих стекол оказалось равным:

Кислое стекло основной массы шлака $N = 1.465 - 1.467 \pm 0.005$
и $N = 1.460$

Мельчайшие капельки менее кислого стекла N между 1.570 и 1.590

Крупные капли менее кислого стекла $N = 1.580 \pm 0.006$

Мелкие капли кислого стекла в крупных каплях менее кислого стекла $N = 1.465 \pm 0.005$ и $N = 1.460$

Приведенные константы светопреломления говорят о том, что четыре структурных разности стекла в эмульсии принадлежат по своему составу к двум жидким фазам: стекло с $N = 1.460 - 1.467$ и стекло с $N = 1.580 \pm \pm 0.010$.

Естественно, что при таком характере эмульсии мы не могли произвести отдельного химического анализа двух жидкостей — стекол.

Пользуясь диаграммой Грейга для системы $\text{CaO} - \text{MgO} = \text{SiO}_2$ с нанесенными на нее линиями, соединяющими сопряженные жидкости, мы, проведя подобную же линию через точку состава нашего шлака, вычислили ориентировочный состав двух стекол, образующихся в шлаке 46, а именно: менее кремнеземистое стекло — $\text{SiO}_2 - 71\%$, $\text{CaO} - 21\%$, $\text{MgO} - 8\%$, и более кремнеземистое стекло — $\text{SiO}_2 - 99,3\%$, $\text{CaO} + \text{MgO} - 0,7\%$. Приблизительность этого рас-

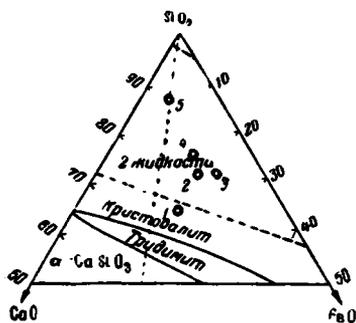


Рис. 6. Положение фигуративных точек пяти ферромолибденовых шлаков на части диаграммы состояния системы $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$.

чета очевидна, если учесть, что, кроме указанных трех окислов, в состав менее кремнеземистого стекла должны в заметных количествах входить также Al_2O_3 и FeO .

Любопытна также микроструктура сферолитового ферромолибденового шлака, в котором сферолиты росли в среде эмульсии из двух жидкостей, подобно описанной для шлака 46. Сферолиты имеют размер от микроскопического до 3—4 мм в поперечнике. Состоят они из радиально-лучистых скелетных форм роста β -кристобалита и стекла со светопреломлением, колеблющимся от 1.577 до 1.583. Стекло это выполняет тонкоскелетные промежутки кристобалита. Иногда межскелетные промежутки заполнены эмульсией из кислого стекла и мельчайших капелек более основного стекла. Межсферолитовая масса представлена стеклом с флюидальной структурой. Флюидальные полосы состоят из буроватого мало прозрачного стекла, переполненного мельчайшими, нераспознаваемыми под микроскопом точечными выделениями. Эти буроватые полосы чередуются с полосами чистого бесцветного стекла, имеющего структуру эмульсии. Капли основного стекла располагаются в более кислом стекле послойно, подчиняясь общему направлению

флюидности шлака. Светопреломление кислого стекла в межсферолитовых участках $N = 1.463 \pm 0.003$, а светопреломление у крупных и мелких капель и более неправильных участков («обрывков» эмульсии) основного стекла $N = 1.550 \pm 0.006$; таким образом, мы имеем здесь тот же примерно состав жидкостей, как и в шлаке 46. Общее впечатление такое, что сферолиты в данном случае росли за счет обеих жидкостей эмульсии, причем кислая кристаллизовалась при этом в кристобалит, а более основная жидкость захватывалась в тонкоскелетные промежутки кристобалита и оставалась незакристаллизованной. В дополнение к данным оптики, говорившим за близость составов сферолитовой и межсферолитовой массы шлака, нами было произведено определение в том и другом случае кремнекислоты. Результаты:

	По обычном у методу (сплавления с содой)	По способу Берцелиуса
	(в весовых процентах)	
Межсферолитовая масса	80.74	81.83
Сферолиты	78.54	79.46

Химическое определение подтвердило, таким образом, наше заключение о близости состава сферолитов и межсферолитовой массы, что характерно, по Д. С. Белянкину (1933), вообще для сферолитов в технических стеклах. В то же время мы имеем в нашем случае отличие от подобных природных сферолитовых образований, для которых, по Lagorio (1887), состав сферолитов всегда кислее основной межсферолитовой массы; в нашем случае картина обратная, что мы относим за счет своеобразной неоднородной эмульсионной среды, питавшей сферолиты.

В упоминавшихся выше сферолитовых горных породах, происхождение которых авторами приписывается явлениям ликвации, разница между содержанием кремнекислоты в сферолитах (глобулях) и в основной массе породы была значительна, а именно:

	Глобули- сферолиты	Основная масса	Разница
Порода Tanton	76.20	71.64	— 4.56%
» Влодавца	76.28	67.86	— 8.42%
» Левинсон-Лессинга (варно- лит Ялгубы)	50.54	38.89	—11.65%
Шлак Лапина	79.00	81.28	+ 2.28%

Левинсон-Лессинг указывает при этом, что более кислая жидкость, скопляясь в капли, давала материал для вариолей, а вторая, более основная жидкость, образовывала межсферолитовую массу породы. Если принять это объяснение, то приходится заключить, что структура природной эмульсии была иная, а именно, что действительно кислая жидкость обособлялась в виде сравнительно крупных однородных капель, тогда как в шлаковой эмульсии структура, как мы видели, значительно сложнее. Повидимому, здесь играли роль: 1) время, для горных пород весьма длительное, что благоприятствовало более совершенному (хотя все же и непослойному) разделению двух жидкостей, и 2) значительно большая вязкость шлакового расплава и, в частности, более кислой жидкости, а также большее поверхностное натяжение на границе двух жидкостей, что тормозило разделение этих жидкостей и

обуславливало сложное строение шлаковой эмульсии. Что касается участия летучих компонентов, то и в шлаковом расплаве они присутствовали в виде фтора, вводимого в шихту в виде CaF_2 .

VI. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕТРОГРАФИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ШЛАКОВ К ВОПРОСАМ ПРАКТИКИ

Наряду с теоретическим интересом петрографического изучения шлаков оно в ряде случаев может иметь большое значение и для практики, а именно в металлургии и при решении конкретных вопросов использования шлаков в промышленности, транспортном деле и сельском хозяйстве (томасовские и другие шлаки).

Изучая мартеновские основные шлаки по ходу плавки металла (Лапин, 1938, 1939 и 1940, он же с Умрихиным, 1938), мы установили ряд закономерностей в изменении химико-минералогического состава шлаков в зависимости от периода плавки металла. Оказалось, при этом, что для начального периода плавки ($\text{CaO} : \text{SiO}_2$ от 0.90 до 1.50) характерен железисто-марганцовый монтичеллит (периклаз, как правило, отсутствует), далее при увеличении основности ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 1.6$) характерным силикатом шлака является двухкальциевый силикат и присутствует периклаз за счет разъедания шлаком магнезитовой футеровки печи; в более основных типах шлаков появляется также трехкальциевый силикат ($\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 2.7$), а в еще более основных шлаках может присутствовать и свободная известь; при основности шлаков > 2.4 кристаллизуется алюмоферрит извести — браунмиллерит — $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3$; в шлаках конца плавки часто вновь появляется монтичеллит, но уже с меньшим, чем в начале плавки, содержанием железа и марганца. Установлено было нами, что периклаз является в основных мартеновских шлаках минералом экзогенным, попадающим в шлак из футеровки печи. Присутствие в жидком шлаке зерен периклаза уменьшает жидкоподвижность шлака, следовательно, по содержанию периклаза, легко оцениваемому под микроскопом, мы можем судить об относительном изменении вязкости шлака по ходу плавки и о степени разъедающего воздействия шлакового расплава на магнезитовую набойку печи. Характер присутствующего в шлаке силиката также дает нам, как выше указано, представление об основности шлака. Далее наше исследование показало, что периклаз воспринимает в твердый раствор закись (а частично, по видимому, и окись) железа в количествах, судя по светопреломлению, от 2,5 до 75 вес. % FeO . Таким образом грубо по окраске периклаза и точнее по показателю его светопреломления, мы можем судить о колебаниях в соотношении $\text{FeO} : \text{MgO}$ в шлаке. Точно так же определения светопреломления монтичеллита дает представление об относительном изменении суммы $\text{FeO} + \text{MnO}$ в шлаке начального периода плавки.

Все эти установленные нами закономерности позволили внести предложение о контроле за плавкой металла методом петрографического анализа шлаков. Опыт такого контроля на Кузнецком металлургическом заводе дал положительные результаты (Мемнонова, 1939).

В ряде других случаев проводимое нами петрографическое изучение шлаков оказывало значительную помощь как металлургам-исследователям, так и металлургам-практикам. Так, например, изучение фаялита из конверторного шлака и рассмотрение в связи с этим системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ позволило нам установить, что наиболее приемлемыми являются шлаки состава фаялита и к нему прилегающие до состава эвтектики фаялит-кремнекислота. Изучение явлений ликвации в ферромолибденовых шлаках объяснило причину появления бракованных плавков на таких шлаках: обособление в результате несмесимости из

шлакового расплава весьма кислой (99.3% SiO₂) и, следовательно, очень вязкой жидкости затрудняло отделение металла из шлака и обуславливало большие потери ферромolibдена со шлаком. Петрографическое изучение феррохромовых шлаков уяснило металлургам формы потери хрома в шлаке и механизм возникновения неоднородности шлака по содержанию в нем хрома.

Наше исследование (Белянкин и Лапин, 1943) химии и минералогии ванадистых мартеновских шлаков позволило установить, в каких именно минеральных фазах присутствует ванадий, и указать наиболее выгодный минералогический состав шлака для повышения извлечения из него ванадия при химическом переделе шлака.

Подобное же исследование шлаков металлического никеля показало, что наиболее удовлетворительными шлаками являются монтичеллитовые (Лапин, 1942).

Значительный интерес для металлургов-электросварщиков представило также впервые произведенное нами исследование минералогии шлаков дуговой электросварки стали (Лапин, 1941).

В результате детального петрографического изучения высокоглиноземистых доменных шлаков нами (Белянкин и Лапин, 1942) была показана возможность значительного расширения ассортимента этих шлаков, пригодных для изготовления быстро твердеющего цемента, а также была выработана инструкция по петрографическому заводскому контролю над составом этих шлаков.

Здесь следует также указать на введенный ранее Тороповым (1938) петрографический контроль на Кушвинском, Новотульском и Липецком металлургических заводах для экспрессной маркировки (по содержанию геленита) шлаковых цементов, получаемых от выплавки литейных чугунов на этих заводах, и на разработанный им же (Торопов, 1934) подобный контроль на Днепровском алюминиевом заводе для определения качества и химического состава известково-глиноземистых шлаков (содержание алюминатов кальция, геленита, размеры минеральных зерен).

Большую пользу приносит петрографическое исследование шлаков при использовании последних для каменного литья, так как качество получаемого изделия в значительной степени зависит от микроструктуры отливки. Определение минералогического состава, формы и размеров зерен, характера их сцепления, наличия и характера распределения стекловатой фазы, количества и характера пор, зависимости микроструктуры от температурных условий кристаллизации расплава и т. д.— все эти моменты могут быть освещены только при детальном петрографическом изучении шлаков, как это продемонстрировали нам, например, многочисленные работы Гинзберга (1940), Жилина (1936, 1937, 1938) и других исследователей, занимавшихся вопросами литья из шлаков и горных пород.

Для изучения процессов твердения шлаковых цементов немаловажное значение имеет приведенное нами (Лапин, 1939) петрографическое исследование продуктов гидратации цементов.

VII. НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПЕТРОГРАФИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ ШЛАКОВ

Учет того, что уже сделано нами и другими исследователями по петрографическому изучению шлаков, определяет ряд задач, стоящих перед дальнейшим исследованием по петрографии шлаков; в число таких задач мы включаем следующие:

I. Исследование недостаточно еще изученных разновидностей шлаков, а именно: 1) кислые и основные шлаки электропечей от выплавки

стали, 2) различные типы ваграночных шлаков, 3) шлаки от выплавки олова, 4) ферровольфрамовые шлаки, 5) кислые бессемеровские ванадистые передельные шлаки, 6) доменные титанистые шлаки, 7) топливные и, в частности, сланцевозольные шлаки и т. д.

II. Изучение генезиса шлаков при различных металлургических процессах; реакции, протекающие при взаимодействии руды, сопровождающих ее нерудных составных частей, вводимых в печь флюсов, а также неорганических частей топлива; воздействие шлака на огнеупоры; наличие реликтовых минералов в шлаке за счет руды, флюсов и огнеупоров и взаимодействие этих минералов с жидким шлаком и т. д. Влияние всех указанных факторов на состав и структуру шлаков.

III. По химии шлаков: 1) необходимо обратить внимание на более полную химическую характеристику изучаемых шлаков с определением в них также щелочей, как это делается для горных пород; 2) интересной и важной задачей является разработка методики определения степени окисления таких элементов, как ванадий и титан, в доменных титанистых и ванадистых передельных шлаках, хром в хромосодержащих шлаках, а также выработка методики определения окиси железа в присутствии серы — задача столь же трудная, сколь и важная для ряда шлаковых разновидностей; 3) исследование вопроса о наличии в шлаках таких летучих компонентов, как вода, хлор, фтор, и форма их нахождения в шлаках.

IV. По минералогии шлаков: 1) изучение составов сложных шлаковых пироксенов и, особенно, ряда диопсид — геденбергита, содержащих также в своем составе полуторные окислы — Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 и др. Здесь необходим, с одной стороны, синтез таких пироксенов с изучением их оптики, а с другой — выделение их из шлаков с последующим химическим и оптическим изучением; 2) изучение состава и оптики шлаковых мелилитов. Несмотря на большое количество работ в этом отношении, все же состав этих сложных минералов остается далеко не выясненным. Необходимо, как и для пироксенов, выделение и анализ мелилитов из различных шлаков, так как мелилиты являются важнейшими шлакообразующими минералами; интересным является также изучение характера зональности, так свойственной мелилитам; 3) изучение состава и оптики минералов группы шпинелей и, в частности, хромосодержащих шпинелей из феррохромовых шлаков с широко варьирующим, судя по светопреломлению, составом; 4) изучение форм нахождения в шлаках различных металлов, как-то: Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Sn, Mo, V, W, и др. Выяснение вопроса о том; входят ли эти минералы в сульфидные соединения, или они присутствуют в виде окислов или силикатов и т. д., является не только теоретически интересным, но и практически весьма важным, например, для целей извлечения этих металлов из шлака.

V. Изучение вторичных шлаковых минералов. Вопрос о минералообразовании в процессе выветривания шлаков в отвалах еще совершенно не исследован, а между тем, изучение новообразований, возникающих при воздействии на шлаковые минералы различных атмосферных и других агентов, является весьма интересным, так как мы можем, например, учитывать при этом фактор времени и иметь точное представление о характере агрессивной среды, воздействующей на шлак. При этом могут получить освещение такие, например, важные и для природных процессов вопросы, как условия возникновения различных форм гидратов глинозема (напомним в связи с этим о находке нами гидраргиллита (гиббсита) в продуктах выветривания богатого глиноземом шлака металлического марганца), гидросиликатов извести (гиллебрандит, афвиллит и др.) и т. д. Практический интерес таких иссле-

дований несомненен в связи с вопросом использования шлаковых отвалов.

VI. Вопросы классификации и систематики шлаков.

В настоящей работе намечена классификация шлаков по их химическому составу. В процессе дальнейшего изучения шлаков подобная классификация должна быть проработана на более обширном материале, включающем все известные типы металлургических, топливных и других шлаков.

Подобная же классификация должна быть выработана по минералогическому составу шлаков и по их микроструктурам.

Весьма полезным явилось бы составление справочных таблиц по определению шлаковых минералов, причем, повидимому, целесообразнее расширить эти таблицы, включив в них также и минералы других технических пород (огнеупоров, цементных клинкеров, технических стекол и т. д.).

VII. Особый интерес представляет детальное изучение шлаковых микроструктур, дающее нередко ценный материал для понимания процессов кристаллизации шлаков и для проведения параллелей с подобными же процессами в изверженных горных породах. Сюда же относится и изучение процессов дифференциации в шлаках. Этим вопросам следует уделить самое серьезное внимание при дальнейшем петрографическом исследовании шлаков.

VIII. ОБОБЩЕНИЯ И ВЫВОДЫ

Ниже нами собраны в одно целое главнейшие выводы по всем приведенным выше разделам нашей работы.

1. Шлаки являются искусственными (техническими) каменными образованиями, по преимуществу силикатными, как и горные породы.

2. По химическому составу они представляют собою сложные комплексы, в которых определены в изученных нами случаях до 28 различных окислов и элементов с преобладанием, однако, в них следующих семи шлакообразующихся окислов: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , FeO , MnO , Fe_2O_3 , MgO .

В отдельных группах шлаков наблюдается специальное обогащение такими окислами и элементами, как TiO_2 (до 14.55%), Ti_2O_3 (до 5.67%), V_2O_5 (до 7.89%), Cr_2O_3 (до 20.25%), ZnO (до 13.67%), P_2O_5 (до 14.83%), F_2 (до 25.02%).

3. По химическому составу исследованные шлаки можно классифицировать на следующие группы:

	α (коэффициент кислотности)	$\text{RO} : \text{SiO}_2$ (+ TiO_2)	SiO_2 (вес. %)
1. Ультраосновные	0.0—0.5	> 2.5	< 25
2. Основные	0.5—1.0	2.5—1.5	25—40
3. Средние	1.0—1.5	1.5—1.0	40—45
4. Кислые	1.5—3.0	< 1.0	65—60
5. Ультракислые	> 3.0	< 0.5	> 60

4. По степени сложности состава шлаки, учитывая при этом лишь элементы, играющие существенную роль, могут быть разделены на ряд групп по физико-химическим системам, охватываемым ими, начиная от наиболее простых унарных — (почти унарных) систем, например, шлаки хромалюминия и металлического хрома, содержащие 94—97% глинозема, через системы бинарные (почти бинарные), например, сварочные

шлаки, состоящие в основном из FeO и SiO₂, и тройные — силикомарганцовые шлаки — SiO₂ — MnO — CaO и другие — к сложным полиарным, в пределе десятикомпонентным системам, каковы, например, переделные ванадийные шлаки.

5. Сопоставление химического состава шлаков и изверженных горных пород приводит к следующим выводам:

а) в составе тех и других участвуют в общем одни и те же окислы, причем главные шлакообразующие и породообразующие окислы также сходны в основных чертах;

б) основные отличия химического состава изученных шлаков от такового изверженных горных пород следующие: 1) меньшая кислотность шлаков, 2) значительно большее содержание в них извести и, особенно, закиси марганца, 3) значительно меньшее содержание в шлаках щелочей;

в) если в кислых и средних изверженных породах главенствующая роль принадлежит кремнезему, глинозему и щелочам, то в преобладающем большинстве шлаков эти три первых места занимают кремнекислота, известь и глинозем;

г) химический состав металлургических шлаков ближе к составу основных и ультраосновных изверженных пород, чем к кислым и средним.

6. Подобно тому как горные породы являются ассоциациями природных минералов, шлаки являются такими же ассоциациями, но только минералов искусственных.

7. Среди шлаковых минералов мы различаем: а) первичные минералы — продукты кристаллизации шлакового расплава; б) экзогенные минералы, попадающие в шлак из шихты или огнеупорных материалов (сюда же относятся такие минералы топливных шлаков, как кварц, полевые шпаты и другие составляющие топлива, не расплавившиеся при сгорании последнего); в) вторичные шлаковые минералы — новообразования, возникающие при выветривании шлаков в отвалах.

8. В минералогическом составе шлаков принимают участие следующие группы минералов: элементы, карбиды, сульфиды, флюориды, окислы (в том числе шпинели, алюминаты кальция и более сложного состава алюмоферриты кальция), различные силикаты (субсиликаты, орто- и метасиликаты, полторные силикаты, алюмосиликаты), силикофосфаты и фосфаты кальция, титанаты кальция, железа, марганца и магния. Для многих шлаков характерно также присутствие стекла.

9. В изученных нами шлаках на долю силикатов приходится 71.1%, на соединения типа RO, R₂O₃ — 14.7%, на свободные окислы — 4.4% и на прочие минералы и стекло — 9.8%. В числе силикатов содержатся: оливины — 47.7%, алюмосиликаты — 26.6%, пироксены — 13.8%, прочие силикаты — 5.4% и силикатное стекло — 6.6%.

10. В шлаковых минералах широко распространены явления твердых растворов, что часто придает их составу весьма сложный характер.

Среди шлаковых оливинов встречаются как чистые разности: форстерит, фаялит, тефроит, двухкальциевый силикат, так и — гораздо чаще — смешанные кристаллы ряда Mg₂SiO₄ — Fe₂SiO₄ — Ca₂SiO₄ — Mn₂SiO₄. Очень часты в шлаках монтичеллиты сложного состава и нередко мервинит. Среди пироксенов наряду с чистыми разностями (клиноэнстатит, волластонит и псевдоволластонит, родонит) значительно чаще встречаются пироксены сложного состава и особенно из ряда диопсид-геденбергита, часто осложненные присутствием в их составе полторных окислов (Al₂O₃, Fe₂O₃, а также Cr₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃).

Из алюмосиликатов главными являются мелилиты сложного состава (2CaO · Al₂O₃ · SiO₂ — 2CaO · MgO · 2SiO₂), но почти всегда с присут-

ствием также таких молекул, как $2\text{CaO} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ и др.).

К более редким силикатам относятся силикофосфаты извести, алит, основной плагиоклаз, лейцит, нефелин, ранкинит, муллит, а также впервые установленные нами для шлаков куспидин и натрово-известковый силикат — $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

11. Наши работы по минералогии шлаков внесли следующие новые данные в эту область петрографии шлаков:

а) Впервые для шлаков указаны следующие 16 минералов: вильомит, флюорит, бунзенит и его твердые растворы с периклазом, окись хрома, богатая хромом шпинель типа хромпикотита, ванадий- и титансодержащий хромшпинелид, хромсодержащие пироксены, пироксены с трехокисью ванадия и титана, браунмиллерит, куспидин, никель и кобальтсодержащий окерманит, муллит, пиррофанит, гейкилит, ильменит и известково-натровый силикат состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

б) Детально изучены путем выделения из шлаков и анализа составы и оптика двенадцати следующих шлаковых минералов: два хромсодержащих пироксена диоксидового типа с 2,08 и 9,31% Cr_2O_3 ; V_2O_5 и Ti_2O_3 — содержащий пироксен весьма сложного состава с общей формулой $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и с 7,46% Ti_2O_3 , 4,57% V_2O_5 , 9,84% Al_2O_3 и 3,37 Fe_2O_3 ; оливин состава (мол. %) $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — 35,8%, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ — 30,4%, $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ — 22,2%, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — 11,6%; фаялит, содержащий Zn_2SiO_4 ; силикокарнотит состава $1,22 (3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; стэдтит состава $3,3 (3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; никель и кобальтсодержащий окерманит с 1,70% NiO и 0,21% CoO ; хромпикотит с 63,13% Cr_2O_3 ; хромшпинелид ванадий- и титансодержащий с 11,23% Ti_2O_3 , 17,49% V_2O_5 , 20,39% Cr_2O_3 ; корунды известь- и хромсодержащие (до 3,94% Cr_2O_3 в твердом растворе корунда).

в) Путем иммерзионных определений установлено наличие твердых растворов в ряду периклаз-бунзенит, а также наличие в шлаковых монтичеллитах всех переходов от чистых монтичеллитов, через железисто-марганцовые разности, к твердым растворам в ряду Fe_2SiO_4 — Ca_2SiO_4 . Широкое использование иммерзионной методики позволило также уточнить составы и выяснить колебания этих последних для ряда шлаковых минералов, как, например, в ряду твердых растворов периклаз-вюстит, для смешанных кристаллов оливинового ряда Ca_2SiO_4 — Mn_2SiO_4 , для хромсодержащих корундов, установить переменный состав хромовых шпинелей в феррохромовых шлаках и наличие твердых растворов переменного же состава для стэдтита томасовских шлаков и т. д. Установлено наличие ряда (повидимому, прерывного) смешанных кристаллов между ромбическим фаялитом и гексагональным вилльмитом (явление криптодиморфизма).

г) Для большинства разновидностей шлаков нами установлены симптоматические минералы, присутствие которых характерно для данной разновидности шлаков. Таковы, например, мелилиты для доменных шлаков, монтичеллиты для основных мартеновских шлаков начального периода плавки и двухкальциевый силикат для тех же шлаков, но среднего периода плавки, фаялит для сварочных и медных конверторных шлаков, бустамит для шлаков силикомарганца, алюминаты кальция для высокоглиноземистых доменных шлаков, корунд для шлаков хромалюминия и металлического хрома, тефроит и смешанные кристаллы ряда Ca_2SiO_4 — Mn_2SiO_4 для ферромарганцовых шлаков, форстерит и монтичеллит для никелевых шлаков и т. д.

д) На основании исследования различных мервинитсодержащих шлаков нами установлено, что минерал этот ассоциируется обычно: 1) или с монтичеллитом и геленитом, 2) или с двухкальциевым сили-

катом, 3) или с мелилитом (окерманит — геленит). Хотя мервинит и не был установлен Фергусоном и Мервином при изучении ими системы $MgO - CaO - SiO_2$, указанные нами наблюдения над шлаками позволяют все же предполагать возможность существования поля первых выделений этого минерала по соседству с полями окерманита, двухкальциевого силиката и монтichelлита. Недавно опубликованные экспериментальные данные (Phemister, 1942 и Osborn, 1943) подтверждают такое предположение, причем Осборном установлены и границы поля первых выделений мервинита.

е) При изучении флюорит- и куспидинсодержащего электросварочного шлака и рассмотрении в связи с этим равновесных взаимоотношений в части системы $CaO - CaF_2 - SiO_2$ нами была высказана мысль о возможности существования в природе соединения $3CaO \cdot 2SiO_2$ в ассоциации с ларнитом, волластонитом и куспидином. Вскоре и действительно Тиллей установил природный $3CaO \cdot 2SiO_2$, назвав его ранкинитом, причем найден он в ассоциации с волластонитом, ларнитом и мелилитом.

12. Сравнение минералогического состава шлаков с таковыми изверженных горных пород показывает, что, как и последние, шлаки состоят в основном из силикатов, причем, как и в горных породах, весьма существенную роль играют в шлаках оливины и пироксены. От кислых и средних изверженных пород шлаки отличаются главным образом очень малой ролью в них полевых шпатов и отсутствием кварца. Аналогом полевых шпатов в шлаках служат минералы мелилитовой группы. По общему минералогическому составу, как и по своему химизму, шлаки в известной мере приближаются к основным и ультраосновным горным породам.

Составы ряда шлаковых минералов (оливинов, пироксенов, мелилитов, шпинелей) близки к составам соответствующих природных минералов. Вместе с тем в шлаках встречаются также и специфические шлаковые минералы, не имеющие пока что аналогов в природе, как-то, например, псевдоволластонит, алит, силикофосфаты и фосфаты томасовских шлаков, алюминаты кальция, ферриты и алюмоферриты кальция, и β - и γ -глинозем, окись хрома, $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$.

13. Микроструктуры шлаков, как и горных пород, зависят не только от химического состава (полнокристаллические ультраосновные шлаки и богатые стеклом кислые и ультракислые шлаки), но и, главным образом, от характера (скорости) охлаждения шлакового расплава (целиком стекловатые, быстро охлажденные кислые доменные шлаки и те же шлаки с полнокристаллической структурой при условии достаточно медленного их охлаждения).

14. В исследованных нами шлаках встречены следующие типы структур: порфировая, микропегматитовая, гипидиоморфнозернистая, импликационная, витрофиновая с переходом в интерсертальную, флюндальная, сферолитовая и другие. Особенно характерны для шлаков импликационные структуры, при которых в скелетные образования одной фазы врастают скелетные же формы роста другой. Элементы этой структуры встречены нами даже в полнокристаллических шлаках, обладающих в общем гипидиоморфнозернистой структурой.

15. Для некоторых шлаковых минералов, особенно для мелилитов, а также шпинелей, реже для оливинов, характерно образование зональных кристаллов, причем обычно зональность носит нормальный характер, с концентрацией во внешних зонах более низкотемпературных составных частей минералов. Так, например, в ряду смешанных кристаллов окерманит-геленит (кривая плавкости с минимумом при 25% геленита) при гелениновой центральной зоне периферическая зо-

на обогащается окерманитовой молекулой, а окерманитовые кристаллы обогащаются в периферических частях геленитовой молекулой.

16. Нередки в шлаках явления коррозии жидким шлаком ранее выделившихся из него минералов, или, значительно чаще, экзогенных минералов; в результате эти минералы или только оплавляются, или же в них появляются ситовидные структуры, или, наконец, возникают на контакте корродированного минерала со шлаком реакционные каемки (псевдволастонита около кварца, форстерита около периклаза, хромовых шпинелей вокруг хромита и т. д.).

17. Изучение шлаковых микроструктур и сопоставление их с микроструктурами, возникающими при равновесных и неравновесных условиях кристаллизации, позволило нам (Белянкин и Лапин) на примере главным образом высокоглиноземистых шлаков вывести следующие особенности кристаллизации последних, могущие служить для интерпретации некоторых микроструктур горных пород:

Особенности кристаллизации шлаков	Соответствующие им микроструктуры горных пород
<ol style="list-style-type: none"> 1. Одноприемная кристаллизация 2. Кристаллизация в два приема 3. Дифференциация основной массы шлака с выделением мономинерального остатка 4. Образование микропегматитовых структур не эвтектического состава 5. Явления неравновесия в относительно медленно кристаллизующихся расплавах 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Гранчтовые 2. Порфиновые 3. Тешенитовые (анальцимовые остатки) 4. Пегматитовые (не обязательно эвтектоидные) 5. Габбровые (неравновесное кварцево-оливиновое габбро)

18. Неравновесия в химическом составе шлакового расплава, возникающие в связи с явлениями замедленной диффузии в расплаве некоторых элементов, обуславливают появление своеобразных такситовых текстур в некоторых шлаках. Таковы, например, такситовая текстура феррохромовых шлаков с обогащением нижних их горизонтов хромом и кристаллизацией в них большого количества богатой хромом шпинели, в то время как в верхних обедненных хромом горизонтах выделяется очень немного и относительно бедной хромом шпинели. Такова же такситовая структура доменного титанистого шлака, в центральных частях которого, содержащих 6.53% TiO_2 , кристаллизуются перовскит, мелилит и эвтектика из монтichelлита и нефелина, а в периферических частях, обогащенных титаном (13.24% на TiO_2), кроме перовскита и мелилита, кристаллизуются титансодержащие силикаты — так называемый «коричневый минерал» и титанавгит.

19. Впервые для шлаков установлено нами явление несмесимости силикатного шлакового расплава при выплавке ферромolibдена с образованием в нем сложной по структуре эмульсии из двух жидкостей: кислая — стекло с $N = 1.460-1.465$, содержащем по расчету 99.3% SiO_2 , и менее кислой — стекло с $N = 1.580$ и с расчетным содержанием 71% SiO_2 . Своеобразен характер возникновения сферолитовой структуры в таком ликвидированном шлаковом расплаве. В формировании сферолитов участвовали при этом обе жидкости: за счет более кислой из них развивались скелетные формы роста кристобалита, захватывавшие в межскелетные промежутки вторую некристаллизующуюся жидкость. Межсферолитовая масса состояла из эмульсии, имеющей также еще и флюидальную структуру. Образование сферолитов

катом, 3) или с мелилитом (окерманит — геленит). Хотя мервинит и не был установлен Фергусоном и Мервином при изучении ими системы $MgO - CaO - SiO_2$, указанные нами наблюдения над шлаками позволяют все же предполагать возможность существования поля первых выделений этого минерала по соседству с полями окерманита, двухкальциевого силиката и монтичеллита. Недавно опубликованные экспериментальные данные (Phemister, 1942 и Osborn, 1943) подтверждают такое предположение, причем Осборном установлены и границы поля первых выделений мервинита.

е) При изучении флюорит- и куспидинсодержащего электросварочного шлака и рассмотрении в связи с этим равновесных взаимоотношений в части системы $CaO - CaF_2 - SiO_2$ нами была высказана мысль о возможности существования в природе соединения $3CaO \cdot 2SiO_2$ в ассоциации с ларнитом, волластонитом и куспидином. Вскоре и действительно Тиллей установил природный $3CaO \cdot 2SiO_2$, назвав его ранкинитом, причем найден он в ассоциации с волластонитом, ларнитом и мелилитом.

12. Сравнение минералогического состава шлаков с таковыми изверженных горных пород показывает, что, как и последние, шлаки состоят в основном из силикатов, причем, как и в горных породах, весьма существенную роль играют в шлаках оливины и пироксены. От кислых и средних изверженных пород шлаки отличаются главным образом очень малой ролью в них полевых шпатов и отсутствием кварца. Аналогом полевых шпатов в шлаках служат минералы мелилитовой группы. По общему минералогическому составу, как и по своему химизму, шлаки в известной мере приближаются к основным и ультраосновным горным породам.

Составы ряда шлаковых минералов (оливинов, пироксенов, мелилитов, шпинелей) близки к составам соответствующих природных минералов. Вместе с тем в шлаках встречаются также и специфические шлаковые минералы, не имеющие пока что аналогов в природе, каковы, например, псевдоволластонит, алит, силикофосфаты и фосфаты томасовских шлаков, алюминаты кальция, ферриты и алюмоферриты кальция, и β - и γ -глинозем, окись хрома, $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$.

13. Микроструктуры шлаков, как и горных пород, зависят не только от химического состава (полнокристаллические ультраосновные шлаки и богатые стеклом кислые и ультракислые шлаки), но и, главным образом, от характера (скорости) охлаждения шлакового расплава (целиком стекловатые, быстро охлажденные кислые доменные шлаки и те же шлаки с полнокристаллической структурой при условии достаточно медленного их охлаждения).

14. В исследованных нами шлаках встречены следующие типы структур: порфирировая, микропегматитовая, гипидиоморфнозернистая, импликационная, витрофирировая с переходом в интерсертальную, флюидальная, сферолитовая и другие. Особенно характерны для шлаков импликационные структуры, при которых в скелетные образования одной фазы врастают скелетные же формы роста другой. Элементы этой структуры встречены нами даже в полнокристаллических шлаках, обладающих в общем гипидиоморфнозернистой структурой.

15. Для некоторых шлаковых минералов, особенно для мелилитов, а также шпинелей, реже для оливинов, характерно образование зональных кристаллов, причем обычно зональность носит нормальный характер, с концентрацией во внешних зонах более низкотемпературных составных частей минералов. Так, например, в ряду смешанных кристаллов окерманит-геленит (кривая плавкости с минимумом при 25% геленита) при гелениновой центральной зоне периферическая зо-

на обогащается окерманитовой молекулой, а окерманитовые кристаллы обогащаются в периферических частях геленитовой молекулой.

16. Нередки в шлаках явления коррозии жидким шлаком ранее выделившихся из него минералов, или, значительно чаще, экзогенных минералов; в результате эти минералы или только оплавляются, или же в них появляются ситовидные структуры, или, наконец, возникают на контакте корродированного минерала со шлаком реакционные каемки (псевдволластонита около кварца, форстерита около периклаза, хромовых шпинелей вокруг хромита и т. д.).

17. Изучение шлаковых микроструктур и сопоставление их с микроструктурами, возникающими при равновесных и неравновесных условиях кристаллизации, позволило нам (Белянкин и Лапин) на примере главным образом высокоглиноземистых шлаков вывести следующие особенности кристаллизации последних, могущие служить для интерпретации некоторых микроструктур горных пород:

Особенности кристаллизации шлаков	Соответствующие им микроструктуры горных пород
<ol style="list-style-type: none"> 1. Одноприемная кристаллизация 2. Кристаллизация в два приема 3. Дифференциация основной массы шлака с выделением мономинерального остатка 4. Образование микропегматитовых структур не эвтектического состава 5. Явления неравновесия в относительно медленно кристаллизующихся расплавах 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Гранитовые 2. Порфиновые 3. Тешенитовые (анальцимовые остатки) 4. Пегматитовые (не обязательно эвтектоидные) 5. Габбровые (неравновесное кварцево-оливиновое габбро)

18. Неравновесия в химическом составе шлакового расплава, возникающие в связи с явлениями замедленной диффузии в расплаве некоторых элементов, обуславливают появление своеобразных такситовых текстур в некоторых шлаках. Таковы, например, такситовая текстура феррохромовых шлаков с обогащением нижних их горизонтов хромом и кристаллизацией в них большого количества богатой хромом шпинели, в то время как в верхних обедненных хромом горизонтах выделяется очень немного и относительно бедной хромом шпинели. Такова же такситовая структура доменного титанистого шлака, в центральных частях которого, содержащих 6.53% TiO_2 , кристаллизуются перовскит, мелилит и эвтектика из монтчеллита и нефелина, а в периферических частях, обогащенных титаном (13.24% на TiO_2), кроме перовскита и мелилита, кристаллизуются титансодержащие силикаты — так называемый «коричневый минерал» и титанавгит.

19. Впервые для шлаков установлено нами явление несмесимости силикатного шлакового расплава при выплавке ферромolibдена с образованием в нем сложной по структуре эмульсии из двух жидкостей: кислая — стекло с $N = 1.460-1.465$, содержащем по расчету 99.3% SiO_2 , и менее кислой — стекло с $N = 1.580$ и с расчетным содержанием 71% SiO_2 . Своеобразен характер возникновения сферолитовой структуры в таком ликвидировавшем шлаковом расплаве. В формировании сферолитов участвовали при этом обе жидкости: за счет более кислой из них развивались скелетные формы роста кристобалита, захватывавшие в межскелетные промежутки вторую некристаллизующуюся жидкость. Межсферолитовая масса состояла из эмульсии, имеющей также еще и флюидальную структуру. Образование сферолитов

катом, 3) или с мелилитом (окерманит — геленит). Хотя мервинит и не был установлен Фергусоном и Мервином при изучении ими системы $MgO - CaO - SiO_2$, указанные нами наблюдения над шлаками позволяют все же предполагать возможность существования поля первых выделений этого минерала по соседству с полями окерманита, двухкальциевого силиката и монтichelлита. Недавно опубликованные экспериментальные данные (Phemister, 1942 и Osborn, 1943) подтверждают такое предположение, причем Осборном установлены и границы поля первых выделений мервинита.

е) При изучении флюорит- и куспидинсодержащего электросварочного шлака и рассмотрении в связи с этим равновесных взаимоотношений в части системы $CaO - CaF_2 - SiO_2$ нами была высказана мысль о возможности существования в природе соединения $3CaO \cdot 2SiO_2$ в ассоциации с ларнитом, волластонитом и куспидином. Вскоре и действительно Тиллей установил природный $3CaO \cdot 2SiO_2$, назвав его ранкинитом, причем найден он в ассоциации с волластонитом, ларнитом и мелилитом.

12. Сравнение минералогического состава шлаков с таковыми изверженных горных пород показывает, что, как и последние, шлаки состоят в основном из силикатов, причем, как и в горных породах, весьма существенную роль играют в шлаках оливины и пироксены. От кислых и средних изверженных пород шлаки отличаются главным образом очень малой ролью в них полевых шпатов и отсутствием кварца. Аналогом полевых шпатов в шлаках служат минералы мелилитовой группы. По общему минералогическому составу, как и по своему химизму, шлаки в известной мере приближаются к основным и ультраосновным горным породам.

Составы ряда шлаковых минералов (оливинов, пироксенов, мелилитов, шпинелей) близки к составам соответствующих природных минералов. Вместе с тем в шлаках встречаются также и специфические шлаковые минералы, не имеющие пока что аналогов в природе, как-то, например, псевдоволластонит, алит, силикофосфаты и фосфаты томасовских шлаков, алюминаты кальция, ферриты и алюмоферриты кальция, и β - и γ -глинозем, окись хрома, $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$.

13. Микроструктуры шлаков, как и горных пород, зависят не только от химического состава (полнокристаллические ультраосновные шлаки и богатые стеклом кислые и ультракислые шлаки), но и, главным образом, от характера (скорости) охлаждения шлакового расплава (целиком стекловатые, быстро охлажденные кислые доменные шлаки и те же шлаки с полнокристаллической структурой при условии достаточно медленного их охлаждения).

14. В исследованных нами шлаках встречены следующие типы структур: порфирировая, микропегматитовая, гипидиоморфнозернистая, импликационная, витрофирировая с переходом в интерсертальную, флюидальная, сферолитовая и другие. Особенно характерны для шлаков импликационные структуры, при которых в скелетные образования одной фазы врастают скелетные же формы роста другой. Элементы этой структуры встречены нами даже в полнокристаллических шлаках, обладающих в общем гипидиоморфнозернистой структурой.

15. Для некоторых шлаковых минералов, особенно для мелилитов, а также шпинелей, реже для оливинов, характерно образование зональных кристаллов, причем обычно зональность носит нормальный характер, с концентрацией во внешних зонах более низкотемпературных составных частей минералов. Так, например, в ряду смешанных кристаллов окерманит-геленит (кривая плавкости с минимумом при 25% геленита) при гелениновой центральной зоне периферическая зо-

на обогащается окерманитовой молекулой, а окерманитовые кристаллы обогащаются в периферических частях геленитовой молекулой.

16. Нередки в шлаках явления коррозии жидким шлаком ранее выделившихся из него минералов, или, значительно чаще, экзогенных минералов; в результате эти минералы или только оплавляются, или же в них появляются ситовидные структуры, или, наконец, возникают на контакте корродированного минерала со шлаком реакционные каемки (псевдоволластонита около кварца, форстерита около периклаза, хромовых шпинелей вокруг хромита и т. д.).

17. Изучение шлаковых микроструктур и сопоставление их с микроструктурами, возникающими при равновесных и неравновесных условиях кристаллизации, позволило нам (Белянкин и Лапин) на примере главным образом высокоглиноземистых шлаков вывести следующие особенности кристаллизации последних, могущие служить для интерпретации некоторых микроструктур горных пород:

Особенности кристаллизации шлаков	Соответствующие им микроструктуры горных пород
<ol style="list-style-type: none"> 1. Одноприемная кристаллизация 2. Кристаллизация в два приема 3. Дифференциация основной массы шлака с выделением мономинерального остатка 4. Образование микропегматитовых структур не эвтектического состава 5. Явления неравновесия в относительно медленно кристаллизующихся расплавах 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Гранитовые 2. Порфиновые 3. Тешенитовые (анальцимовые остатки) 4. Пегматитовые (не обязательно эвтектоидные) 5. Габбровые (неравновесное кварцево-оливиновое габбро)

18. Неравновесия в химическом составе шлакового расплава, возникающие в связи с явлениями замедленной диффузии в расплаве некоторых элементов, обуславливают появление своеобразных такситовых текстур в некоторых шлаках. Таковы, например, такситовая текстура феррохромовых шлаков с обогащением нижних их горизонтов хромом и кристаллизацией в них большого количества богатой хромом шпинели, в то время как в верхних обедненных хромом горизонтах выделяется очень немного и относительно бедной хромом шпинели. Такова же такситовая структура доменного титанистого шлака, в центральных частях которого, содержащих 6.53% TiO_2 , кристаллизуются перовскит, мелилит и эвтектика из монтичеллита и нефелина, а в периферических частях, обогащенных титаном (13.24% на TiO_2), кроме перовскита и мелилита, кристаллизуются титансодержащие силикаты — так называемый «коричневый минерал» и титанавгит.

19. Впервые для шлаков установлено нами явление несмесимости силикатного шлакового расплава при выплавке ферромолибдена с образованием в нем сложной по структуре эмульсии из двух жидкостей: кислая — стекло с $N = 1.460-1.465$, содержащем по расчету 99.3% SiO_2 , и менее кислой — стекло с $N = 1.580$ и с расчетным содержанием 71% SiO_2 . Своеобразен характер возникновения сферолитовой структуры в таком ликвидовавшем шлаковом расплаве. В формировании сферолитов участвовали при этом обе жидкости: за счет более кислой из них развивались скелетные формы роста кристобалита, захватывавшие в межскелетные промежутки вторую некристаллизующуюся жидкость. Межсферолитовая масса состояла из эмульсии, имеющей также еще и флюидальную структуру. Образование сферолитов

товой структуры прошло здесь по иному пути, чем это имеет место в некоторых горных породах, в которых образование такой структуры трактуется как результат ликвации магмы с образованием эмульсии из двух жидкостей (например, сферолитовые породы Мугоджар и вариолиты Ялгубы Левинсон-Лессинга). Причиной такого своеобразия шлаковых сферолитов является большая вязкость почти чисто кремневатистой жидкости шлаковой эмульсии и большое поверхностное натяжение на границе двух жидкостей, препятствовавшие более полному их обособлению и обусловившие очень сложную структуру эмульсии. В результате сферолиты при своем росте питались, в отличие от приведенных выше природных образований, за счет обеих жидкостей; в связи с этим составы шлаковых сферолитов и межсферолитовой массы близки между собою.

20. Петрографическое исследование шлаков имеет большое практическое значение в деле оказания помощи промышленности, дорожному транспорту, сельскому хозяйству, а именно:

а) Металлургия: 1) выяснение фазового состава шлаков с целью помощи металлургам для наиболее правильного ведения ими процесса выплавки металла, а также для подбора наилучшего способа извлечения из шлаков ряда ценных их элементов (ванадий, титан, кобальт, молибден и т. д.), 2) применение экспрессного петрографического анализа шлаков для контроля над выплавкой металла.

б) Цементная промышленность: 1) экспрессный петрографический контроль качества цементных шлаков (высокоглиноземистого, алюмосиликатного и др.); 2) петрографическое изучение продуктов гидратации шлаковых цементов с целью более правильного подбора шихт и условий твердения подобных цементов.

в) Строительная промышленность и дорожный транспорт: 1) изучение фазового состава и микроструктур шлаков, используемых как наполнитель в бетоне или как балласт для железных и шоссейных дорог; 2) изучение состава, структур, скорости зарождения и роста кристаллов, кристаллизационной способности минералов, оптимальных температур и длительности кристаллизации шлакового расплава и вязкости последнего для выработки и усовершенствования технологии каменного литья и изготовления шлаковой ваты, пемзы и др.

г) Сельское хозяйство: в направлении изучения фазового состава томасовских и других шлаков, вводимых в почву для повышения урожайности.

21. В качестве некоторых из задач дальнейшего петрографического изучения шлаков нами выдвигаются: 1. По части химии шлаков: выработка методики определения низших степеней окисления ванадия и титана в мартеновских ванадистых передельных и доменных титанистых шлаках и хрома в хромосодержащих шлаках; выработка методики для определения Fe_2O_3 в присутствии серы; исследование вопроса о наличии в шлаках таких летучих компонентов, как вода, хлор, фтор, и установление форм их нахождения в шлаках. 2. По минералогии шлаков: изучение химизма и оптики сложных шлаковых пироксенов, мелилитов, шпинелей путем выделения их из шлаков, а также синтеза этих минералов; изучение форм нахождения в шлаках различных металлов (Ni, Co, Pb, Sn, Cu, Mo, W и т. д.). 3. Изучение вторичных шлаковых минералов — продуктов выветривания шлаков в отвалах. 4. Классификация шлаковых микроструктур. 5. Детальное изучение шлаковых микроструктур для уяснения процессов кристаллизации силикатных расплавов. 6. Выработка минералогической и химической классификации шлаков. 7. Составление справочных таблиц по определению шлаковых и других технических минералов. 8. Составление литературного обзора советских и иностранных работ по шлакам.

IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Шлаки являются искусственными (техническими) каменными продуктами, аналогами изверженных горных пород, причем по условиям образования (высокие температуры и низкое давление) они стоят ближе к эффузивным породам, а по своему химическому и минералогическому составу, в особенности, приближаются к основным и ультраосновным представителям горных пород.

Петрографическое изучение шлаков освещает ряд вопросов, имеющих общее петрографическое значение, как-то: а) оптические константы и химизм порообразующих минералов, б) процессы кристаллизации их и соответствующие микроструктуры пород, в) воздействие силикатного расплава на ранее выделившиеся кристаллы и на боковые породы (огнеупоры), г) явления ликвации и кристаллизационной дифференциации, образование шлиров и т. д.

Петрографическое исследование шлаков имеет, с другой стороны, помимо чисто научного, и большое практическое значение для понимания и контроля процесса выплавки металлов из руд, для более эффективной переработки передельных шлаков и для характеристики свойств шлаков, используемых в строительной промышленности, дорожном транспорте и сельском хозяйстве.

В связи с непрерывным ростом индустриализации Советского Союза все более и более увеличивается количество и разнообразие производственных шлаков, выбрасываемых нашей металлургией, и опытных шлаков, получаемых в исследовательских лабораториях. Параллельно с этим все большее значение будет приобретать практическое использование шлаков и в частности применение их в качестве дешевых местных строительных материалов.

Открываются в связи с этим далеко идущие перспективы для петрографии шлаков.

Вместе с тем последнее обстоятельство требует, чтобы вопросу петрографического изучения шлаков было уделено значительно большее внимание со стороны заинтересованных научно-исследовательских организаций, чем это имеет место в настоящее время.

ЛИТЕРАТУРА

- Баташев К. П. и Журин А. И. Об электрическом получении сплавов алюминия с кремнием. *Металлург*, 1933, № 2, 66—77.
- Белянкин Д. С. К постановке вопроса о химико-минералогическом исследовании силикатных систем современной техники. *Сб. материалов по химизации народного хозяйства СССР*, вып. 4, 1929, 104, 109.
- Белянкин Д. С. Доменные шлаки на Кольском полуострове и на Новой Земле. *Доклады АН СССР*, 1930, № 10, 245—250.
- Белянкин Д. С. 1. К петрографии технического камня. *Природа*, 1932, № 10, 907—916.
- Белянкин Д. С. 2. К вопросу о расслаивании силикатных расплавов. *Керамика и стекло*, 1932, 9, № 1, 12—14.
- Белянкин Д. С. 1. Петрография заводских технических продуктов и Академия Наук. *Вестн. Акад. Наук СССР*, 1933, № 12, 21—28.
- Белянкин Д. С. 2. Некоторые параллели из области микроструктур металлических сплавов и магматических горных пород. *Природа*, 1933, № 7, 57—59.
- Белянкин Д. С. 3. О сферолитах в техническом стекле и некоторых шаровых образованиях в магматических горных породах. *Тр. Петр. инст. АН СССР*, 1933, вып. 4, 5—20.
- Белянкин Д. С. О физико-химическом эксперименте в петрографии. *Тр. Совещ. по exper. мин. и петр.* 26—28 апреля 1934 г. М.—Л., изд. Акад. Наук СССР, 1935, 11—12.
- Белянкин Д. С. Некоторые параллели из области петрографии технического камня и петрографии естественных горных пород. *Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол.*, 1936, № 1, 67—105.
- Белянкин Д. С. Некоторые явления из области петрографии технических про-

- дуктов. Тр. 2-го Совещ. по экспер. мин. и петр. 7—10 мая 1936 г. М.—Л., изд. Акад. Наук СССР, 1937, 177—186.
- Белянкин Д. С. 1. Техническая петрография на службе промышленности. Вестн. Акад. Наук СССР, 1939, № 2—3, 137—139.
- Белянкин Д. С. 2. По поводу термина «Техническая петрография». Вестн. Акад. Наук СССР, 1939, № 8—9, 159—161.
- Белянкин Д. С. Петрография на фронте силикатного и металлургического производств. Тр. 3-го Совещ. по экспер. мин. и петр. 31 января—4 февраля 1939 г. М.—Л., изд. Акад. Наук СССР, 1940, 159—162.
- Белянкин Д. С. К истории и современному состоянию петрографии технических пород в Советском Союзе. Зап. Мин. общ. 1942, 71, № 3—4, 113—119.
- Белянкин Д. С. и Иванов Б. В. О системе монтичеллита и о положении в ней одного исследованного нами минерала. Изд. Ленингр. политехн. инст., отд. механ. ест. и мат., 1931, 33, 173—180.
- Белянкин Д. С. и Иванов Б. В. О некоторых результатах академической работы по технической петрографии в 1934—1935 гг. Изв. Акад. Наук СССР, отдел техн. наук, 1937, № 1, 152—165.
- Белянкин Д. С. и Корчемкин Л. Н. Об одном уральском мартеновском шлаке и о кристаллизации в нем минерала мервинита. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1938, вып. 12, 203—212.
- Белянкин Д. С. и Лапин В. В. Некоторые явления кристаллизации в нефелиновых стеклах. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1936, вып. 9, 3—21.
- Белянкин Д. С. и Лапин В. В. Новые данные по минералогии шлаков Зестафонского завода. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, вып. 58, сер. петр., 1941, № 19, 1—7.
- Белянкин Д. С. и Лапин В. В. Некоторые черты кристаллического строения высокоглиноземистых шлаков Урала. Доклады АН СССР, 1942, 36, № 1, 26—30.
- Белянкин Д. С. и Лапин В. В. Ванадийсодержащие передельные шлаки Урала—новая техническая порода. Зап. Мин. общ., 1943, 72, № 2, 149—159.
- Белянкин Д. С., Лапин В. В. и Шумило И. М. Новые данные по оптике и химии корундов. Доклады АН СССР, 1941, 30, № 8, 733—736.
- Белянкин Д. С. и Торопов Н. А. Минералогическое исследование свинцового цинксодержащего шлака с Риддерского завода. Металлург, 1933, № 6, 52—56.
- Белянкин Д. С. и Торопов Н. А. Микроструктура некоторых известняково-алюминатных расплавов. Metallurg, 1935, № 10, 73—78.
- Белянкин Д. С. и Шумило И. М. О минералогическом составе одного марганцового шлака. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1938, вып. 12, 241—246.
- Блюмен Л. М. Химическая и петрографическая характеристика доменных шлаков. Цемент, 1933, № 2—3, 24—28.
- Блюмен Л. М. Петрография доменных шлаков. Тезисы докладов на 2-й конференции по применению доменных шлаков в строительстве. Сб. статей УкрНИТО строителей. Харьков, 1939, 80—82.
- Брицке Э. В., Тагиров К. Х. и Шманенков И. В. Доменная плавка титано-магнетитов с применением в шихте нефелиновых шенитов. Изв. Акад. Наук СССР, отд. техн. наук, 1941, № 1, 13—20, № 2, 9—39.
- Веселовский В. О. Графит из шлака литейного чугуна. Мин. сырье, 1934, № 4, 22—25.
- Влодавец В. И. Химический облик изверженных пород Камчатки. Бюлл. Вулкан. ст. АН СССР на Камчатке, 1939, № 5, 17—42.
- Волосков А. Опыт плавления бисиликатов с сульфидами и галоидными соединениями. Изв. Спб. политехн. инст., 1911, 15, 421—442.
- Вольфсон С. Л. и Лапин В. В. О составе «выполняющего вещества» в структуре портланд-цементного клинкера. Тр. Инст. геол. наук СССР, сер. петр. № 8, 1940, вып. 25, 61—66.
- Гинзберг А. С. О некоторых опытах плавления известково-магнезиальных силикатов и сульфатов. Изв. Спб. политехн. инст., 1906, 6, 500.
- Гинзберг А. С. Об изоморфизме бисиликатов кальция и марганца. Изв. Спб. политехн. инст., 1908, 9, 15—34.
- Гинзберг А. С. О современном состоянии петрографической проблемы в СССР. Тр. 3-го Совещ. по экспер. мин. и петр. 1939 г. М.—Л., изд. АН СССР, 1940, 237—239.
- Гинзберг А. С., Селиванов Б. П. и Никольский С. И. 1. Система $MnO \cdot SiO_2 - FeS$. Сообщ. Инст. металлов, 1931, № 8, 25—29.
- Гинзберг А. С., Селиванов Б. П. и Никольский С. И. 2. Система $2FeO \cdot SiO_2 - FeS$. Сообщ. Инст. металлов, 1931, № 3—4, 74—78.
- Гинзберг А. С., Селиванов Б. П., Никольский С. И. и Ворович М. М. Система $2MnO \cdot SiO_2 - FeS$. Сообщ. Инст. металлов, 1933, № 14, 111—114.
- Гинзберг А. С. К вопросу о взаимоотношениях между силикатами и сульфидами. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1933, вып. 4, 21—44.
- Григорьев Д. П. 1. Несмешивающиеся силикатные расплавы, близкие по со-

- ставу к естественным горным породам. Зап. Мин. общ., 1935, 64, № 1, 250—258; Zbl. Min. Geol. A, 1935, 242—251.
- Григорьев Д. П. 2. Изучение магнезиально-железистых слюд. Зап. Мин. общ., 1935, 64, № 1, 21—76.
- Григорьев Д. П. 1. Окрашивание некоторых искусственных силикатов хромовой никеля. Зап. Мин. общ., 1938, 67, № 1, 63—66.
- Григорьев Д. П. 2. О взаимоотношениях полевошпатово-пироксенового и сульфидного расплава. Зап. Мин. общ., 2-я сер., 1938, 67, № 1, 7—17.
- Григорьев Д. П. 1. О кристаллизации роговой обманки в титанистых шлаках; поправка. Зап. Ленингр. горн. инст., 1939, 12, вып. 2, 53—57.
- Григорьев Д. П. 2. Искусственное получение амфиболов. Экспериментальное исследование. Зап. Мин. общ., 1939, 68, № 2, 171—181.
- Григорьев Д. П. и Искюль Е. В. Дифференциация некоторых силикатных расплава как результат образования двух несмешивающихся жидкостей. Изв. Акад. Наук СССР, отд. мат. и ест. наук, 1937, № 1, 77—106.
- Дилакторский Н. Л. О синтезе некоторых минералов из группы шпинелей. Зап. Мин. общ., 1939, 68, № 1, 18—26.
- Дилакторский Н. Л. О растворимости закиси никеля в силикатах и алюмосиликатах. Тр. 3-го Совещ. по экспер. мин. и петр. 1939 г. М.—Л., изд. АН СССР, 1940, 79—82.
- Дилакторский Н. Л. и Каденский А. А. Синтез и исследование шпинелей ряда $MgCr_2O_4—MgFe_2O_4$. Тр. 3-го Совещ. по экспер. мин. и петр. 1939 г., М.—Л., изд. АН СССР, 1940, 217—221.
- Дэли Р. О. Изверженные породы и глубины земли. Перевод с англ. 1936, 404.
- Жемчужный С. Ф. и Лебедев П. И. Обзор работ по термическому и микроскопическому анализу силикатов и солей, произведенных в лаборатории минералогии и общей химии СПб. политехнического института с 1906 по 1912 г. Изв. СПб. Политехн. инст., 1912, 18, 225.
- Жилин А. И. Применение доменных шлаков в строительстве. Сб. статей УкрНИТО строителей. Харьков, 1936, 179—223.
- Жилин А. И. Шлаков литье. Тр. 3-го Совещ. по экспер. мин. и петр. 1939 г. М.—Л., изд. АН СССР, 1940, 249—256.
- Жилин А. И. и Подногин А. К. Изучение кристаллизации доменных шлаков, содержащих MnO . Тр. 2-го Совещ. по экспер. мин. и петр. 1936, изд. АН СССР, 1937, 231—243.
- Заварицкий А. Н. Геологический очерк месторождения медных руд на Урале, ч. 1. Колчеданные месторождения на Урале. Тр. Геол. ком., нов. сер., 1927, вып. 173.
- Иньшаков Н. Халиловские мартеновские шлаки. Минералогический состав хромистых шлаков. Сталь, 1935, № 5.
- Козеровский К. Опыты над воспроизведением породообразующих минералов и исследование некоторых шлаков. Варшавск. унив. изв. 1888, № 1, 1—9.
- Константинов Н. С. О температурах плавления силикатов, входящих в состав металлургических шлаков. Журн. Рус. металлург. общ., 1913, 84—100.
- Константинов Н. С. и Селиванов Б. П. Об искусственном получении и плавкости некоторых железисто-известковых силикатов. Изв. СПб. политехн. инст., 1912, 17, 427—446.
- Курнаков Н. С., Корнилов Н. И. и Бокий Г. Б. О «рубчиновых» шлаках алюмотермического производства металлического хрома. Доклады АН СССР, 1938, 18, № 8, 583—584.
- Лапин В. В. К петрографии феррохромовых и ферровольфрамовых шлаков. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1937, вып. 11, 127—143.
- Лапин В. В. 1. К петрографии богатых марганцем (тефронтовых) шлаков. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1938, вып. 13, 225—239.
- Лапин В. В. 2. Ликвация силикатного расплава в металлургическом шлаке. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1938, вып. 13, 247—274.
- Лапин В. В. 3. О роли магнезии и взаимоотношении ее с закисью железа в основном мартеновском шлаке. Металлург, 1938, № 11, 68—71.
- Лапин В. В. 1. К минералогии томасовских шлаков. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. петр., № 6, 1939, вып. 20, 35—50.
- Лапин В. В. 2. Петрографическое исследование основных мартеновских шлаков по ходу плавки металлов. Тр. Инст. геол. наук, сер. петр., № 6, 1939, вып. 20, 1—34.
- Лапин В. В. 3. К петрографии продуктов гидратации цементов. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1939, вып. 12, 5—18.
- Лапин В. В. 1. К минералогии основных мартеновских шлаков рудного процесса. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. петр., № 11, 1940, вып. 36, 57—68.
- Лапин В. В. 2. Некоторые итоги и направление работы отдела технической петрографии ИГН АН СССР в области изучения шлаков. Тр. 3-го Совещ. по экспер. мин. и петр. 1939 г. М.—Л., изд. АН СССР, 1940, 163—171.
- Лапин В. В. 1. Куспидин и вильомит в сварочном шлаке. Доклады АН СССР, 1941, 31, № 7, 695—697.
- Лапин В. В. совместно с Белянкиным Д. С. 2. Новые данные по минерало-

- гии шлаков Зестафонского завода. Тр. Инст. геол. наук, 1941, вып. 58, сер. петр., № 19, 1—7.
- Лапин В. В. 3. О шлаках Карсакапайского медеплавильного завода. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1941, вып. 58, сер. петр. № 19, 8—17.
- Лапин В. В. 4. О составе минералов мелилитовой группы и об одном Ni- и Co-содержащем окерманите из шлака. Сб. реферативных работ Инст. геол. наук АН СССР за 1940 г., изд. АН СССР, отд. геол. геогр. наук, 58; Сб. Вопросы физико-химической петрографии.
- Лапин В. В. 5. Фазовый состав различных типов электросварочных шлаков. Изв. Акад. Наук., отд. техн. наук, 1941, № 6, 43—48.
- Лапин В. В. 6. О составе фаялитового силиката в шлаке медного штейна. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1941, вып. 40, сер. петр., № 13, 5—13.
- Лапин В. В. О минералогическом составе шлаков от выплавки металлического никеля. Зап. Мин. общ., 1942, 61, № 1—2, 57—67.
- Лапин В. В. совместно с Белянкиным Д. С. 2. Некоторые черты кристаллического строения высокоглиноземистых шлаков Урала. Доклады АН СССР, 1942, 35, № 1, 25—30.
- Лапин В. В. совместно с Белянкиным Д. С. Ванадийсодержащие шлаки Урала—новая техническая порода. Зап. Мин. общ., 1943, 72, № 1, 149—159.
- Лапин В. В. и Умрихин П. В. Контроль основного мартековского процессов методов петрографического анализа шлаков. Металлург, 1938, № 11, 72—79.
- Лапин В. В. и Вольфсон С. Л. К вопросу о составе «выполняющего вещества» в структуре портландского цементного клинкера. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1940, вып. 25, сер. петр., № 8, 61—66.
- Лебедев П. И. Опыт плавления некоторых бисиликатов. Изв. СПб. политехн. инст., 1910, 13, 625.
- Лебедев П. И. Экспериментальное исследование некоторых двойных систем силикатов. Изв. СПб. политехн. инст., 1911, 15, 691—720.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Сферолитовые породы Мугоджар. Тр. СПб. общ. ест., отд. геол. и мин., 1905, 33, вып. 5, 131—170.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. Петрография, 2-е изд. Научн.-техн. изд. 1931.
- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. О своеобразном типе дифференциации в варнолите Ялгубы (пример ликвации магмы на две несмешивающиеся жидкости). Тр. Петр. инст. АН СССР, 1935, вып. 5, 21—27.
- Лихарева М. И. Томасшлаки, их свойства и применение. Мин. сырье, 1930, № 10.
- Лодочников В. Н. К петрологии Воронежской кристаллической глыбы Русской платформы. Мат. общ. и прикл. геол., 1927, вып. 69.
- Малахов А. Е. Минералогическое изучение доменных шлаков титано-магнетитовой плавки. Сов. металлург., 1934, № 11—12, 471.
- Малахов А. Е. Минералого-петрографическое исследование титанистых доменных шлаков. Сов. металлург., 1935, № 8, 12—20.
- Малахов А. Е. Петрографический состав шлаков, полученных при доменной плавке бокситовых руд. Сов. металлург., 1937, № 9, 28—34.
- Мемнонова Т. В. Определение качества металла по шлаковым пробам. Сб. науч. техн. статей КМЗ, № 4, 1939, 73—78.
- Москвин А. З. Тейфрит из древних шлаков. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1933, вып. 4, 45—51.
- Морозевич. Опыт над образованием минералов в магме. Варшава, 1897; Tsch. Min. Pet. Mitt. 1899, 18. Experimentelle Untersuchungen über die Bildung der Minerale im Magma.
- Селиванов Б. П. Об искусственном получении, плавкости и некоторых с металлургической точки зрения интересных свойствах шлаков системы: $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Журн. Рув. металлург. общ., 1915, 328—360.
- Селиванов В. П. Система $\text{FeO} - \text{SiO}_2$. Металлург, 1928, № 1—2, 190—198.
- Смирнов Б. И. и Мишин В. Д. Исследование конвертарных шлаков никелевого производства. Цвет. металлург, 1941, № 5, 24—25.
- Смоленский О. Опыт плавления бисиликатов с титанатами. Изв. СПб. политехн. инст., 1911, 15, 245—261.
- Смоляницкий Я. А. Основы учения о шлаках, к теории металлургических процессов. Киев. Гос. науч. техн. изд. Украины, 1936, 210 стр.
- Соболев М. Н. Получение ванадия из Керченских железных руд. Гл. ред. лит. цвет. мет., 1935.
- Соболев М. Н. Извлечение ванадия и титана из уральских титаномагнетитов. М.—Л. ОНТИ НКТП СССР, 1936.
- Соколов Н. Рассуждения о перидоте, как продукте металлургических операций 1857.
- Соколов Г. А. Просвечиваемость, цвет и химический состав хромшпинелидов. Сб. Хромиты СССР, т. 2. 1940, 341—353.
- Сыромятников Ф. В. Минералогическое изучение титанистых шлаков. Мин. сырье, 1934, № 7, 20—26.
- Сыромятников Ф. В. Некоторые результаты минералогического изучения титановых шлаков. Тр. Всесоюз. науч. иссл. инст. мин. сырья, 1935, вып. 68.

- Торопов Н. А. О фаялитовом шлаке Карабашского медеплавильного завода. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1933, вып. 4, 53—59.
- Торопов Н. А. Петрографические исследования некоторых феррохромовых шлаков и плавленного магнезита. Тр. Петр. инст. АН СССР, 1934, вып. 6, 435—442.
- Торопов Н. А. Петрографический анализ в алюминиевой и магниевой промышленности. Легкие металлы, 1935, № 3.
- Торопов Н. А. К проблеме конституции клинкера порландцемента. Геол. гр. и Петр. Инст. АН СССР, 1937, 261—270.
- Торопов Н. А. и Коновалов П. Ф. Твердые растворы ортосиликатов кальция и бария. Доклады АН СССР, 1938, 20, № 9, 663—664.
- Торопов Н. А. и Коновалов П. Ф. Твердые растворы ортосиликатов кальция и стронция. Доклады АН СССР, 1943, 40, № 4, 178—180.
- Умрихин П. В. и Лапин В. В. Контроль основного мартеновского процесса методом петрографического анализа шлаков. Металлург, 1938, № 11, 72—79.
- Усов М. А. О метасиликатах марганца и железа. Изв. СПб. Политехн. инст., 1933, 19, 405—456.
- Цветков А. И. Зависимость оптических свойств от состава в серии твердых растворов $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$. Зап. Мин. общ., 1943, 62, № 1, 38—42.
- Цветков А. И. Синтез глиноземных пироксенов и зависимость их оптики от состава, Зап. Мин. общ. 1945, 74, № 3.
- Цветков А. И. и Бельштерли М. К. Опыт кристаллизации кислого доменного шлака. Сб. рефератов работ Инст. геол. наук АН СССР, 1940 г., изд. АН СССР, отд. геол. и геогр. наук, 1941.
- Цветков А. И. и Борисевич И. И. Экспериментальное исследование системы CaSiO_3 — CaS . Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1940, вып. 53, 213—215.
- Akerman. Über die zur Schmelzung der verschiedenen Hochofenschlacken nötigen Wärmungen.—Stahl und Eisen, 1886, H. 6, 387—396.
- Andersen O. System $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ — SiO_2 . Amer. Journ. Sci., 1915, 4, N 39, 407—434.
- Andersen O. a. Lee H. Properties of Tricalcium Silicate from Basic Open Hearth Steel Slags. Journ. Washington Acad. Sci., 1933, 23, No. 7, 338—351.
- Andrew J. H. a. Maddocks W. R. The Equilibrium of Certain Nonmetallic Systems. Journ. Iron Steel Inst., 1932, 125, 351—360.
- Angel F. Über eine besonders schön kristallisierte alpenländische Hochofenschlacke (Melilith—Schefferit—Olivin). Zs. Krist., 1928, 68, H. 2/3, 157—176.
- Bainbridge. The Effect of Fluorspar Additions on the Phosphates in Basic Slags. Iron Steel Inst. Carregie shlar shol mems., 1920, 10, 1—40.
- Barret R. L. a. McCaughey W. J. The System CaO — SiO_2 — P_2O_5 . Amer. Min., 1942, 27, No. 10, 680—680.
- Beljankin D., Feodotjew K. u. Nikogosjan Ch. Experimentaluntersuchung der magnesium-eisenhaltigen Monticellite. N. Jb, Min., Geol., Paläont., Abt. A. 1934, BB. 68, 337—48.
- Beljankin D. a. Ivanov B. The System of Monticellite. Amer. Journ. Sci., 1931, 22, No. 127, 72—80.
- Beljankin D. u. Tоропов N. Zur Mineralogie der Ridderschen zinkhaltigen Bleischlacke. Zbl. Min. Geol., Paläont. Abt. A, 1932, No. 4, 121—23.
- Bergt. Die mineralische zusammensetzung einiger vorund frühgeschichtlicher Eisenschlacken. Sbz. Ber. Abh. nat. wiss. Ges., 1929, 25—28.
- Berman H. Composition of Melilite Group. Amer. Min., 1929, 14, No. 11, 389—407.
- Bischof W. Aufbau der Schlacken beim basischen Simens—Martin—Verfahren. Arch. Eisenhüttenwesen, 1940, 8, 1—8.
- Bodlender G. Die Zusammensetzung des Meliliths. N. Jb., 1892, 1, 53; 1893, 1, 15.
- Bowen N. L. Das ternäre System Diopsid—Anorthit—Albit. Zs. anorg. Chem., 1916, 94, n. 1, 23—50.
- Bowen N. L. Concerning «Evidence of Liquid Immiscibility in a Silicate Magma Agate Point, Ontario». Journ. Geol., 1926, 34, No. 1, 71—73.
- Bowen N. L. 1. Crystals of Iron—rich Pyroxene from a Slag. Journ. Washington Acad. St., 1933, 23, No. 2, 83—87.
- Bowen N. L. 2. Vogtite, Isomorphous with Wollastonite. Journ. Washington Acad. Sci., 1933, 23, No. 2, 87—94.
- Bowen N. L. «Ferrosilite» as a Natural Mineral. Amer. Journ. Sci., 1935, 30, No. 180, 481—94.
- Bowen N. L. a. Greig. The System Al_2O_3 — SiO_2 . Journ. Amer. Ceram. Soc., 1924, 7, 238—58.
- Bowen N. L. a. Schairer J. F. The System FeO — SiO_2 . Amer. Journ. Sci., 1932, 24, 177—213.
- Bowen N. L. a. Schairer J. F. The System MgO — FeO — SiO_2 . Amer. Journ. Sci. 1935, 29, No. 170, 151—217.
- Bowen N. L., Schairer J. F. a. Posnjak K. E. 1. The System Ca_2SiO_4 — Fe_2SiO_4 . Amer. Journ. Sci., 1933, 25, No. 5, 273—97.

- Bowen N. L. Schairer J. F. a. Posnjak K. E. 2. Ternary System $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$. Amer. Journ. Sci., 1933, 26, № 153, 193—284.
- Bowen N. L., Schairer J. F. a. Williams H. W. The System $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Amer. Journ. Sci., 1930, 20, No. 45, 405—55.
- Brauns R. Die Brechungsexponent des syntetischen hellblauen Spinells. Zbl. Min. Geol. Paläont., 1927, Abt. A, 265.
- Bredig M. A. Phase relations in the system Calcium orthosilicate — ortophosphate Amer. Min. 1943, 28, № 11 u 12, 594—601.
- Brown R. P. Quality Control of Basic Electric Steel. Metal Progress, 1935, 28, No. 4, 89.
- Bücking u. Linck. Über die Zusammensetzung der Thomasschlacke, Stahl u. Eisen, 1887, No. 4, 245—49.
- Buddington A. F. On Some Natural and Synthetic Mellilites. Amer. Journ. Sci., 1922, 3, No. 13, 35—87.
- Bunting F. N. Phase equilibria in the system $\text{SiO}_2-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 1932, 8, No. 2, 279—87.
- Bürdick Milton D. Studies on the System Lime-Ferric Oxide — Silica. Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 1940, 25, No. 4, 475—88.
- Busz K. u. Rüsberg F. W. Mineralogisch-chemische Untersuchungen von Oltvin — und Melilithkristallen in Hochofenscheacken. Zbl. Min., 1913, 625—34.
- Büsem W. u. Eitel W. Die Struktur des Pentacalciumtrialuminats. Zs. Krist., 1936, 95, 175—88.
- Carlson E. T. The system $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Bur. Standards Rea. 1932, 9, No. 6, 825—854.
- Carnot A. et Richard A. Über ein Silikophosphat von Calcium. C. R. Bull. Soc. Min. Fr., 1883, 97, 320. Peф. Zs. Krist., 1885, 10, 640.
- Carstens C. W. Über das Auftreten des Titans in den titanhaltigen Schlacken (mit besonderer Berücksichtigung des Titanmonoxyds). Zs. Krist., 1928, 67, H. 2, 260—78.
- Carstens C. W. Zur Frage des Titanminerals in den ultrabasischen titanhaltigen Schlacken. Zs. Krist., 1931, 77, H. 5, 504—5.
- Carstens C. W. Tridimit als Schlackenmineral. Zbl. Min., Geol., Paläont., Abt. A., 1933, No 10, 321—22.
- Carstens C. W. u. Kristoffersen Kr. Schlackenstudien mit besonderer Berücksichtigung der manganhaltigen Schlacken. N. Jb. Min., Geol., Paläont., 1931, Abt. A, B. — B. 62, H. 2, 163—96.
- Colclough T. The Constitution of Blast-Furnace Slags in Relation to the Manufacture of Pig Iron. Iron and Coal Tr. Review, 1936, No. 3579, 563—65; No. 3580, 900. Journ. Iron a. Steel Inst., 1936, 134, No. 11, 547—87. Peф. Нов. инстр. металлург. 1937, No. 5, 39—48.
- Denvorst. Zusatz von Flusspat im Kupolofen. Bull. Ass. Techn. Fonderie, 1932, 6, 48—49; Peф. Chem. Zbl., 1932, 2, 1501.
- Dieckmann Th. u. Houdremont Ed. Über einige Verbindungen im System $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ und ihre Beziehungen zur Thomasschlacke. Stahl u. Eisen, 1922, No 42, 1469—70.
- Dunn J. A. a. Dey A. K. Vanadium-bearing titaniferous iron ores in Singhbhum and Mayurbhanj, India. Trans. Min. Geol. Inst. India, 1937, 31, 117—94.
- Dyckerhoff V. Zement, 1924, 13, 681—83; 1925, 14, 3—6, 21—24, 60—62, 102—104, 120—122, 140, 174—177, 200—204.
- Eitel W. Das System $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Zs. angew. Min., 1938, 1, H. 3, 269—84.
- Faber W. Die Mineralien der Bleischlacken. Anwendung gesteinskundlicher Untersuchungsmethoden auf Schlacken. Chem. der Erde, 1935, 10 H. 1, 67—115.
- Ferguson J. B. Notes of the Basic Open — Hearth Process. Journ. West Scotl. Iron a. Steel Inst., 1934, 42, P. 2, 934—35.
- Ferguson J. B. a. Buddington A. F. The Binary System Äkermanite-Gehlenite. Amer. Journ. Sci., 1920, 50, No. 296, 131—40.
- Ferguson J. B. a. Mervin H. E. The Ternary System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. Amer. Journ. Sci., 1919, 48, No. 284, 81—123.
- Ford W. E. a. Bradley W. M. Pyroxmangite, a New Member of the Pyroxene Group, and its Alteration Product, Sekmantite. Amer. Journ. Sci., 1913, 36.
- Fouqué et Michel Lévy. Synthèse des minéraux et des roches. Paris, 1882.
- Galopin R. Contribution à l'étude des scories de hauts fournaux. Schweiz. min. petrogr. Mitt., 1930, 10, H. 2, 209—27.
- Glaser O. Thermische und mikroskopische Untersuchungen an den für die Kupolofenschlacke bedeutsamen Systemen: $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{MnS}-\text{MnSiO}_3$ und $\text{CaS}-\text{CaSiO}_3$. Zbl. Min., Abt. A., 1926, No. 3, 71—96.
- Glaser O. Neuere Untersuchungsverfahren zur Erkennung des Schlackenaufbaues, 1928/29, 2, Gr. A, No. 31, 73—79; Peф. Stahl u. Eisen, 1928, 27 September, 1373.
- Gossner B. Die chemische Zusammensetzung in der Gehlenit — Melilithgruppe. Chem. Erde, 1925, 2. H. 1, 103—113.

- Greer W. L. C. Mix-crystals of Ca_2SiO_4 and Mn_2SiO_4 . *Amer. Min.*, 1932, **17**, No. 4, 135—42.
- Greig I. W. 1. Liquid Immiscibility in the System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Amer. Journ. Sci.*, 1927, **14**, No. 84, 473—84.
- Greig I. W. 2. Immiscibility in Silicate Melts. *Amer. Journ. Sci.*, 1927, **13**, No. 73, 1—44; No. 74, 133—54.
- Greig I. W. On the Evidence which has been presented for Liquid Silicate Immiscibility in the Laboratory and in the Rocks of Agate Point Ontario. *Amer. Journ. Sci.*, 1928, **15**, No. 89, 375—402.
- Grieve J. a. White J. The System $\text{FeO} - \text{TiO}$. *Journ. R. Techn. Coll., Glasgow*, 1939, **4**, P. 3, 441—48.
- Grieve J. a. White J. Systems $\text{MnO} - \text{TiO}_2$ and $\text{MnO} - \text{FeO} - \text{TiO}_2$. *Journ. R. Techn. Coll., Glasgow*, 1949, **4**, 660—70.
- Groddeck A. u. Brockmann. Über Krystalle aus Blasenräumen der Thomasschlacke. *Stahl u. Eisen*, 1884, No. 3, 141—42.
- Grü R. u. Manecke H. Das Vergiessen und Tempern von Silikatschmelzen unter, esonderer Berücksichtigung der Müllschlacke, *Zs. angew. Chem.*, 1931, No. 52, 9b85—90.
- Grigoriev D. P. Künstliche Darstellung des Magnesiumglimmers. *Zbl. Min., Abt. A*, 1934, No. 8.
- Hallimond A. F. The Crystallography of Vogtite, an Anorthic Metasilicate of Iron. Calcium, Manganese and Magnesium, from Acid Steel — furnace Slags. *Min. Mag.*, 1919, **18**, 368—72.
- Hallimond A. F. On Monticellite Crystals from a Steel Works Mixer Slag. *Min. Mag.*, 1921, **19**, 193—95.
- Hansen a. Boque. Studies on the System Calcium Oxide — Ferric Oxide — Silica. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 1251.
- Hausmann J. F. Bemerkung über die Benutzung metallurgischer Erfahrungen bei geologischen Forschungen. *Göttingen Gelehr. Anz.* 1816, 489.
- Hausmann J. F. Specimen Crystallographiae Metallurgical. Göttingen, 1817.
- Hausmann J. F. Beiträge zur Kenntnis der Eisenhochofenschlacken. Mit einem geologischen Anhang. *Stud. Götting. Ver. Bergmänn. Freundz.*, 1854, **6**, 323—424.
- Hay R. a. White James. Basic Slag System. *Journ. West. Scot. Iron a. Steel Inst.*, 1941, **48**, No. 6, 78—81.
- Heberdey Ph. Gehlenit — und Wollastonit — Krystalle in Schlacken von Příbram. *Zs. Krist.*, 1889, **26**, H. 1, 19—27.
- Hess H. H. Pyroxenes of Common Mafic Magmas, P. 2, *Amer. Min.*, 1941, **26**, No. 10, 573—94.
- Hilgenstock G. Eine neue Verbindung von P_2O_5 und CaO . *Stahl u. Eisen*, 1883, No. 9, 498.
- Hilgenstock G. Über die Zusammensetzung der Thomasschlacke und ihre Begründung. *Stahl u. Eisen*, 1886, No. 8, 525—52; No. 11, 719—21.
- Hilgenstock G. Das vierbasische Kalkphosphat und die Basicitätsstufe des Silicats in der Thomasschlacke. *Stahl u. Eisen*, 1887, No. 8, 557—60.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie, B. 2, 1897, 1105, 1112.
- Hlawatsch C. Bestimmung der Doppelbrechung für verschiedene Farben an einigen Mineralien. II. Ackermanit — Melilith — Gehlenith. *Min. petr. Mitt.*, 1904, **23**, H. 5, 415—50.
- Hlawatsch C. Eine trikline rhodonitähnliche Schlacke. *Zs. Krist.*, 1906, **42**, 590—93.
- Hoernes D. Über den Mineralbestand der sauren Hochofenschlacken. *Zbl. Min., Geol. Paläont.*, 1939, **Abt. A**, No. 9, 257—71.
- Hofmann-Degen K. Über die Schlacke der Clausthaler Silberhütte, eine Eisenfrischschlacke aus Böhmen und eine neue Silikatfamilie vom Typus $\text{R}_3\text{Si}_2\text{O}_7$. *Sitz. Ber. Heidelberg. Akad. Wiss. Math. Nat. wiss., Abt. A*, 1919, **14**, 102.
- Hofmann-Degen K. *Ann. Inst. Const.*, 1926, **5**, 1323.
- Iwasé Keizô a. M. Fukushima. The Equilibrium Diagram $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 1 Ser., 1936, 456. *Ceram. Abs.* 1937, **16** (5), 162.
- Iwasé Keizô a. M. Fukushima. The Equilibrium Diagram $\text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 1 Ser., 1936, 455.
- Iwasé Keizô a. Nisioka Usaburô. The Equilibrium Diagram of the System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MnO} - \text{TiO}_2$. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1 Ser., 1936, **25**, No. 3, 504—509.
- Iwasé Keizô a. Nisioka Usaburô. The Equilibrium Diagrams of the Three Binary Systems: (1) $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$; (2) $\text{CaO} - \text{MgO} - 2\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{TiO}_2$ and (3) $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* 1 Ser., 1938, **26**, No. 4, 592.
- Kallenberg S. Untersuchungen über die binären Systeme $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{Mn}_2\text{SiO}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ und $\text{MnSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$. *Zs. anorg. Chem.*, 1914, **88**, H. 3, 355—63.
- Karandeeff B. Über die binären Systeme des Calciummetasilikats mit Calciumfluorid und Calciumchlorid. *Zs. anorg. Chem.*, 1910, **63**, 188—97.
- Koch. Beiträge zur Kenntnis kristallinischer Hüttenprodukte. Göttingen, 1822.
- Koch L. Über das System Wollastonit — Anorthit — Pyroxen. (Ein Beitrag zur Ken-

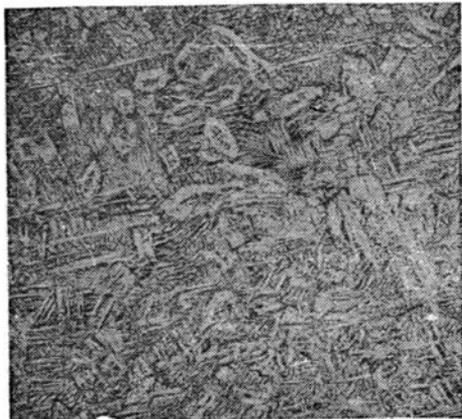
- nfnis der Schlacken). N. Jb. Min. Abt. A, 1930, B. B. 61, 277—320.
- Koch L. 1. Konstitution und Kristallisationsverlauf der basischen Eisenhochofenschlacken und ihre Beziehungen zu silikatischen Mehrstoffsystemen. N. Jb. Min., Geol. Paläont. Abt. A, 1933, B. — B. 67, 401—27.
- Koch L. 2. Zur vergleichender Betrachtung magmatischer und unmagmatischer Silikatsysteme. Zbl. Min., Geol., Paläont. Abt. A, 1933, 219—24.
- Koch L. 3. Chemische und mineralogische Verwandtschaftsbeziehungen von Schlacken und magmatischen Gesteinsbildungen. Fortschr. Min., Krist., Petr., 1933, 18, T. 1, 24—26.
- Koch L. Schlackenforschung als Grundlage der Erforschung petrologischer Probleme. Fortschr. Min., Krist. Petr., 1936, 20, T. 2, 196—238.
- Körber F. u. Oelsen W. Die Schlackenkunde als Grundlage der Metallurgie der Eisenerzeugung. Stahl u. Eisen, 1940, H. 42, 81 u. s. w.
- Körber F. u. Trömel G. Forschungen über den Aufbau der Phosphatschlacken und ihre Bedeutung für die Thomasmellerzeugungen. Arch. Eisenhüttenwesen, 1933, H. 1, 7—20.
- Krenner J. Manganspinelle in der Hochofenschlacke von Menihaza. Zs. Krist., 1907, 473—75.
- Kroll V. A. Phosphate der Thomasschlacke (voläufige Mitteilung) Stahl u. Eisen, 1908. No. 19, 675—76.
- Kroll V. A. Researches of the Nature of the Phosphates contained in Basic Slag derived from the Thomas — Gilchrist Dephosphoration Process. Journ. Iron Steel Inst., 1911, 84, No. 11, 126—87.
- Lagorio A. Über die Natur der Glasbasis, sowie der Kristallisationsvorgänge im eruptiven Magma. Min. Petr. Mitt., 1887, 8, H. 6, 421—536.
- Larsen E. S. a. Fashag W. F. Merwinite, a new calcium magnesium orthosilikate from Crestmore, Calif. Amer. Min., 1921, 6, 143—148.
- Lea F. M. a. Parcker T. W. The Quaternary System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ in Relation to Cement—Technology. Dep. Sci. Ind. Res. Building Res. Tech. Paper, 1935, No. 16.
- Linck G. Mischung oder Entmischung silikatischer Gesteinsmagmen. Chem. Erde, 1935, 10, H. 1, 126—28.
- Loczka I. Chemische Analyse eines in der Hochofenschlacke von Menihaza gebildeten Manganspinelle. Zs. Krist. 1907, 43, 571—74.
- Loewinson-Lessing F. Einige Betrachtungen über magmatische und unmagmatische Silikatsysteme. Mit. petr. Mitt., 1932, 43, 45—62.
- MacCaffery a. Oesterle. Constitution of Iron Blast Furnace Slag. Year-Book-Amer. Iron a. Steel Inst., 1924, 285—307; Ref. Stahle u. Eisen, 1925, 45, 592—94.
- MacCaffery, Oesterle a. Schapiro. Composition of Blast Furnace Slags. Amer. Inst. Ming. Met. Eng. Techn. Publ., 1927, No. 19.
- Machatschki F. Die Summenformel der Melilithe. Zbl. Min., Abt. A, 1930, No. 7, 278—84.
- McLellan R. D. Petrographic Study of Lead and Copper Furnace Slags. Trans. A. I. M. M. E., 1930, 244—64.
- Mathewson C. H., Spire, E. a. Samans C. H. Division of the Iron-Vanadium-Oxygen System into Some of its constituent binary and ternary Systems. Trans. Amer. Soc. Steel Treating, 1932, 20, No. 4, 357—84.
- Meyer u. Gorissen. Die Entschwellung von Stahlbädern durch Flusspat. Arch. Eisenhüttenw., 1934/35, 7, 665—72.
- Mitscherlich. Über die künstliche Darstellung der Minerale aus ihren Bestandteile. Ber. K. Akad. Wiss. Berlin, 1822/23.
- Müller H. Über so genannte Pflockstruktur bei Anorthit. Zbl. Min., 1930, No. 12, 492—98.
- Nagelschmidt G. A New Calcium Silicophosphate. Journ. Chem. Soc., 1937, 865—67.
- Negresco T. a. W. J. Crook. Constitution of the System $\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO} (+\text{MgO})$. Bull. Acad. Sci. Roumaine, 1936, 18, 67—73. Peřf. Brit. Chem. Abstr., B, 1937, 56, 43; Journ. Amer. Ceram. Soc., 1937, 16, No. 7, 222.
- Negresco T. a. Crook W. J. Relationships between Composition of Slag and Their Role in Steel Factice. Bull. Acad. Sci. Roumaine, 1936/37, 18, 74—80; Peřf. Brit. Chem. a. Phys. Abstr., 1940, B, 59, No. 3, 210; Journ. Amer. Ceram. Soc., 1940, 19, No. 10.
- Nisioka Usaburō. The Equilibrium Diagram of the System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{TiO}_2$. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 1 Ser., 1936, 24, No. 5, 707—13.
- Nisioka Usaburō. The Equilibrium Diagram of the System $\text{CaO}-\text{MgO}-2\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{TiO}_2$. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 1 Ser., 1936, 24, No. 5, 714—18.
- Osborn E. F. The compound Merwinite ($3\text{CaO}-\text{MgO}-2\text{SiO}_2$) and its stability relations within the System $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (preliminary report). Amer. Journ. Sci., 1943, 26, No. 10, 321—332.
- Osborn E. F. a. Schairer J. F. The Ternary System Akermanite-Gehlenite-Pseudowollastonite. Amer. Min. 1939, 24, No. 12, P. 2, 10.
- Osborn E. F. a. Schairer J. F. The Ternary System Pseudowollastonite—Aker-

- manite—Gehlenite. *Amer. Journ. Sci.*, 1941, 239, 715—63.
- Osborn E. F. Equilibrium Studies on Mixtures of Pyroxenes, Pyroxenoids, Melilites and Olivines containing Lime, Magnesia, Alumina and Silica. *Amer. Min.*, 22 Ann. Meet. Min. Soc. Amer., 1941, December 29—31, 19.
- Osborn E. F. The system CaSiO_2 — Diopside — Anorthite. *Amer. Journ. Sci.*, 1942, 240, No. 11, 751—788.
- Penfield S. L. u. Warren. C. H. Einige neue Mineralien von Zinkgruben zut Franklin, N. J. *Zs. Krist.*, 1900, 32, No. 3, 227—242.
- Penfield S. L. u. Forbes E. H. Ueber den Fayalit von Rockport Mass und über die optischen Eigenschaften der Chrosolith — Fayalit — gruppe, und des Monticellit. *Zs. Krist.*, 1896, 26, H. 2, 143—149.
- Perutz M. Iron — Rhodnite and Pyroxmangit and Their Relation to Rhodonite. *Min. Mag.*, 1937, 24, No. 158, 571—76.
- Phemister J. Summary of Progress Geological Survey of Great Britain for 1937—38. *Petr. Dep.* 86—87, *Peφ. Chem. Abstr.*, 1938, 8993.
- Phemister J. Merwinite as an Artificial Mineral. *Min. Mag.*, 1942, 26, No. 177, 225—30.
- Rankin G. A. a. Merwin H. F. The ternary System $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Amer. Journ. Sci.*, 1918, 45, No. 4, 301—25.
- Rankin G. A. a. Wright. The ternary System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Amer. Journ. Sci.*, 1915, 39, 1—79.
- Rinne F. Morphologische und physikalisch — chemische Untersuchungen an syntetischen Spinellen als Beispielen unstöchiometrisch Zusammengesetzter Stoffe. *N. Jb. Min. Geol. Paläont.* Abt. A, 1928, B. — B. 58, 43—108.
- Rüsberg. Über Augit und Wollastonit in Hochfenschlacken. *Zbl. Min.*, 1913, 689—96.
- Schairer J. F. Mutual Melting Relations Pyroxenoids, Melilites, and Olivines in the Quaternary System $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Amer. Min. 22 Ann. Meet. Min. Soc. Amer.*, 1941, December 29—31, 24; *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1942, 25, 241—274.
- Schairer J. F. a. Bowen N. L. The binary system CaSiO_2 — Diopside and the relations between CaSiO_2 and akermanite. *Amer. Journ. Sci.*, 1942, 240, No. 10, 725—742.
- Schaller W. T. Mineralogic Notes. Ser. 3. The Melilite Group. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1916, No. 610, 109—28.
- Scheumann K. H. Zur Genese alkalisch-lampophysischer Ganggesteine. *Zbl. Min.*; 1922, 512.
- Schneiderhöhn H. Mikroskopische Zusammensetzung und Gefüge verschieden vorbehandelter Thomasschlacken und ihre Beziehung zur Zitronensäurelöslichkeit. *Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch.*, 1928, 10, No. 11, 213—23.
- Schneiderhöhn H. Weitere Untersuchungen über das Kleingefüge verschieden vorbehandelter Phosphatschlacken und seinen Zusammenhang mit der Zitronensäure löslichkeit. *Mitt. K. W. Inst. Eisenforsch.*, 1931, 8, 109—20.
- Schneiderhöhn H. Mikroskopisch — optische Untersuchungen der Schmelzen (Beiträge zur Kenntnis des Systems Kalzinmoxyd — Phosphorpentoxyd). *Mitt. aus dem K. W. Inst. Eisenforsch.*, 1932, 14, No. 3, 37.
- Singewald J. F. Die Petrographie der Kalkflusmittel und der Schmelzherd — Schlacken. *Zs. prakt. Geol.*, 1937, H. 1, 1—5.
- Sitz G. The System $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ in Relation to its Significance for Metallurgical Slags. *Metall u. Erz.*, 1932, 21, 269.
- Snow R. S. a. McCaughey W. J. Equilibrium Studies in the system $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1942, 25, No. 6, 151—160.
- Snow E. B. Equilibrium relationships on the liquidus surface in part of the $\text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1943, 26, No. 1, 11—20.
- Sorby H. C. On the Microscopical Structure of the Crystals Indicating the Origin of Minerals and Rocks. *Quart. Journ. Geol. Soc.*, 1858, 14, 453—500.
- Stead I. E. a. Ridsdale C. H. Basic Slag, its formation, constitution and application, with special reference to crystals found therein. *Journ. Iron a. Steel Inst.*, 1887, No. 1, 22—31.
- Stelzner A. Zinkspinell — haltige Fayalitschlacken der Freiburger Hüttenwerke. *H. Jb. Min.*, 1882, 1, 170—76.
- Sundius N. On Triclinic Manganiferous Pyroxenes. *Amer. Min.*, 1931, 16, No. 10, 411—29; No. 11, 488—518.
- Tanton T. L. Evidence of Liquid Immiscibility in a Silicate Magma, Agate Point, Ontario. *Journ. Geol.*, 1925, 33, No. 6, 629—41.
- Tanton T. L. Emulsions of Silicates. *Amer. Journ. Sci.*, 1928, 15, 66—68.
- Tavasci B. The Constitution of Fused Cement. The System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ and its Application to the Study of Fused Cement. *Tonind. Ztg.*, 1937, No. 61, 717—19, 729—31; *Chim. Industria*, 1935, 17, 461.
- Taylor J. H. A contact metamorphic zone from the Little Belt Maintains, Montana, *Amer. Min.* 1935, 20, 2, 120—128.
- Tenebaum M. a. Joseph T. L. The Use of the Reflective Microscope in Examination of Open Hearth Slag. Blast Furnace a. Steel Plant, 1941, P. I a. P. 2, 522—23, 545, 551—52.

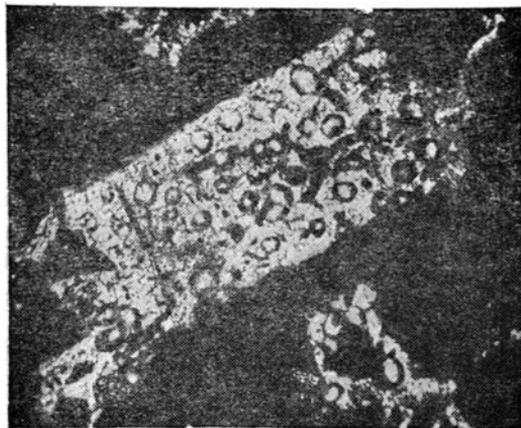
- Tilley C. E. On larnite and its associated minerals from the limestone contact zone of Scawt Hill, Co. Antrim. *Min. Mag.*, 1929, 22, 77—86.
- Tilley C. E. Tricalcium Disilicate (Rankinite), a New Mineral from Scant Hill, Co. Antrim. *Min. Mag.*, 1942, 27, 190, 96.
- Tokody L. Das binäre System $Mn_2SiO_4 - Ca_2SiO_4$. *Zs. anorg. Chem.*, 1928, 169, H. 1—3, 51—56.
- Trömel G. Beiträge zur Kenntnis des Systems Kalzium oxyd—Phosphorpentoxyd. *Mitt. K. — W. Inst. Eisentorsch.*, 1932, 14, 25—36.
- Unlitzsch H. Über die Schlackenbildung in Kupolofen unter besonderer Berücksichtigung von Flauspat. *Stahl u. Eisen*, 1931, 51, 719.
- Vogelsang U. Über die mikroskopische Struktur der Schlacken und über die Beziehungen der Mikrostruktur zur Genesis der kristallinen Gesteine. *Pogg. Ann.*, ser. 5, 1864, 1, 101—25.
- Vogelsang U. Die Kristalliten, Bonn, 1875.
- Vogt J. H. L. Studier over Slagger Schwed. Akad., Bihang till Handl., 1884.
- Vogt J. H. L. Beiträge zur Kenntnis der Gesetze der Mineralbildung in Schmelzmassen und in den neovulkanischen Ergussgesteinen (Jüngeren Eruptivgesteinen). *Arch. for Math. Nat. vid. Kristiania*, 1890, 13, 1—96, 310—402. *Peф. Traube H. N. Jb. Min.*, 1892, 1, 88—93.
- Vogt J. H. L. Die Silikatschmelzlösungen. I. Über die Schmelzpunkterniedrigung der Silikatschmelzlösungen. *Ges. Wiss., Kristiania*, 1903, 1, 1—161, 1904, 2, 1—235.
- Vogt J. H. L. Physikalisch-chemische Gesetze der Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen. *Tsch. Min. Mitt.*, 1905, 1906, 1908, 24, 25 u. 27.
- Vogt J. H. L. Die Schlacken. Doelter O. *Handbuch der Mineralchemie*, B. 1. 1912, 925—35.
- Vogt J. H. L. Die Sulfid-Silikatschmelzlösungen. *Math. Natwiss. Kl.*, 1918, No. 1.
- Voss E. Untersuchungen des Schnittes $CaO \cdot SiO_2 - MnO \cdot SiO_2$ im ternäre System $SiO_2 - CaO - MnO$. *Zs. anorg. allg. Chem.*, 1935, 222, H. 2, 201—24.
- Washburn E. W. a. Bunting E. N. Note on Phase Equilibria in the System $Na_2O - TiO_2$. *Journ. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1934, 12, No. 2, 239.
- White J., Howat D. a. Hay R. The Binary System $MnO - SiO_2$. *Journ. R. Techn. Coll. Glasgoy*, 1934, 3, 232—40; *Peф. Journ. Soc. Glass. Techn.*, 1934, 18, No. 71, Abstr. 559, 249.
- Whiteley J. H. a. Hallimond A. F. The acid bottom and slag. *Journ. Iron a. Steel Inst.*, 1919, 99, No. 1, 199—242.
- Whiting S. T. Microscopic and Petrographic Studies of Blast Furnace Materials. *Blast Furnace a. Steel Plant*, 1938, 585—89, 632 etc.
- Wilde W. T. a. Rees W. J. The Ternary System $MgO - Al_2O_3 - Cr_2O_3$. *Transaction of the British. Ceram. Soc.*, 1943, 42, No. 7, 123—155.
- Wilson F. Slag Conditions in Open—Hearth Basic Steel—Making Practice. *Engineering*, 1920, 109, 661—63.
- Winchell A. N. The Composition of Melilite. *Amer. Journ. Sci.*, 1924, 8, No. 47, 275—84.
- Winchell A. N. The Spinel Group. *Amer. Min.*, 1941, 26, No. 7, 422—28.
- Zambonini F. *Mineralogia Vesuviana*. 1910, 255.
- Zerföess S. a. Davis H. M. Observation on solid—phase inversion of calcium orthosilicate, constituent of dolomite—silica brick. *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 1943, 26, 9, 302—307.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
<i>От автора</i>	1
I. Введение	1
II. Краткий литературный обзор петрографических работ по шлакам	3
III. Химический состав шлаков	10
A. Общий химизм шлаков и сравнение его с химическим составом горных пород	10
B. Классификация шлаков на группы по химическому составу и сравнение ее с классификацией изверженных пород	22
B. Шлаки как физико-химические системы	27
1. Разбивка шлаков на группы по физико-химическим системам	27
2. Применимость изученных диаграмм состояния силикатных систем к исследованию шлаков	30
IV. Минералогический состав шлаков	30
A. Общая характеристика минералогического состава	30
B. Характеристика отдельных шлаковых минералов	48
Группа оливина	48
Группа пироксена	55
Группа прочих метасиликатов	61
Группа мелилита	63
Группа силикофосфатов	67
Группа прочих силикатов	71
Группа шпинели	72
Группа окислов	76
V. Микроструктуры шлаков	77
A. Общая характеристика шлаковых микроструктур	77
B. Явления неравновесной кристаллизации и возникающие при этом микроструктуры шлаков	81
B. Такситовые текстуры в шлаках и причины, их обуславливающие	86
Г. Явления несмесности в шлаковом расплаве и связанные с этим шлаковые микроструктуры	88
VI. Применение петрографического изучения шлаков к вопросам практики	92
VII. Некоторые задачи дальнейшего петрографического изучения шлаков	93
VIII. Обобщения и выводы	95
IX. Заключение	101
Л и т е р а т у р а	101
Таблицы	113—119



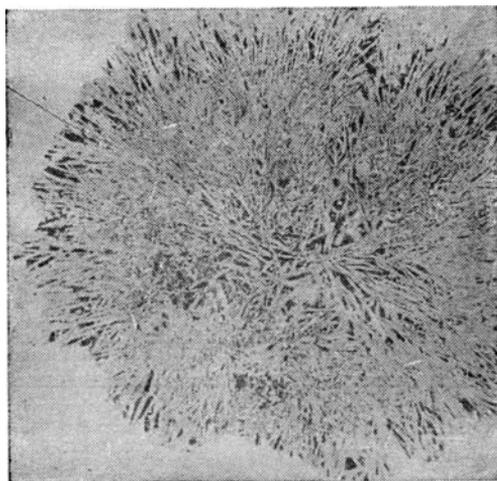
Фиг. 1. Идиоморфно-скелетные кристаллы форстерита в шлаке 11 металлического никеля. Николи параллельны, 45 х.



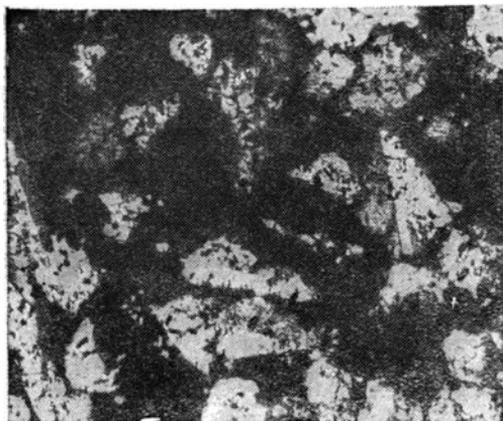
Фиг. 2. Каплевидные включения стекла в фаялите медного конвертерного шлака. Николи параллельны, 180 х.



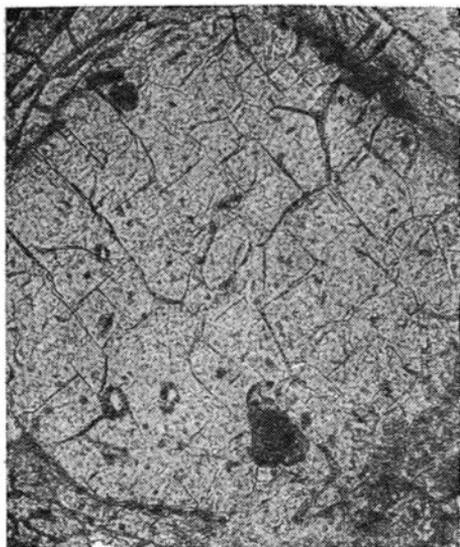
Фиг. 3. Прорастания мервинита (двойники) и монтичеллита в шлаке 12 металлического никеля. Николи скрещены, 86 х.



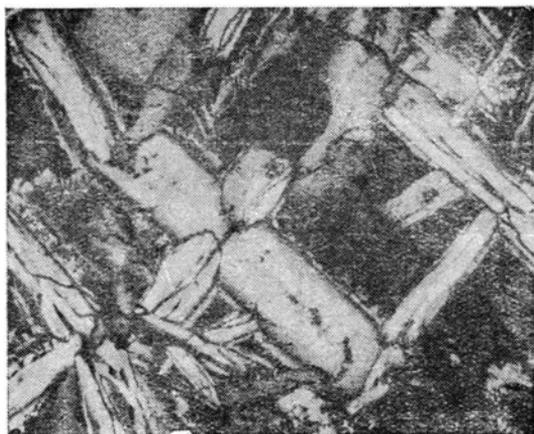
Фиг. 4. Бустамитовый сферолит из силико-марганцевого шлака 59. Николи параллельны, 5 х.



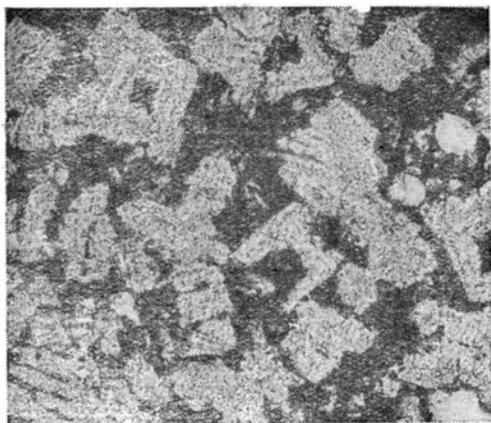
Фиг. 5. Копьевидные двойники куспидина в электросварочном шлаке. Николи скрещены, 45 х.



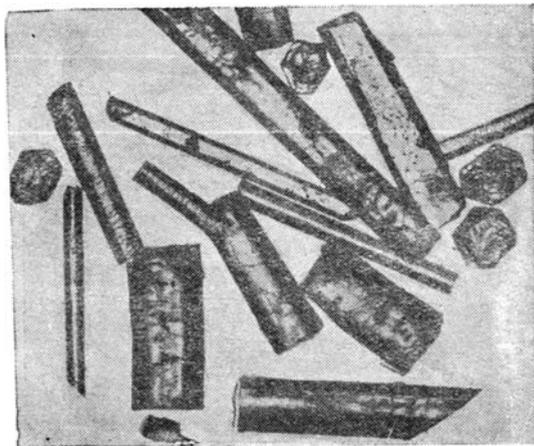
Фиг. 6. Базальный разрез кристалла Ni- и Co-содержащего окерманита в шлаке металлического никеля. Николи параллельны, 45 х.



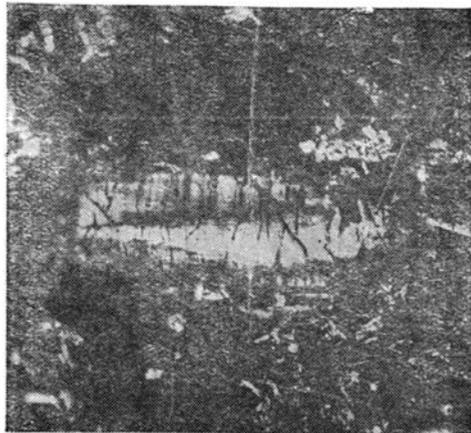
Фиг. 7. Зональный Ni- и Co-содержащий окерманит в шлаке металлического никеля. Николи скрещены, 45 х.



Фиг. 8. Зональные выделения тонкодисперсных сульфидов в мелилите шлака 2 ферромарганца. Николи параллельны, 110 х.



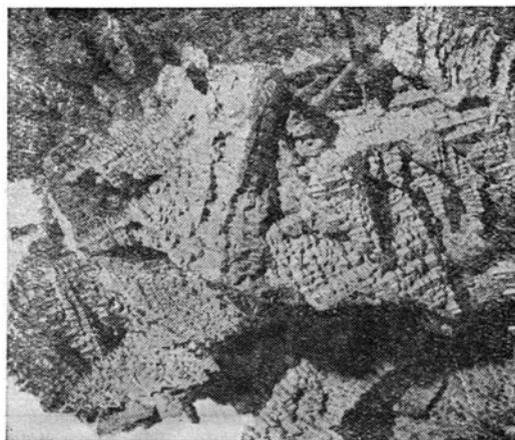
Фиг. 9. Кристаллы стэдита из томасовского шлака. Николи параллельны, 25 х.



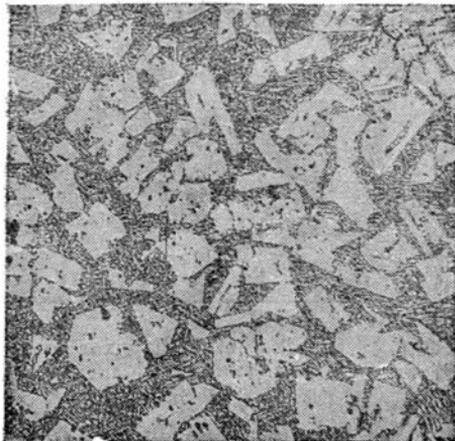
Фиг. 10. Двойниковая штриховка в кристалле стэдита. Николи скрещены, 65 х.



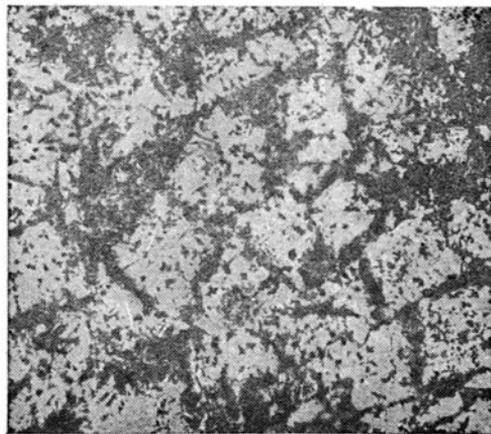
Фиг. 11. Кристаллы алита ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) в основном мартеновском шлаке. Николи параллельны, 45 х.



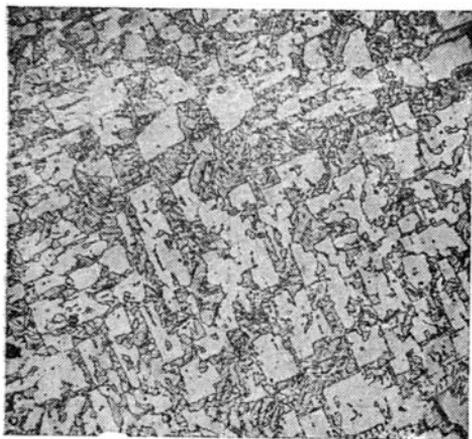
Фиг. 12. Сrostки октаэдров марганцевой шпинели в усадочной раковине шлака 65 металлического марганца. 0.7 натуральной величины.



Фиг. 13. Порфировая структура доменного высокоглиноземистого шлака 67. Вкрапленники $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ среди эвтектики из $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Полированный шлиф после травления 3% спиртовым раствором HNO_3 в течение 1 минуты, 70 х;



Фиг. 14. Порфировая структура доменного титанистого шлака 35. Вкрапленники меллита среди основной мелкозернистой массы из титансодержащего «коричневого минерала». Никели параллельны, 30 х.



Фиг. 15. Импликационная структура зонального высокого глиноземистого шлака 327. Скелетные формы роста $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (светлые) с $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ в межскелетных промежутках. Полированный шлиф после травления 3% спиртовым раствором HNO_3 в течение 1 минуты, 70 х.



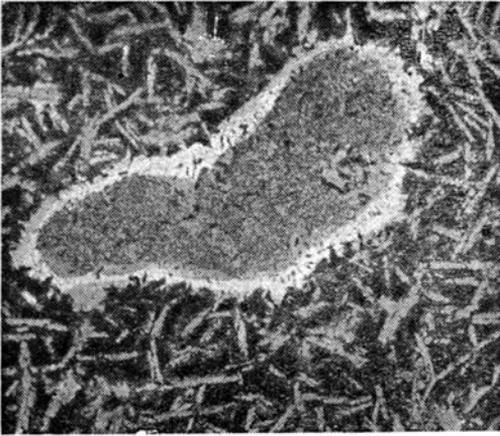
Фиг. 16. Микропегматитовая структура в доменном высокоглиноземистом шлаке 1. Вростки $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (темное) в гелените (светлый). Полированный шлиф после травления 2% раствором NaOH при 100° — 13 минут, 120 х.



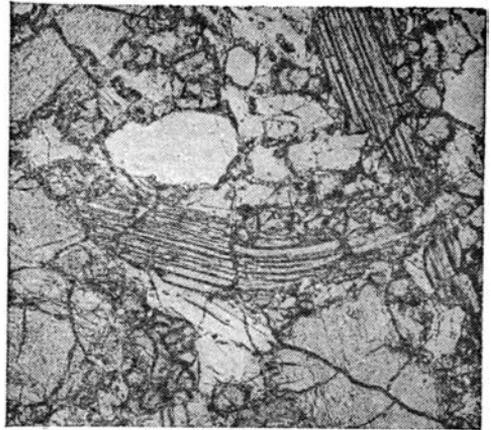
Фиг. 17. Гипидиоморфнозернистая структура шлака 8 металлического никеля. Ni- и Co-содержащий окерманит (удлиненные кристаллы) и форстерит (шестиугольные разрезы). Николи скрещены, 20 х.



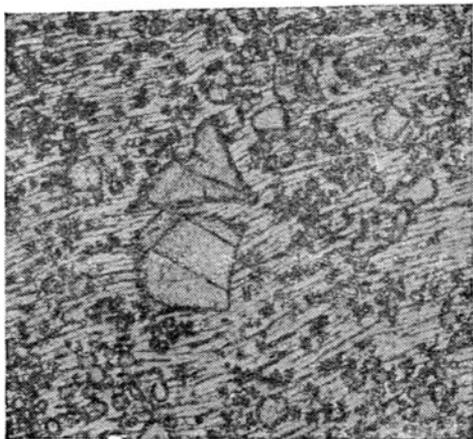
Фиг. 18. Ситовидная структура в зерне периклаза в основном марганцевом шлаке. Николи параллельны, 70 х.



Фиг. 19. Реакционная каемка из кристалликов алита на контакте извести с основным марганцевым шлаком. Николи параллельны, 16 х.



Фиг. 20. Изогнутый кристалл дипента-] алюмината (в центре снимка) в шлаке 54] металлического марганца. Николи па-] раллельны, 20 х.



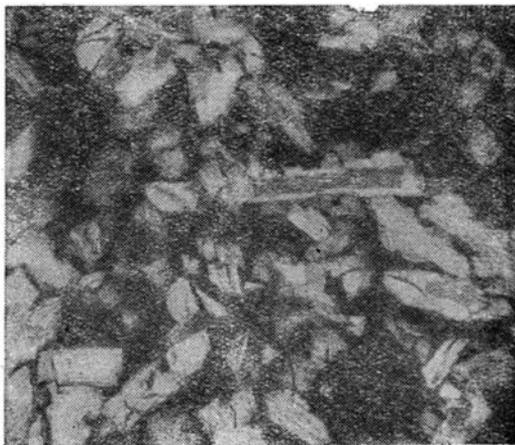
Фиг. 21. Флюидальное расположение удлиненных кристалликов $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и экзогенные зерна периклаза в основном мартеновском шлаке. Николи параллельны, 40 х.



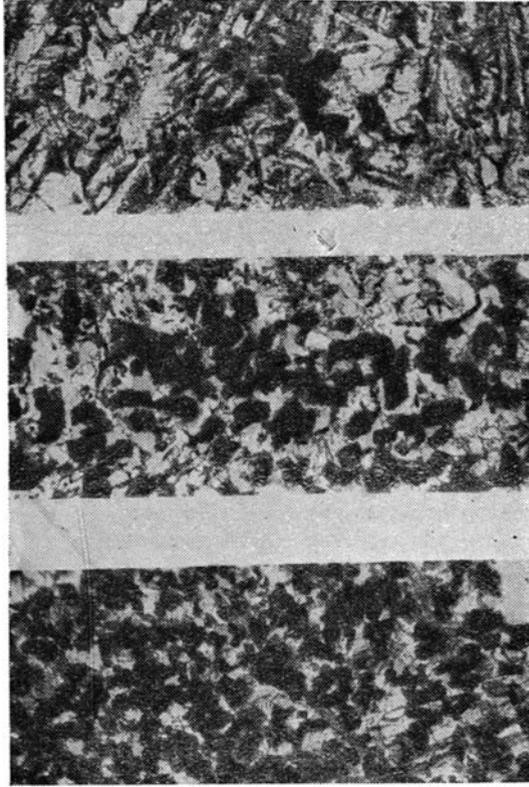
Фиг. 22. Витрофирная структура шлака 6 из аптейки отражательной медеплавильной печи. Анортит, скелеты магнетита и стекло. Николи параллельны, 45 х.



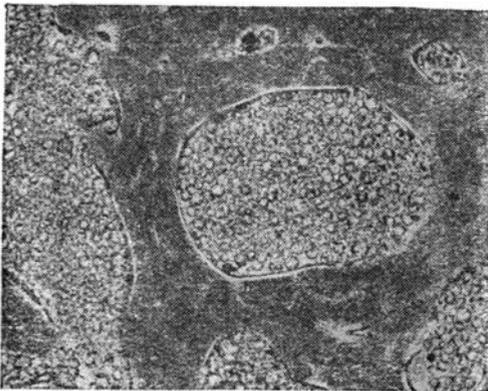
Фиг. 23. Идиоморфный оливин в стекле. Шлак 11 металлического никеля. Николи параллельны, 45 х.



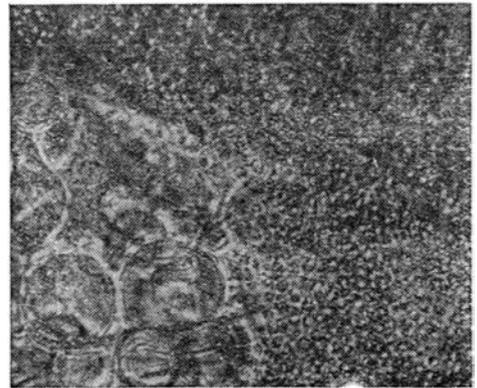
Фиг. 24. Зональное обрастание форстерита (темная внутренняя часть кристаллов) монтичеллитом (светлые каемки). Николи скрещены, 86 х.



Фиг. 25. Неравномерное распределение по вертикали (верх, середина, низ) хромовой шпинели в шлаке феррохрома. Вверху немного бедной хромом шпинели, внизу большое количество богатой хромом шпинели. Николи параллельны, 40 х.



Фиг. 26. Эмульсионная структура ливировавшего расплава ферромolibденового шлака 46 Николи параллельны, 110 х.



Фиг. 27. Деталь эмульсионной структуры ферромolibденового шлака 46. Мельчайшие капельки основного стекла среди бесструктурной общей массы из кислого стекла и крупные капли кислого стекла, окруженные более основным стеклом. Николи параллельны, 700 х.

*Печатается по постановлению Редакционно-
издательского совета Академии Наук СССР
№ 2203.*



Редактор издательства *С. Т. Попова*
Технический редактор *О. Зальшкина*



A22332 Подп. к печ. 21/XI 1945 г. Печ. л. 7 1/2 + вкл.
14 уч.-изд. л. Тираж 1 500. Заказ 455.



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

Цена 5 руб.