Записки Ленинградского Горного института, т. IX, вып. 1, 1935
Annales dè l'Institut des Mines à Leningrade, vol. IX, livr. 1, 1935

Физико-химические исследования в связи с камнелитейным делом

В. В. Черных и *Д. П. Григорьев*

I. Синтез породообразующих минералов

Целью наших синтетических опытов было искусственное получение отдельных компонентов каменного литья в хорошо индивидуализированном виде и в достаточно большом количестве.

Нам надлежало синтезировать, во-первых, те минералы, которые определялись петрографами при микроскопическом изучении каменного литья и, во-вторых, те минералы, нахождение которых в литье можно только предполагать. Последние могли присутствовать в виде микролитов и оптическому определению не поддаваться, но обнаруживаться при рентгенометрическом изучении каменного литья.

Синтезированные нами минералы должны были подвергаться рентгенометрическому исследованию с целью получения дебаеграмм-эталонов, необходимых при расшифровке дебаеграмм каменного литья.

В соответствии с задачей был выбран и способ синтезирования, именно способ кристаллизации минералов из соответствующих расплавов.

Минералы, которые мы синтезировали, ранее получались другими исследователями и изучены в большинстве случаев достаточно хорошо. Краткие описания главнейших синтезов и ссылки на оригинальные работы можно найти в соответствующих сборниках.[1] Оптические константы искусственных минералов собраны Винчеллом.[2] Следует указать, что в этом определителе есть существенные пропуски, например не приведены константы магнезиальной слюды, полученной Хрущевым и оптически изученной Гинце[3] и др.

Поскольку для искусственных минералов имеются точные константы, то идентификация их с естественными образованиями только по оптическим свойствам может считаться достаточно точной.

В качестве нагревательных приборов для плавления смесей мы выбрали криптольные печи. Плавление производилось в графитовых тиглях. Исходными продуктами служили химически-чистые реактивы Гослаборснабжения и частью Kalbaum'a. Вес сплава во всех опытах был около 50 *г*.

---

[1] П. Н. Чирвинский, Искусственное получение минералов в XIX ст. Киев, 1903—1906.

C. Dölter, Handbuch der Mineralchemie. Синтезы приведены при описании каждого минерала отдельно. В первой части есть специальный отдел, посвященный синтезу силикатов вообще.

H. E. Boecke und W. Eitel, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie. W. Eitel, Physikalisch-chemische Mineralogie und Petrologie, 1925 и др.

[2] А. Н. Винчелл, Оптика и микроскопия искусственных минералов. Госхимтехиздат, 1933.

[3] K. v. Chroustschoff, Über künstliche Magnesiaglimmer. Tsch. min. Mitt. usw. 1887, IX, 55.

Ниже мы кратко описываем условия получения, макроскопический вид сплава и оптические свойства выкристаллизовавшихся минералов. Описаны будут сплавы с энстатитом, диопсидом, форстеритом и анортитом.

1. Энстатит (рис. 1)

Как известно,[1] соединение $MgSiO_3$ кристаллизуется в двух модификациях. Высокотемпературная модификация — клиноэнстатит — обладает моноклинной сингонией, низкотемпературная (относительно) модификация — энстатит — имеет более высокую симметрию, псевдоромбическую.[2]

Клиноэнстатит кристаллизуется из расплавов при температуре около 1550°, энстатит — значительно ниже, около 1050° Последний при нагревании переходит в клиноэнстатит, а клиноэнстатит показывает инконгруэнтное плавление, распадаясь при плавлении на форстерит и жидкость.

Уже во время печатания настоящей статьи появилась работа Bowen'a[3] и Shairer'a, в которой доказываются энантиатропные отношения энстатита и клиноэнстатита.

Мы пробовали синтезировать эти минералы по старому способу Hautefeuille[4] из кремнезема и хлористого магния и из смеси кремнезема и магнезии в присутствии борнокислых соединений.

Центр полученных сплавов обычно плотный, а края (особенно около электродов) состоят из отдельных кристаллов энстатита. Кристаллы имеют вид тонких столбиков квадратного сечения и имеют длину до 10 *мм*. Цвет светлосерый; прозрачны в большей или меньшей степени. Твердость около 6. Оптические свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1

Оптические свойства синтетического энстатита

Энстатит	Удлинение	Цвет	Спайность	Оптич. ориентир.	Показатели преломления[5]			Ng—Np	2V[6]
					Ng	Nm	Np		
$MgSiO_3$	+	Бесцв.	По призме (110), но есть и трещины по (001)	Пл. опт. осей (010) z = Ng	1,659	1,653	1,650	0,009	31—33°

Прибавление к расплаву некоторого количества Fe_3O_4 ведет к получению железистых энстатитов. Но сильно восстановительная атмосфера, господствующая в криптольной печи, позволяет получить энстатиты только с очень малым количеством FeO. Такие энстатиты под микроскопом обнаруживают некоторый плеохроизм в голубоватых тонах. Оптические свойства их следующие: 2V = 32—34°, Ng = 1,662, Np = 1,543, Ng—Np = 0,009. По показателям преломления, пользуясь диаграммой, помещенной у Винчелла, получается, что такой энстатит содержит около 2—3% FeO.

---

[1] Взаимоотношения модификаций $MgSiO_3$ выяснены главным образом трудами следующих исследователей:
Allen, Wright and Clement, Am. Journ. of Sci., CLXXII (1906), 385;
Allen, White, Wright and Larsen, Am. Journ. of Sci. CLXXVII (1909), 1;
Bowen, Am. Journ. of Sci., CLXXXVIII (1914), 487.
Bowen and Andersen, Am. Journ. of Sci., CLXXXVIII (1914), 207;
Ferguson and Merwin, Am. Journ. of Sci., CXCVIII (1919), 81.

[2] Старые минералоги экспериментаторы часто описывали под видом энстатита другую модификацию—клиноэнстатит. См. например описание синтеза Mennier [C. R., XC (1880), 349] и возражения Fouquè и Michel Lèvy (Synthése des minéraux et des roches, стр. 108) и Bourgeois (Reproduction artificielle des minèraux).

[3] Am Journ. of Sci. XXIX. 1935, 151.

[4] P. G. Hautefeuille, C. R., LIX (1864), 732.

[5] Определены иммерсией, как и все нижеприводимые.

[6] Определены на федоровском столике, как и все нижеприводимые.

2. Диопсид (рис. 2)

Диопсид получается простым сплавлением смеси $CaCO_3$, MgO и SiO_2 при температуре около 1390°

Полученные сплавы почти целиком состоят из крупных кристаллов диопсида, часто под микроскопом обладающих своеобразным видом «ветки ели».[1] Кристаллы чуть серые (макроскопически) и в тонких осколках прозрачны. Твердость 6. Оптические свойства диопсида приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оптические свойства синтетического диопсида

Диопсид	Удлинение	Цвет	Спайность	Оптич. ориентир.	Показатели преломления			Ng—Np	2V
					Ng	Nm	Np		
$CaMgSi_2O_6$	+	Беспв.	По призме (010) и отдельность	Пл. опт. осей (010) Угол погас. $= \angle z : Ng =$ $= 39—40°$	1,695	1,670	1,665	0,030	60—62°



Рис. 1. Синтетический энстатит. Поляризованный свет. Увеличение 16.

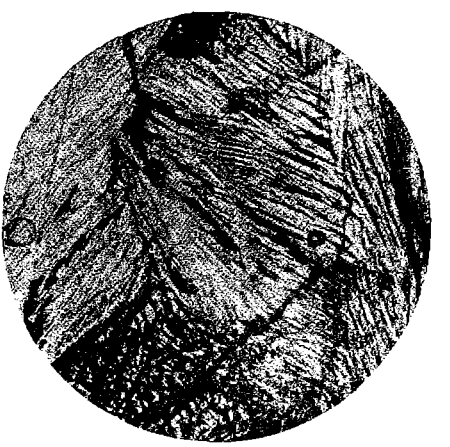


Рис. 2. Синтетический диопсид. Поляризованный свет. Увеличение 16.

3. Форстерит (рис. 3)

Легко получается плавлением смеси SiO_2 и $MgCl_2$ в отношении 1 : 1. Температура плавления форстерита около 1890°, но кристаллизуется он в наших расплавах при гораздо меньшей температуре.

В полученных сплавах часто наблюдались крупные пустоты, по стенкам которых сидят таблицеобразные кристаллы оливина длиной до 6 *мм*. Цвет кристаллов серый; блеск стеклянный или несколько жирный. Твердость около 7.

В шлифе минерал присутствует как в виде удлиненных, частью даже игольчатых кристаллов, так и в виде специфических для оливина выделениях. Интересны некоторые его кристаллы в разрезах: средина их бывает выполнена стекловатым или несколько раскристаллизованным веществом, а собственно индивид форстерита образует только ограничивающую оболочку. Мы предполагаем позднее подробно заняться изучением подобных кристаллов.

[1] Ср. например с микрофотограммой, помещенной у Kittl'я. Z. f. anorg. Chemie, Bd. 77 (1912), 361.

Оптические свойства форстерита приведены в табл. 3.

Таблица 3

Оптические свойства синтетического форстерита

Форстерит	Удлинение	Цвет	Спайность	Оптич. ориентир.	Показатели преломления			Ng—Np	2V
					Ng	Nm	Np		
Mg_2SiO_4	±	Бесцв.	Трещинки по (010)	Пл. опт. осей (001) z = Nm	1,671	1,653	1,637	0,034	86°

4. Анортит (рис. 4)

Получается сплавлением смеси $CaCO_3$, Al_2O_3, SiO_2 — состава, отвечающего формуле анортита. Сплав получается полностью кристаллическим. Температура плавления = 1 550° [1]

Лейсты минерала достигают 1,5 *см* в длину. Они бесцветны, полупрозрачны и имеют стеклянный блеск. Твердость около 6.



Рис. 3. Синтетический форстерит. Поляризованный свет. Увеличение 18.



Рис. 4. Синтетический анортит. Николи скрещены. Увелич. 18.

Под микроскопом минерал обнаруживает двойниковое строение. Двойники по альбитовому закону. Спайность видна очень хорошо.

Наблюдения на федоровском столике для одного из образцов таковы:

Углы между [001] и { Ng 39°; Nm 75½°; Np 55° }

Углы между [010] и { Ng 48°; Nm 63½°; Np 53° }

Эти данные полностью отвечают анортиту. [2]

[1] G. A. Rankin и F. E. Wright. Am. Journ. of Sci., CLXXXIX (1915), 1.
[2] По диаграмме В. В. Никитина.

Остальные оптические свойства приведены в табл. 4.

Таблица 4

Оптические свойства синтетического анортита

Анортит	Удлинение	Цвет	Спайность	Оптич. ориентир.	Показатели преломления			Ng—Np	2V
					Ng	Nm	Np		
$CaAl_2Si_2O_8$	+	Бесц.	По (001) и (010)	См. выше	1,588	1,583	1,575	0,013	

Данные таблицы также точно соответствуют свойствам анортита.

Синтетические опыты продолжаются, и мы предполагаем вскоре выпустить второе сообщение по этому вопросу.

Определение скорости кристаллизации и способности кристаллизации кристаллических компонентов каменного литья

Работы по определению скорости кристаллизации и способности кристаллизации породообразующих минералов, насколько нам известно, ставятся впервые в Союзе. Большое научное значение этих опытов очевидно. Совершенно несомненна и необходимость подобных исследований для правильной научной постановки камнелитейного дела. Интересы теории и практики сталкиваются здесь наивозможно близко.

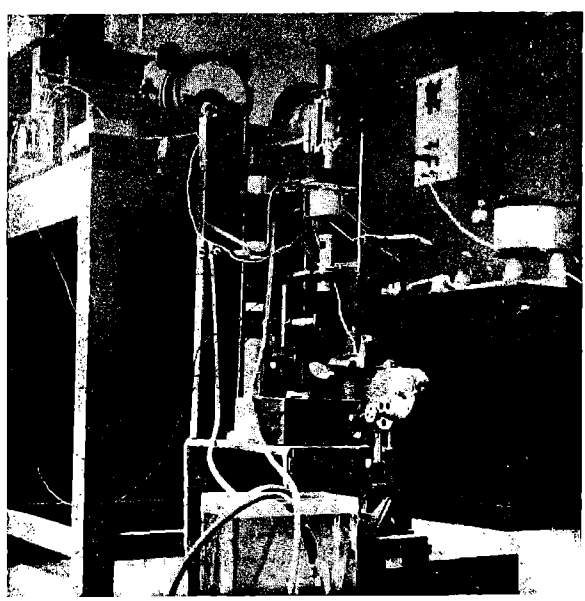


Рис. 5. Нагревательный микроскоп фирмы Leitz'a, приспособленный для наблюдения скорости и способности кристаллизации.

Как известно, существуют два метода производства подобных определений. Это будут метод косвенных наблюдений над скоростью и способностью кристаллизации — статический и метод непосредственного наблюдения возникновения и роста кристаллических выделений в расплаве. Последний метод можно назвать динамическим.

Статический метод впервые применил для породообразующих минералов C. Dölter. Динамический метод с особенным успехом начал применять G. Tammann [2] для органических соединений, а с изобретением нагревательного микроскопа (C. Dölter 1904) ряд исследователей применил этот метод и к породообразующим минералам.

В области теории скорости кристаллизации и способности кристаллизации особенно ценны работы G. Tammann'a.

Для своих исследований мы остановились на динамическом методе. Для производства наблюдений мы приспособили нагревательный микроскоп Энделя фирмы Leitz, переконструировав его соответствующим образом (устройство водяного охлаждения и пр.) (рис. 5).

С этим микроскопом было произведено несколько пробных определений способности кристаллизации диопсида. Полученные результаты в общем близки к данным Schumoff-Deleano и Dittler'a. [3]

Ограничиваясь изложенным кратким сообщением о начале наших работ, мы детальное описание их с полученными результатами дадим в следующей статье.

Лаборатория экспериментальной минералогии и петрологии.
Февраль 1934 г.

---

[1] C. Dölter. Cbl. f. Min., 1903, 609.
[2] См. статьи в Z. f. anorg. Chemie и др. изд.
[3] V. Schumoff-Deleano и. E. Dittler, Zbl. f. Min., 1911, 753.