Записки Ленинградского Горного Института, т. XII, вып. 2, 1939
Annales de l'Institut de Mines à Léningrad, vol. XII, liv. 2. 1939

О кристаллизации роговой обманки в титанистых шлаках; поправка

Ассистент *Д. П. Григорьев*

About the cristallisation of the Hornblende in the Titanium containing Slags; a correction

Assist. *D. P. Grigoriev*

В последнее время были опубликованы две работы, посвященные минералогическому описанию титанистых шлаков. Ф. В. Сыромятниковым (15 и 15а) были описаны шлаки плавок титаномагнетитов на соленом коксе и А. Е. Малаховым (11) — шлаки подобных же плавок на обыкновенном коксе и на древесном угле. Как первым автором, так и вторым указывается, что в изученных ими шлаках среди прочих минералов выкристаллизовалась так называемая базальтическая роговая обманка.

Нахождение в шлаках роговой обманки представляет большой интерес как для минералогов и петрологов, так и для металлургов. Как известно, вопрос о возможности кристаллизации этого минерала (или вообще минералов группы амфиболов[1]) в шлаках имеет свою историю. В старой литературе, например (4), можно отыскать указания на нахождение амфиболов в доменных шлаках. Однако уже в 1853 г. Леонгард (10) доказывал, что кристаллические выделения в шлаках, определяемые как амфиболы, на самом деле являются минералами группы пироксенов. Сравнительно в недавнее время известный знаток шлаков Фогт (16) также категорически высказывался за невозможность нахождения амфиболов в металлургических шлаках, представляющих по его мнению совершенно сухие (trockene) расплавы.[2] К настоящему времени считается более или менее установленным, что минералы этой группы в шлаках не кристаллизуются. Естественен поэтому тот интерес, который возбуждают два указанных сообщения.

Какое значение имеет для металлургов нахождение амфиболов в шлаках, в частности в доменных шлаках? Постараюсь показать это в нижеследующих строках.

1. Еще в недавнее время большинством минералогов считалось, что вода, определяемая при химических анализах амфиболов, в их кристаллическую решетку не входит. Недавно это положение было пересмотрено. Работами Уоррена (17) (1929, 1930) и др. было показано, что вода (вернее группа OH) является непременной составной частью всех минералов группы амфиболов. Так, например, по рентгенометрическим определениям Уоррена формулу тремолита следует писать таким образом:

$$H_2\,Ca_2\,Mg_5\,(SiO_3)_8 \quad (\text{или } [OH]_2\,Ca_2\,Mg_5\,Si_8\,O_{22})$$

[1] Здесь название „амфибол" подразумевается, как групповое. Базальтическая роговая обманка, тремолит и пр. — названия отдельных членов группы.

[2] Относительно этого мнения Фогта см., например, мои замечания в статье об искусственном получении слюд (6).

вместо $CaMg_3(SiO_3)_4$, как писали раньше. В минералогии известно, что часть OH в амфиболах может замещаться через фтор. Мне и Е. В. Искюль удалось получить искусственным путем даже чисто фтористые амфиболы (5), (7), (8). Согласно указанным формулам в амфиболах содержится около 1,5—2 весовых процентов воды. Содержание фтора в отдельных амфиболах достигает 3%.

Боуэн и Позняк (2) первые определенно указали, что из сухих расплавов минералы группы амфиболов кристаллизоваться не могут. Мне и Е. В. Искюль это положение удалось подтвердить непосредственными экспериментами (8), так что, если в каком-нибудь сплаве обнаруживается амфибол (или слюда), то это значит, что данный сплав получился не из «сухого» расплава, а из расплава, содержащего или H_2O или F.[1] Этот вывод уже представляет непосредственный интерес и для металлургов, хотя бы только с качественной стороны. Если, однако, воспользоваться некоторыми сравнениями, то можно будет вывести заключение и о количественном влиянии H_2O и F на кристаллизацию тех расплавов, в которых образуются минералы группы амфиболов.

По Морею и Феннеру (12), которые изучали кристаллизацию силикатов калия в присутствии H_2O, при высоких температурах (600—1000°),[2] прибавление к расплаву K_2SiO_3 1% H_2O понижает температуру кристаллизации примерно на 50°. Боуэн (1), скорее не дооценивая, считает, что и в некоторых других силикатных расплавах действие воды проявляется количественно таким же образом. Влияние H_2O на понижение точки плавления гораздо более сильно, чем всех других нелетучих компонентов силикатных расплавов. Действие фтора по моим предварительным исследованиям еще более значительно (может быть, в несколько раз).

По А. Е. Малахову в изученных им титанистых шлаках содержится до 50% амфибола — базальтической роговой обманки.

Это в соответствии с вышеизложенным указывает, что шлак должен содержать около 1% H_2O или, примерно, столько же F (в молекулах амфибола). Жидкий расплавленный шлак должен был содержать еще больше H_2O, так как часть последней (очень значительная) при плавлении и охлаждении улетучивается. Следовательно такой расплав по сравнению с «сухим» должен закристаллизовываться минимум на 50—100° ниже. Такие цифры для металлургов уже очень важны.

2. Из экспериментальных исследований, произведенных различными авторами, известно, что летучие компоненты сильно понижают вязкость силикатных расплавов. Например, расплав слюды-флогопита при 1350° по своей консистенции оказывается заметно вязким. При добавке 3% F тот же расплав при этой температуре кажется жидким, «как вода». Понижение вязкости — в несколько раз (десятков раз?).[3] Аналогично, но менее сильно действует H_2O. Изменение вязкости расплавов при наличии H_2O или F для металлургов представляется очень важным.

3. «Температуры плавления»[4] амфиболов, по сравнению с другими кристаллическими компонентами многих шлаков, заключающими те же окислы (CaO, MgO, частью FeO, SiO_2 и пр.), — самые низкие. Они, впрочем, еще с достаточной точностью не измерены. В известном справочнике Ландольт-Бернштейна[5] приводятся цифры от 935 до 1385°. Во всяком случае наличие амфиболов должно указывать на, может быть, пониженную против обычной температуру застывания той порции шлака, из которой они кристаллизовались (особенно в шлаках бедных FeO).

Из этих только трех пунктов, мне кажется, видно, что нахождение амфиболов в шлаках должно близко интересовать металлургов. Факт нахождения амфибола в шлаках должен всегда привлекать особое внимание.

Несмотря на то, что оба исследователя титанистых шлаков определили в них роговую обманку (и оба именно базальтическую), мне казалось необходимым самому

[1] Фтор может вводиться в шлак в виде плавикового шпата.

[2] Исследования производились под давлением в стальных сосудах.

[3] Мои наблюдения, см. также Л. В. Зверев — Вязкость шлаков. Тр. ВИМС'а, 79 1935, 1—37.

[4] Амфиболы при нагревании при атмосферном давлении разлагаются (14), поэтому об их температурах плавления можно говорить только условно.

[5] Landolt—Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5 Auflage, 1923—192 (I, 503—504).

просмотреть соответствующие образцы шлаков, так как было трудно допустить возможность образования значительных количеств амфиболов в таких силикатных расплавах, в которых при нормальном давлении вода может удерживаться только в очень ограниченном количестве. Это количество очень мало и едва ли позволит образоваться амфиболу в сколько-нибудь значительных выделениях.[1]

Привожу результаты микроскопического рассмотрения присланных мне Ф. В. Сыромятниковым (Москва) и А. Е. Малаховым (Свердловск) титанистых шлаков (в отношении нахождения в них базальтической роговой обманки).

Шлак № 522 (получен от Ф. В. Сыромятникова)

В этом шлаке по описанию содержится около 9% силикатов: пироксена и амфибола — базальтической роговой обманки. Амфибол из титанистых шлаков плавок на соленом коксе автором характеризуется таким образом: «Угол между трещинами спайности в поперечном сечении близок к 120°, угол угасания $N_g : c = 17—21°$, ярко выраженный плеохроизм: N_g — буровато-коричневый, N_p — желто-зеленый. Светопреломление $N_g = 1{,}681—1{,}690$; $N_p = 1{,}654—1{,}646$ и двупреломление 0,027—0,034» (15, стр. 107).

Тщательное микроскопическое изучение присланного образца шлака показало, что в нем нет кристаллических выделений, в точности соответствующих амфиболу с указанными свойствами. Вообще в нем нет таких зерен или кристаллов, которые по оптическим свойствам могли бы быть отнесены к тому или иному амфиболу. Несколько похожи на амфибол некоторые бурые выделения, но при внимательном изучении всегда выясняется их истинная природа, — это тонкие прорастания пироксена и стекла. Таким образом оказывается, что в присланном образце шлака нет оптически определимой базальтической роговой обманки или иного амфибола. Может быть, это объясняется неоднородностью минералогического состава шлака, — повидимому, мне попался образец, отличный от образцов, изученных Ф. В. Сыромятниковым.

Очень желательно, чтобы минерал из титанистых шлаков доменных плавок на соленом коксе, определенный как базальтическая роговая обманка, был выделен из шлака и подвергнут рентгенографическому исследованию. Только тогда (в случае положительного результата) можно будет считать, что старые взгляды неверны и что кристаллизация амфиболов в шлаках имеет место.

Шлаки № 1, 2 (2), 4 (14) (получены от А. Е. Малахова)

В этих шлаках по описанию содержится до 50% базальтической роговой обманки. Амфибол описывается следующим образом: указывается характерный для амфиболов угол призматической спайности под 120° (11, стр. 12), «почти прямое погасание, двойникование по (100) и отрицательный оптический характер» (там же), цвета интерференции первого и второго порядка, «напоминающие интерференционные окраски сильно железистых «цветистых» эпидотов» (11, стр. 13), и т. п. Приводятся микрофотографии шлака с 30 до 40% базальтической роговой обманки (11, шлак № 2 (2), фиг. 6, стр. 13).

Полученные мною образцы шлаков № 1, 2 (2), 4 (14) были тщательно просмотрены под микроскопом. Вид их сравнивался с напечатанными микрофотографиями.

В микроскопических препаратах по описанию и микрофотографиям без труда узнается тот минерал, который был описан под названием базальтической роговой обманки.

Минерал этот в шлифах дает вытянутые, частью игольчатые разрезы, редко — более или менее изометрические. Характер его выделений расшифровывается, как тонко пластинчатый. Минерал бесцветен или, может быть, имеет слабую буроватую

---

[1] Некоторое количество все же остается, даже если расплавы нагреть до 1600°. Так, мне (6) в „сухом" расплаве удалось наблюдать кристаллизацию мельчайших кристаллов слюды (также содержащей H_2O или F); на подобный факт указывают Морозевич (13) и др. В этих расплавах несомненно присутствовала H_2O в растворенном состоянии.

окраску, неплеохроичен, обладает резким рельефом. В кристаллах заметны обычно неправильные трещинки, иногда довольно многочисленные (повидимому, не спайность). Случайно встречаются такие ограничения кристаллов, которые напоминают характер выделений амфиболов.

В скрещенных николях при нормальной толщине шлифов минерал имеет интерференционную окраску I и II порядков, погасание прямое, удлинение положительное в коноскопе знак минерала минус, угол 2V большой.

Более детально был изучен единственный (следовательно обязательно тот, который принимался за амфибол) прозрачный минерал шлака № 2 (2). Здесь приводится микрофотография (рис. 1) одного из участков шлифа (ср. ее с микрофотографией фиг. 6 цитированной статьи). Общий вид прозрачного минерала в шлифах соответствует уже описанному; дополнительно были определены угол 2V на Федоровском столике[1] и показатели светопреломления — иммерсионным способом: угол — 2V = 65—70° (определен по одному выходу оптической оси). Показатели светопреломления: $N_g = 1{,}740 \pm 0{,}007$; $N_m = 1{,}719 \pm 0{,}007$; $N_p = 1{,}697 \pm 0{,}007$; $N_g - N_p = 0{,}043$.

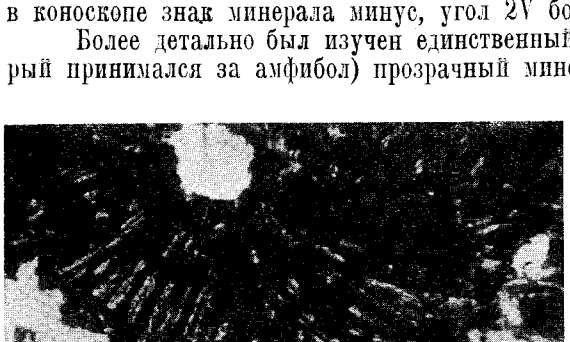


Рис. 1. Микрофотография шлака № 2 (2). Поляризованный свет; черное—непрозрачный минерал, светлое—оливин. × 80.

Все приведенные данные с несомненностью показывают, что мы имеем дело с минералом оливиновой группы.[2]

Из цифр показателей светопреломления по новой диаграмме показателей преломления искусственных оливинов, полученной Боуэном и Шерером (3), этот оливин определяется как состоящий на 65—68% (молекулярных) из Mg_2SiO_4 и 32—35% Fe_2SiO_4. Определение по углу 2V дает несколько иные цифры. По диаграмме,[3] имеющейся у А. Н. Винчелла в книге «Оптика и микроскопия искусственных минералов», 1933 (стр. 131), получается, что описываемый оливин должен содержать до 58—68% Fe_2SiO_4. Температура начала плавления (окончания кристаллизации) оливина в соответствии с данными Боуэна и Шерера (3) должна быть от 1320 до 1500°, окончания (начала кристаллизации) 1530—1770° (в равновесной системе).

Таким образом в исследованных мною титанистых шлаках либо не обнаруживается такого минерала, который бы был похож на ранее описанную базальтическую роговую обманку или вообще на амфибол, или оказывается, что минерал, определенный при первом исследовании, как базальтическая роговая обманка, в действительности является оливином, членом ряда изоморфных соединений $Mg_2SiO_4 — Fe_2SiO_4$ (может быть, с примесями некоторых других ортосиликатовых молекул). Это показывает, что все те предположения, которые были высказаны выше при принятии наличия амфибола в шлаках за факт, неверны: эти титанистые шлаки более тугоплавкие и более вязкие, чем гипотетический шлак с базальтической роговой обманкой.

Этой статьей мне хотелось бы показать важность вопроса о возможности кристаллизации амфиболов в шлаках и необходимость особых тщательных исследований

[1] Определение любезно было произведено инж. И. С. Ожинским.

[2] В шлифе № 4 (14) показатели преломления оливина (также описанного за базальтическую роговую обманку) несколько иные: $N_g = 1{,}688 \pm 0{,}005$; $N_m = 1{,}672 \pm 0{,}005$; $N_p = 1{,}655 \pm 0{,}005$; $N_g - N_p = 0{,}033$. Это бедный железом оливин.

[3] Диаграмма построена по данным для природных оливинов.

кристаллических образований в шлаках. в той или иной мере похожих на амфибол. Мне представляется, что для точного констатирования возможности кристаллизации минералов этой группы в заводских шлаках те кристаллические выделения, которые определяются, как амфибол, необходимо исследовать рентгеновыми лучами.

В общем следует считать, что возможность кристаллизации амфиболов в заводских шлаках до сих пор не является доказанной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боуэн, Н. Л.—Эволюция изверженных пород. 1934.
2. Bowen, N. L. and Posnjak, E. — Magnesian Amphibole from Dry Melts. Amer. Journ. of Sci., 22, 193, 1931.
3. Bowen, N. L. and Schairer, J. F. — The System MgO—FeO—SiO_2. Amer. Journ. of Sci. 29, 151, 1935.
4. Fuchs, C. W. C.— Die künstlich darstellen Mineralien usw, 1782.
5. Григорьев, Д. П.—О кристаллизации роговой обманки из силикатных расплавов (предварительное сообщение). Тр. Геол. Ассоц. Ак. наук СССР, 3, 51, 1935.
6. Он же.—О роли фтористых, хлористых и вольфрамовокислых соединений при искусственном получении магнезиальных слюд. Зап. Минерал. о-ва, 54, 2, 349, 1935.
7. Grigoriev, D. P.—Über die Kristallisation von Hornblende und Glimmer aus künstlichen Silikatschmelzen. Zbl. Miner. A. 4. 117, 1935.
8. Григорьев Д. П. и Искюль Е. В. — Регенерация амфиболов из их расплавов при нормальном давлении. Зап. Минерал. о-ва, 65, 2, 1936.
9. Grigoriev, D. P. und Iskül, H. W. — Über die Kristallisation von Pyroxen und Amphibol aus künstlichen Silikatschmelzen. Zbl. Miner. A, 3, 82, 1936.
10. v. Leonhard, K. C.—Künstlicher Augit, N. Jb. Miner. 641, 1853.
11. Малахов, А. Е. — Минерало-петрографическое исследование титанистых шлаков. Сов. Металлургия. 8, 12, 1935.
12. Morey, D. W. and Fenner, C. H.—The Tertiary system H_2O—K_2SiO_3—SiO_2. Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1173, 1917.
13. Морозевич, И. — Опыты над образованием минералов в магме, 1897.
14. Posnjak, E. and Bowen, N. L.—The Role of Water in Tremolite. Am. Journ. Sci. 22, 203, 1931.
15. Сыромятников, Ф. В.—Некоторые результаты минералогического изучения титановых шлаков. Тр. Всес. н.-и. инст. минер. сырья. 68, 101, 1935.

15а. Он же.—Минералогическое изучение титановых шлаков. Минер. сырье. 9, 7, 20—21, 1934.

16. Vogt, J. H. L.— Die Silikatschmezlösungen usw, I, 1903.
17. Warren, B. E. — The Structure of Tremolite $H_2Ca_2Mg_5(SiO_3)_8$Z. Krist. 72, 42, 1929.

Summary

In the two recently published articles (11 and 15) devoted to the mineralogical investigation of the titanium containing slage, there are informations concerning the fact that a basaltic hornblende cristallizes in the abovementioned slages. In one case (11) it is stated that the hornblende makes about 50% of the melt.

These informations appeared to the author as not persuading enough, at any rate requiring a confirmation jet by investigating the isolated minerals with Röntgen rays.

Therefore the author analysed himself the above mentioned slags in order to state there the presence of the minerals belonging to the group of amphiboles.

The samples of the slags were received directly from the persons who had described them formerly.

In the slag №522, described by Syromiatnikov (15), the author was unable to discover any mineral like amphibole.

In the other slag described by Malahov (11), a mineral determined as a basaltic hornblende, after a detailed analysis appeared to be olivine. In this way the crystallisation of the amphiboles in the slags up to now is to be considered as unproved.