

Т Р У Д Ы

ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

ВЫП. 121. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 86). 1950

Е. Д. Белянкина. Спектроскопическое исследование изверженных горных пород Кавказа и Закавказья. Я. И. Ольшанский. Итоги экспериментальных исследований сульфидно-силикатных систем. Я. И. Ольшанский. Растворимость сернистого железа в силикатных расплавах. Д. С. Белянкин и В. В. Ланин. Некоторые детали микроструктур корундовой керамики. Б. В. Залесский, В. Я. Степанов и К. П. Флоренский. Опыт изучения физических свойств известняков мячвовского горизонта (Мячвовская группа месторождений)



Е. Д. БЕЛЯНИНА

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД КАВКАЗА И ЗАКАВКАЗЬЯ**

Кавказ и Закавказье богаты чрезвычайно разнообразными магматическими образованиями как интрузивными, так и эффузивными. Поэтому нам представилось интересным провести спектроскопическое исследование многих образцов этих пород, чтобы выяснить особенности в распределении микроэлементов в данных породах соответственно их возрасту и выявить характерные особенности Кавказской петрографической провинции в целом. Изучено 60 образцов пород, возрастное положение, условия залегания и петрографический тип которых не вызывали сомнения; образцы пород более или менее равномерно охватывают все геологические типы пород Кавказа.

Так как интрузивные породы в последнее время привлекали к себе особое внимание, то и среди исследованных нами образцов они наиболее многочисленны. Образцы пород частично были собраны автором летом 1947 г., частично же заимствованы из старых коллекций Института геологических наук. Для каждого образца составлена краткая петрографическая характеристика и приведены результаты спектрально-аналитических определений. Полное описание изученных горных пород заняло бы слишком много места, потому для иллюстрации характера породы приведены лишь примерный количественный минералогический состав, структура породы и номер ее плагноклаза. Количественно-минералогический состав дан как среднее составов 10 полей зрения. Сравнение цифр, полученных таким образом, показало, что они отличаются от результатов, полученных более точными подсчетами, не более, чем на 10%. Номер плагноклаза определялся преимущественно по погасанию в разрезах  $\perp$  РМ.

Спектрограммы сняты на спектрографе Q 24.

Источник возбуждения — вольтова дуга постоянного тока; сила тока 15 ампер при напряжении 100 вольт. Проба помещалась в углубление нижнего электрода и снималась два раза: 1) при нижнем электроде отрицательном, время экспозиции 1.5 минуты; при этом фиксируются легколетучие элементы; 2) при нижнем электроде положительном с экспозицией 3 мин.; при этом фиксируются остальные элементы.

Количество вещества бралось каждый раз одинаковое, так как глубина отверстий в электроде была постоянна. Спектрографически определялись 35 элементов, причем ни в одном образце не были обнаружены линии As, P, Te, Sb, Ag, Mo, Ta, Nb, Bi, Ge, In, W, Tl, Li, Zn.

Такие элементы как Al, Si, K, Na, Mg, Ca, Ti, Fe, дают во всех образцах очень сильные линии, что исключает возможность сравнения концентрации этих элементов в исследованных образцах. Таким образом, для сравнения у нас остались следующие элементы: V, Ga, Zr, Ni, Sr, Ba, Cu, Pb, Cr, Sn, Co, Mn. Распределение их мы приводим по отдельным группам пород, располагая последние по возрастному принципу.

### ДРЕВНИЙ МАГМАТИЗМ

После открытия в Дзирульском массиве нижнекембрийских отложений (Кузнецов, Барсанов) древнейший магматизм Кавказа стали относить к докембрию. В последнее время выдвигались представления о одновременности и частично более молодом возрасте многих древних интрузивных пород Главного Кавказского хребта (Г. Д. Афанасьев). Тем не менее, старые представления еще нельзя считать опровергнутыми. Предположение о более молодом возрасте гранитов Главного хребта по сравнению с Уруштенским комплексом представляет гипотезу, нуждающуюся в лучшем обосновании. Кроме того, общее деление древних горных пород на отдельные типы остается неизменным как в старых представлениях (Белянкин и Петров, 1945), так и в более новых (Афанасьев, 1946), хотя этим типам последний автор и приписывает несколько иной возраст. Поэтому в дальнейшем мы придерживаемся прежнего, более разработанного деления.

Выходы докембрия на Кавказе и в Закавказье представляют собой отдельные участки, обнажающиеся из-под трансгрессивно налегающих на них более молодых отложений. Наибольшие площади древние породы слагают в пределах Главного хребта, где они продолжаются с небольшим перерывом от подножий гор Фишт и Оштен в верховьях р. Белой до Дарьяльского массива, прорезанного р. Терекон. Несколько меньшие площади эти породы слагают в так называемом Дзирульском массиве (Смирнов, Топурия, Белянкин, Петров), расположенном в бассейне рр. Квирилы и Дзирулы в Западной Грузии.

Имеется большое количество мелких выходов, обнажающихся во многих местах Закавказья, где они ассоциируют с метаморфическими сланцами, условно относимыми к палеозою: р. Храм в окрестностях с. Молотово, Локский массив, р. Тертер, сел. Мисхана (Беликов, Казахишвили, Азизбеков, Багдасарян).

Нами изучены образцы гранитов № 703а и 699 из выходов по р. Клухори (Главный Кавказский хребет), гранит № 138 у сел. Мисхана, гранит № 301 с р. Храм.

Таблица 1

#### Петрографическая характеристика докембрийских гранитов

№ образца	Количественно-минералогический состав, объемн. %							№ плагиоклаза	Структура
	кварц	микронити	плагиоклаз	биотит	мусковит	рудные	эпидот		
699	41	10	41	4	4	—	—	31—33	Гипидноморфно-зернистая » » » » » »
703а	30	38	30	2	—	—	—	27—28	
301	45	14	35	5	—	1	—	31	
138	30	—	58	—	5	—	7	2—3	

Краткая петрографическая характеристика этих пород дана в табл. 1. Результаты спектроскопического исследования сведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты спектроскопического исследования докембрийских гранитов

№ образца	V	Ga	Zr	Ni		Ba	Cu	Pb	Cr	Sn	Co	Mn
699	.	.	.	—	0	0	..	...	.	1	—	0
703а	—	..	..	0	..	0	0	0	—	.	—	+
301	.	..	...	—	+	+	.	..	—	—	—	...
138	.	...	...	..	+	0	.	.	.	.	—	0

Условные обозначения здесь и в дальнейшем на всех таблицах следующие:

- отсутствует
- . ничтожные следы
- .. следы
- ... очень слабые линии . . . . .  $n \cdot 10^{-3}$  %
- 0 слабые линии . . . . .  $10^{-2}$  %
- + средние линии . . . . .  $10^{-1}$  %
- ++ выше средних линий . . . . .  $n \cdot 10^{-1}$  %
- 1 сильные и очень сильные линии . . . . . целые %

Из табл. 2 следует, что для всех древних гранитов характерно отсутствие Co и наличие, не более чем следы, Sn и Cr. В виде следов обнаружены Ni, Cu, кроме образца № 703а, где количества этих элементов выше. Для этого же образца характерны большие количества Mn и Pb. Повышенное содержание Ga в образце № 138 связано, вероятно, с наличием в нем мусковита.

ПОРОДЫ ПАЛЕОЗОЯ

Еще менее точно, чем для гранитов Главного хребта, известно истинное геологическое положение северных «красных» гранитов, относимых до сих пор к нижнему палеозою. Выходы этих пород имеются у станции Даховской, по р. Белой, р. Кише, р. Сохраю, по притокам р. Кубани — Индышу, Аман-Колу, Джелан-Колу, по рекам Малке и Муште, в окрестностях Кисловодска. Нами исследован образец гранита № 225 с р. Индыш. Краткая петрографическая характеристика этого гранита представлена в табл. 3; результаты спектроскопического исследования сведены в табл. 4.

Таблица 3

Петрографическая характеристика палеозойского гранита

№ образца	Количественно-минералогический состав, объемн. %							№ плагиоклаза	Структура
	кварц	микронлин	плагноклаз	биотит	рудные	хлорит	апатит		
225	25	22	35	10	1	7	сл.	Альбит вторичный	Гипидиоморфно-зернистая

Результаты спектроскопического исследования палеозойского гранита

№ образца	V	Ga	Zr	Ni	Sr	Ba	Cu	Pb	Cr	Sn	Co	Mn
225	...	..	...	..	+	0	.	.	.	-	-	+

В Индышском граните мы констатируем, таким образом, наличие ничтожных следов Cu, Pb, Cr и следы Ga, Ni; Zr и V встречены в количествах до  $n \cdot 10^{-3}\%$ , а Sr, Ba и Mn — в более значительных количествах (от 0.01 до 0.1% породы). По сравнению с древними гранитами здесь заметно больше V, Mn и Zr.

### ЮРСКИЕ ИНТРУЗИИ

Юрские интрузии мы подразделяем на три группы по следующим местностям: 1) Абхазия, 2) главный надвиг Кавказского хребта и 3) район юго-восточной части Дзирульского массива.

В Абхазии имеются выходы Центрально-Абхазской интрузии по р. Келассури, на горе Схапач, на горе Лыхте. К западу отсюда располагаются выходы по р. Восточной Гумисте, на горе Чумкузбе, к востоку — выходы Горабн, Шопотквари, Амтхела.

Интрузии Главного надвига Кавказского хребта — Аданге, Бакская.

Интрузии района Дзирульского массива — Хевисджвари.

Таблица 5

Петрографическая характеристика юрских интрузий

№ образца	Количественно-минералогический состав, объемн. %											№ плагиоклаза	Структура
	кварц	плагиоклаз	калинчат	биотит	роговая обманка	апатит	рудные	хлорит	сфен	эпидот	целинит		
929	30	30	30	10	—	—	—	—	—	—	—	35	Гранит-порфировая
416	20	40	20	20	—	—	—	—	—	—	—	38	Гипидиоморфнозернистая
937	40	35	12	8	—	—	Следы	5	—	—	—	35	То же
1038	22	53	—	25	—	—	—	—	—	—	—	38	Гранит-порфировая
716	30	27	35	8	—	—	—	—	—	—	—	35—37	Гипидиоморфнозернистая
484	40	45	8	7	—	—	—	—	—	—	—	32	» »
72	—	75	—	8	—	—	1	5	—	3	8	30	» »
359	46	31	15	—	6	Следы	2	—	—	—	—	31	» »
835	20	34	30	5	10	—	1	—	—	—	—	45	Монцит
165	25	33	29	5	—	Следы	Следы	5	—	Следы	3	35—25	Гипидиоморфнозернистая
107	—	46	—	2	—	»	2	—	—	2	48	32	» »
157	40	30	20	10	Следы	—	Следы	—	—	Следы	—	35	» »
76	50	35	9	—	3	—	3	—	—	—	—	54	» »

Нами исследованы следующие образцы: граниты с р. Келассури № 929, гранит горы Схапач № 416, розовый гранит с горы Схапач № 937, граниты с горы Лыхта № 1038, гранит с р. Бзыбь № 716, гранит с Восточной Гумисты № 484, габбро с притока Западной Гумисты № 72, разгнейсованный гранит с горы Аданге № 359, гранит с перевала Нацкал № 835, гранит неоинтрузивный у сел. Хевис-Джвари № 165, аплитовая жила в неогранитах близ сел. Хевис-Джвари № 107, серый гранит у сел. Хуневи № 157, гранит у сел. Славянка № 76. Краткая петрографическая характеристика представлена в табл. 5, результаты спектроскопического анализа — в табл. 6.

Таблица 6

Результаты спектроскопического исследования юрских интрузий

№ образца	V	Ga	Zr	Ni	Sr	Ba	Cu	Pb	Cr	Sn	Co	Mn
929	..	..	..	—	+	0	+	.	—	—	—	+
416	.	..	..	—	+	...	—	..	—	—	—	...
937	...	...	...	—	+	...	...	..	.	—	—	+
1038	...	..	..	.	+	—	..	..	.	—	—	0
716	..	—	—	—	..	—	—	—	—	—	—	...
484	...	0	..	.	+	0	..	..	.	—	—	+
72	0	...	..	..	+	+	0	.	0	—	..	+
359	..	..	...	—	+	—	..	—	—	—	—	0
835	0	..	...	..	+	+	...	..	..	.	—	+
165	...	...	.	..	+	+	..	..	..	.	—	+
107	..	..	..	...	+	+	0	..	..	—	—	0
157	0	..	..	+	+	+	0	..	+	—	—	+
76	..	..	.	—	0	..	0	—	—	—	—	+

Из табл. 6 следует, что в данных образцах (за единичными исключениями) отсутствуют Sn и Co, имеются ничтожные следы или следы (редко до  $10^{-3}$ ) Pb, Zr. Количества Ni и Cr варьируют от ничтожных следов до  $10^{-1}\%$ . Содержание V и Ga — от следов до  $10^{-2}\%$ , а Mn и Sr — до  $0.1\%$ .

### ТРЕТИЧНЫЕ ИНТРУЗИИ

Мы объединяем здесь как палеогеновые, так и неогеновые интрузии; частично, может быть, вошли сюда и некоторые меловые (Закавказье). Встречаются они как на северных склонах Главного Кавказского хребта, в самых высоких частях его, так и в Закавказье, в очень большом количестве. Нами исследованы следующие образцы: гранит Сонгути-дон № 1621, неоинтрузия Тана-дон № 1649, гранит Караугом № 1644, гранодиорит горы Кедабек № 69, гранит с р. Уляшик № 128, гранодиорит сел. Тайчарух № 119, гранит с р. Хумберы № 227, диорит сел. Головино № 92, гранит сел. Бардазор № 278, интрузия Памбак № 247, сиенит сел. Бозикент № 184, порфиroidный гранит у сел. Таштун № 445, порфиroidный гранит перевала Дебаклу № 451. Краткая петрографическая характеристика этих пород представлена в табл. 7, результаты спектроскопического анализа — в табл. 8.

В данных образцах, как следует из табл. 8; в большинстве случаев отсутствует Sn, а также Co, Ni и Cr. Содержание V, Ga, Zr и Cu составляет тысячные доли процента, реже до  $10^{-2}\%$  (как исключение — до  $10^{-1}\%$ ). До  $0.1\%$  доходит содержание Ba (в одном случае — целые проценты) и Mn, и во многих образцах содержится до нескольких десятых долей процента стронция.

## Петрографическая характеристика третичных интрузий

№ образца	Количественно-минералогический состав, объемн. %											№ плагиоклава	Структура	
	кварц	плагиоклаз	кальцит	блотит	роговая обманка	анатит	рудине	сфен	хлорит	эпидот	кальцит			цезиты
1621	30	30	20	10	10	—	Следы	—	—	—	—	—	26	Гипидио-морфно-зернистая
1649	21	47	15.5	15.5	—	—	1	—	—	—	—	—	Альбит	Порфиристая
1644	30	40	15	15	—	—	—	—	—	—	—	—	30	Гипидио-морфно-зернистая
69	36	36	22	—	—	—	2	—	4	—	—	—	36	»
128	30	39	20	—	10	—	Следы	—	1	—	—	—	39	»
119	—	58	25	15	—	Следы	2	Следы	—	—	—	—	34	»
227	46.5	31	14.5	—	6	»	2	—	—	—	—	—	32	»
92	21	58	—	8	8	—	5	—	Следы	Следы	—	—	29	»
278	25	40	25	—	—	Следы	2	—	—	3	—	5	Альбит вторичный	»
247	—	68	9	7.5	6.5	—	4	—	—	—	—	5	42	»
184	49	38	—	6	6	Следы	1	Следы	—	—	—	—	36	»
445	25	44	15	12	—	—	4	—	—	—	—	—	30	»
451	20	44	25	—	—	—	1	—	10	—	—	—	28	»

Таблица 8

## Результаты спектроскопического исследования третичных интрузий

№ образца	V	Ga	Zr	Ni	Sr	Ba	Cu	Pb	Cr	Sn	Co	Mn
1621	..	.	..	—	+	0	..	—	—	—	—	..
1649	...	...	...	.	+	+	0	..	..	—	—	+
1644	...	...	...	—	+	+	—	..	..	—	—	+
69	...	..	—	..	0	..	+	—	..	—	—	0
128	.	...	..	—	++	..	..	..	.	—	—	+
119	0	...	..	—	++	0	0	..	—	—	—	+
227	..	..	..	—	++	+	..	..	—	—	—	+
92	+	...	..	..	++	+	0	..	.	—	..	+
278	...	...	0	—	+	+	..	..	—	—	..	+
247	—	..	—	—	—	..	0	—	—	—	—	0
184	0	...	..	.	++	1	...	.	..	—	—	+
445	0	..	..	..	+	0	...	..	..	—	..	+
451	0	...	0	..	+	+	...	..	..	—	..	+

## ТЕШЕНИТЫ

Тешениты являются своеобразными габброидными породами Закавказья специфически полущелочного характера. Поэтому мы выделяем их в отдельную группу, хотя они и являются неинтрузиями, вероятнее всего третичными (конец палеогена).

Выходы тешенитов встречаются в следующих районах Закавказья: 1) в окрестностях Кутаиси, 2) в районе г. Ахалциха, 3) в Кахетии у сел.

Мажалояни, 4) в восточной части нагорного Карабаха, 5) в южной части Талыша.

В наших коллекциях оказались представленными тешениты Кутаисского и Ахалцихского районов: из Кутаисской группы — тешениты Опурачеты № 241 (меланократовый) и № 242 (лейкократовый), близ сел. Курсеби № 264, близ сел. Никорцминда № 274; из района Ахалциха — тешениты близ сел. Копадзе № 41, 49, 249; близ сел. Сакунет № 54, 58; близ сел. Мух № 208, близ Цхалбила № 343, близ сел. Аспиндза № 325, близ сел. Цниси № 365.

Краткая петрографическая характеристика этих пород приведена в табл. 9. Результаты спектроскопического анализа собраны в табл. 10.

Таблица 9

**Петрографическая характеристика тешенитов**

№ образца	Количественно-минералогический состав, объемн. %													№ плагиоклава	Структура											
	плагиоклаз	цеолиты	пироксен	биотит	хлорит	магнетит	оливин	фельдшпатид	апатит	анортит	титанит	роговая обманка	Псевдоморфозы по оливину													
41	—	24	28	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	} Офитовая		
49	22	—	41.1	8.4	0.1	3.6	5.9	16.9	1.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		66	
249	34	15	30	—	20	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		48	
54	26.5	21	37	5	8.5	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	45
58	9.1	39.1	9.1	11.2	—	1.2	—	—	1.8	28.2	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	28
208	59	6	18	—	4	3	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	46
343	41	31	20	2	2	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	31
325	41	16	26	2	2	3	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	29
365	21	32	21	10	—	4	10	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	80
241	65	10	15	3	4	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	34
242	60	5	20	сл.	5	2	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Эпидот 3	—	38	
264	52.2	26.8	8.9	0.7	8.2	3.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	56	
274	30	46	15	—	5	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50—60	

Таблица 10

**Результаты спектроскопического исследования тешенитов**

№ образца	V	Ga	Zr	Ni	Sr	Ba	Cu	Pb	Cr	Sn	Co	Mn
41	..	..	—	+	++	0	0	..	+	—	..	0
49	...	..	..	+	++	0	0	..	+	—	..	0
249	...	..	..	0	+	0	0	..	0	—	..	0
54	...	..	..	0	+	+	0	..	+	—	..	0
58	...	..	..	0	++	+	0	..	0	—	..	0
208	...	..	..	0	++	0	0	..	+	—	..	0
343	0	..	..	..	++	+	..	..	+	—	..	+
325	0	..	..	+	1	++	0	..	+	—	..	+
365	+	..	..	..	1	++	0	..	+	—	..	+
241	..	..	..	..	..	+	0	..	..	—	..	0
242	..	..	..	..	+	..	0	..	+	—	..	0
264	..	..	..	+	+	..	0	..	+	—	..	0
274	..	..	..	0	+	0	0	..	..	—	..	0

По этим данным, характерно отсутствие в тешенитах Sn и почти полное отсутствие Pb. Во всех образцах (за небольшими исключениями) присутствует в виде следов Co, а также Ga и Zr. В несколько больших количествах (до  $n \cdot 10^{-3}\%$ , реже до  $10^{-1}\%$ ) содержится V. Количество Ni, Ba, Cu, Cr, Mn в большинстве случаев равно или выше  $10^{-2}\%$ , а содержание Sr достигает  $n \cdot 10^{-1}\%$ , а иногда и целых процентов.

Сравнивая два тешенита — меланократовый и лейкократовый, взятые из одного района близ сел. Опурчхет — № 241 и 242, мы видим наличие в больших количествах в лейкократовом образце элементов Zr, Ni, Ba, Sr, Cr, Co и в меньшем количестве Cu. Большие количества V соответствуют увеличению содержания (в процентах) пироксена в породе.

### ПОСЛЕДНИЕ ФАЗЫ ИНТРУЗИИ

На Северном Кавказе и в Закавказье встречаются некоторые интересные магматические образования, отличающиеся двумя характерными особенностями от других пород: 1) они произошли в недавнее время и 2) залегают весьма неглубоко, так что местами почти переходят в лавы. К таким образованиям мы относим, в частности, делленит Тырны-Ауза на Северном Кавказе, лакколлиты Нахичевани, трахит у сел. Элпин в Закавказье. Нами собраны и исследованы образцы всех этих пород: делленит Тырны-Ауза № 40, порода горы Нагаджир из лакколлитов Нахичевани № 394, трахит сел. Элпин № 244.

Краткая петрографическая характеристика их сведена в табл. 11; результаты спектроскопического исследования собраны в табл. 12.

Таблица 11

Петрографическая характеристика последних фаз интрузий

№ образца	Количественно-минералогический состав, объемн. %									№ плагиоклаза	Структура
	плагиоклаз	кальцит	биотит	роговая обманка	кварц	рудные	пироксен	апатит	основная масса		
40	17.61	11.02	6.4	—	7.64	0.67	—	—	56.5	31	Трахитовая
394	28.26	2.17	—	8.5	—	2.19	—	—	58.88	26	»
244	21.8	6.06	6.4	—	—	3.44	—	—	62.3	30	»

Таблица 12

Результаты спектроскопического исследования последних фаз интрузий

№ образца	V	Ga	Zr	Ni	Sr	Ba	Cu	Pb	Cr	Sn	Co	Mn
40	...	...	...	.	+	+	.	...	..	.	—	+
394	...	...	...	.	++	+	...	...	.	—	..	+
244	0	..	0	..	+	+	0	...	..	—	..	0

Из полученных данных следует, что почти полностью отсутствуют в породах Sn и Co; содержание Cr и Ni незначительно. Элементы V, Ga, Pb, Cu находятся в количествах до  $n \cdot 10^{-3}\%$  (реже до  $10^{-2}\%$ ); Ba и Mn составляют 0.1%, а Sr даже несколько десятых долей процента породы.

### ЭФФУЗИВНЫЕ ПОРОДЫ

Эффузивные породы привлекали к себе в последнее время значительно меньше внимания, чем интрузивные, и у нас они представлены тоже соответственно значительно меньшим числом образцов. Здесь мы перечисляем их также по возрастному принципу — от более древних к более молодым. Эффузивов палеозоя уверенно назвать нельзя. Таким образом, они начинаются здесь с юрского периода, к которому отнесены диабазы и порфириды в сланцах Главного хребта, порфириды Шорапани, Рикотис-Цхали. К меловым породам относятся базальты свиты Мтавари, р. Агаскури, окрестностей г. Кутаиси, порфириды восточной части Грузии, Аджаро-Триалетии. Третичные эффузивы выходят по р. Арагве, в Триалетском хребте, близ оз. Гокча, в Карабахе, в районе г. Ахалциха.

К четвертичным лавам в Закавказье относятся базальты окрестностей Чиатури, породы Годерского перевала, мелкие выходы Ахалциха, Ахалкалак, Алагеза, Даралагеца, Гориси.

В районе Главного Кавказского хребта четвертичный возраст имеют лавы Эльбруса, бассейна рр. Чегема и Череха, района Казбека, а также района Кельского плато, южно-осетинские лавы.

Нами исследованы следующие образцы: порфирит Шорапани № 381, порфирит Рикотис-Цхали № 162, порфирит р. Индыш № 222, базальт р. Агаскури № 350, базальт окр. Кутаиси № 345, базальт Чиатури № 363 и № 367, андезит Цхра-Цхаро № 91, порфирит у сел. Борити № 150, базальт по р. Чобаретис-Цхали № 195, базальт у сел. Чобарети № 203.

Краткая петрографическая характеристика этих пород представлена в табл. 13; результаты спектроскопического исследования сведены в табл. 14.

Таблица 13

Петрографическая характеристика эффузивных пород

№ образца	Количественно-минералогический состав, объемн. %											№ плагиоклаза	Структура		
	оливин	пироксен	роговая обманка	кварц	плагиоклаз	магнетит	стекло	анортотлаз	биотит	апатит	цеолиты			хлорит	кальцит
381	—	—	—	—	—	—	17	—	—	—	80	—	3	—	Микролитовая » Микролитовая Флюидальная
162	—	—	—	25	37	3	—	12	15	—	—	8	—	40	
222	сл.	—	5	10	44	—	—	10	3	—	25	—	3	33	
350	12.7	20.7	—	—	56.5	3.8	—	2.4	0.3	0.8	1.6	0.9	0.1	65—20	
345	—	5	—	—	28	2	60	—	—	—	5	—	—	—	
363	—	10	12	—	50	2	—	20	6	—	—	—	—	70—80	
367	5	25	—	—	62	3	—	—	—	—	—	5	—	54	
150	—	31	—	—	57	2	—	—	—	—	—	10	—	34	
195	—	22	—	—	50	3	—	—	—	—	—	20	5	70 до 25	
203	10	15	—	—	73	2	—	—	—	—	—	—	—	52	
91	—	10	—	—	54	1	35	—	—	—	—	—	—	48	

Таким образом, в эффузивах во всех образцах отсутствует Sn и почти во всех Pb. В виде следов во всех образцах присутствуют Ga, Zr, а также

**Результаты спектроскопического исследования  
эффузивных пород**

№ образца	V	Ga	Zr	Ni	Sr	Ba	Cu	Pb	Cr	Sn	Co	Mn
	381	...	..	—	..	...	..	...	—	..	—	—
162	...	..	..	+	0	+	+	—	+	—	—	+
222	0	..	...	—	+	+	—	—	+	—	—	+
350	...	..	..	+	+	0	0	—	+	—	..	0
345	...	..	..	+	++	...	0	—	+	—	...	+
363	.	..	..	+	++	..	0	—	+	—	..	0
367	...	..	..	+	++	+	0	—	+	—	..	0
150	...	..	..	+	++	0	0	—	+	—	..	0
195	...	..	..	+	1	...	0	—	0	—	—	+
203	0	..	—	+	+	...	0	—	+	—	—	++
91	...	...	..	+	++	+	0	.	0	—	..	+

во многих образцах Co. В больших количествах (до  $n \cdot 10^{-3}\%$ , реже до  $10^{-2}\%$ ) встречается V. Количества Ba и Cu достигают 0.01%, иногда 0.1%, а Ni, Cr, Ba и Mn — до 0.1%. Содержание Sr закономерно увеличивается от  $n \cdot 10^{-3}\%$  в юрских порфиритах до нескольких десятых долей процента в четвертичных породах.

Из приведенных данных следует, что во всех изученных породах, независимо от характера и возраста, находятся в виде ничтожных следов V, Ga и Zr.

Для всех пород характерны также значительные количества Ba, Mn и Sr (до  $10^{-1}\%$ ). В некоторых, более молодых породах количество стронция доходит до нескольких десятых долей процента. Элементы Cu, Ni, Pb, Cr, Co, Sn распределяются в породах по-разному, поэтому среднее содержание их представлено в отдельных группах пород (табл. 15).

Из этих данных можно сделать следующие выводы:

- 1) олово встречено только в древних породах;
- 2) в древних же породах содержатся большие количества свинца;
- 3) в остальном распределение микроэлементов одинаково для всех гранитных пород, независимо от возраста;
- 4) полное совпадение наблюдается в распределении микроэлементов в тешенитах и эффузивах;

Таблица 15

**Распределение элементов в породах**

Характер породы	Число исследованных образцов	Cu		Ni		Pb		Cr		Co		Sn	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
		Древние . . . . .	4	4	..	2	.	4	...	2	.	—	—
Палеозойские . . . . .	1	1	.	1	..	1	..	1	.	—	—	—	—
Неоинтрузии юрские . . . . .	13	11	...	7	.	10	.	8	.	1	—	1	—
Неоинтрузии третичные . . . . .	13	12	...	6	.	10	.	7	.	4	—	—	—
Тешениты . . . . .	13	13	0	13	0	6	.	13	0	10	..	—	—
Последние фазы интрузий	3	3	...	3	.	3	...	3	..	2	.	1	—
Эффузивные породы . . . . .	11	11	0	11	0	1	—	11	0	6	.	—	—

a — количество образцов, имеющих в своем составе данный элемент;  
b — среднее содержание элемента для всех образцов.

5) в отличие от других пород для только что названных двух групп характерно повышенное содержание Cu, Ni, Sr и Co, а также меньшее содержание Pb; сходство тешенитов и эффузивов и отличие их от других пород могут быть объяснены габброидным характером тешенитов и преимущественной принадлежностью изученных эффузивов к базальтовым;

6) особо подчеркнем постоянное, относительно высокое содержание стронция в породах Кавказа и Закавказья. О наличии стронциевых минералов в породах Северного Кавказа указывает в своих исследованиях по древнему магматизму Центрального Кавказа Г. Д. Афанасьев (1946, 1948). Наличие стронция в породах Закавказья отмечает в неопубликованной еще работе о цеолитах Грузии Г. В. Гвахария. На основании всего изложенного можно сказать, что в большинстве исследованных пород Кавказа и Закавказья стронций преобладает над барием.

Все приведенные здесь спектральные определения выполнены под непосредственным руководством доктора физико-математических наук С. А. Боровика. Большую помощь при выполнении работы оказал проф. В. П. Петров. Обоим названным лицам автор приносит искреннюю благодарность.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- А ф а н а с ь е в Г. Д. О древних интрузивных циклах Северо-Западного Кавказа. Доклады Акад. Наук СССР, 1946, 54, № 5.  
Б е л я н к и н Д. С. и П е т р о в В. П. Петрография Грузии. Петрография СССР, сер. 1, 1945, вып. 11.  
К а ш к а й М. А. Основные и ультраосновные породы Азербайджана. Баку. АН Азербайдж. ССР, 1947, 198.  
N o l l W. Geochemie des Strontiums. Chem. d. Erde, 1933/34, 8, H. 4.
-

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

**ИТОГИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
СУЛЬФИДНО-СИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ<sup>1</sup>****ВВЕДЕНИЕ**

Вопрос о взаимодействии между сульфидами и силикатами при высоких температурах представляет большой интерес для многих областей науки.

1. По данным геологических наблюдений, некоторые рудные месторождения цветных металлов образовались вследствие ликвационной дифференциации магмы, разделившейся на две несмешивающиеся жидкости, из которых более тяжелая сульфидная магма дала начало месторождениям цветных металлов (магматические месторождения Ni, Cu). Для подтверждения этой гипотезы и приложения ее к поискам месторождений требуется иметь достоверные сведения о взаимодействии расплавленных силикатов и сульфидов.

2. При обсуждении проблемы внутреннего строения земли неоднократно высказывалось предположение о наличии в недрах нашей планеты, кроме железного ядра, сульфидной оболочки, на которой находится оболочка силикатов (представление о земле как о трехфазной системе). Образование этих оболочек объясняется некоторыми авторами наличием области равновесия трех жидких фаз в системе металл — сульфид — силикат.

3. В технологии цветных металлов сульфиды меди, никеля, цинка, свинца вместе с сульфидами железа образуют штейны, являющиеся основными полупродуктами при получении металлов.

Не преувеличивая, можно сказать, что в большинстве процессов выплавки цветных металлов происходит взаимодействие сульфидов с силикатами. Знание сущности этого взаимодействия необходимо для правильного управления технологическими процессами.

4. При выплавке чугуна и стали стремятся получить продукт с минимальным содержанием серы, являющейся одной из наиболее вредных примесей. Извлечение серы из жидкого металла обычно осуществляется с помощью расплавленных силикатов (шлаков).

В соответствии с перечисленным, сульфидно-силикатные системы изучались с различных точек зрения.

Лучше всего этот вопрос разработан применительно к нуждам черной

<sup>1</sup> По литературным данным до 1949 г.

металлургии. Здесь задача заключается в раскрытии законов распределения серы между жидким металлом и силикатным расплавом при небольших концентрациях серы. Имеется обширный и заслуживающий доверия экспериментальный материал. Создана теория электролитической диссоциации шлаковых расплавов (Темкин, 1946), которая, несмотря на некоторые ограничения, связанные с применением ее к расплавам, содержащим значительные количества  $\text{SiO}_2$ , дает качественно правильную трактовку опытных фактов, а в более простых случаях также и количественный расчет процесса.

В технологии цветных металлов приходится иметь дело с расплавами, содержащими главным образом сульфиды, при значительно меньших, но все же весьма существенных количествах свободного металла. В отличие от процессов черной металлургии, здесь обычно имеется смесь сульфидов нескольких металлов. Взаимодействие таких сульфидных расплавов с силикатами изучено несравненно хуже как в части экспериментального материала, так и в теоретических обобщениях.

Для понимания геологических процессов необходимо иметь сведения о взаимодействии силикатов с сульфидами, не содержащими избытка металла, а, напротив, часто содержащими избыток серы. Наибольший интерес представляет вопрос о взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии, о границах гетерогенных областей в этих системах.

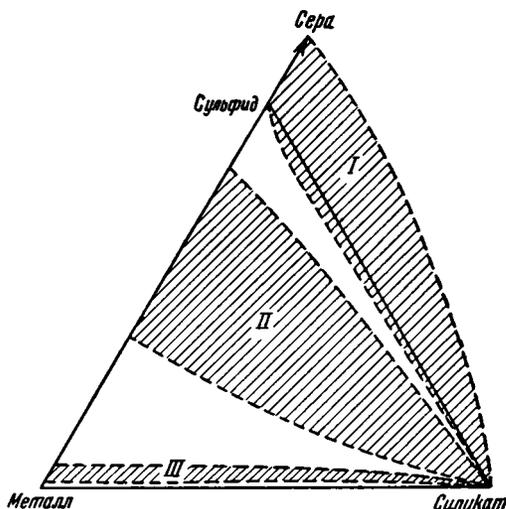
Такие системы изучены настолько мало, что спорными остаются самые общие качественные характеристики.

Распределение объектов изучения в сульфидно-силикатных системах поясняется графически фиг. 1, на которой схематически в виде тройной системы даны соотношения основных компонентов в системах, относящихся к перечисленным областям знаний (фактически входящие сюда реальные физикохимические системы часто состоят из большого числа компонентов). Весь треугольник, не изученный в целом ни для одного конкретного случая, отвечает физико-химическим основам внутреннего строения земли. Заштрихованные поля обозначают: I — область интересов геологии магматических сульфидных месторождений, II — область интересов технологии цветных металлов, III — область интересов черной металлургии.

Таким образом, сульфидно-силикатные системы, в собственном смысле этого слова (т. е. область I на фиг. 1), до настоящего времени интересовали только геологов. Последнее обстоятельство наложило особую окраску на характер наших знаний этих систем:

1) результаты лабораторных исследований не проверялись в заводской практике, так как нет технологических процессов, в которых бы велись плавки силикатов с сульфидами, не содержащими избытка металла;

2) данные, полученные из практики металлургии цветных металлов,



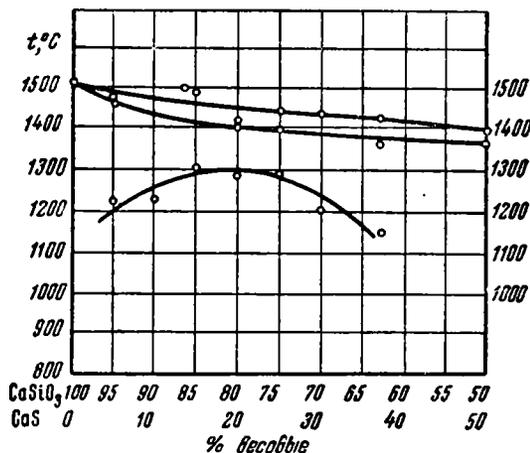
Фиг. 1. Распределение объектов изучения различными отраслями науки в сульфидно-силикатных системах.

очень часто и без должной осмотрительности переносились на сульфидно-силикатные системы, т. е. сведения, верные для области II схемы, приведенной на фиг. 1, без всяких изменений переносились на область I, что приводило в некоторых случаях к существенным ошибкам;

3) экспериментальные работы проводились в большинстве случаев на невысоком техническом уровне, зачастую просто непродуманно, так сказать, любительскими средствами, без достаточного учета как экспериментальных трудностей, так и основных положений физической химии.

### РАЗБОР РАБОТ

Первое экспериментальное исследование сульфидно-силикатной системы выполнено в 1910 г. П. И. Лебедевым, бывшим тогда студентом Петербургского политехнического института. В то время сведения о сульфидно-

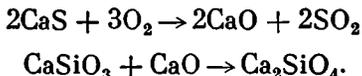


Фиг. 2. Система CaS — CaSiO<sub>3</sub> по П. И. Лебедеву.

какой CaS образует с CaSiO<sub>3</sub> непрерывный ряд твердых растворов. При температурах 1300—1200° твердые растворы распадаются. Смеси, содержавшие более 50% CaS, не изучались потому, что вместе с увеличением концентрации сульфида возрастали экспериментальные затруднения.

Приведенную диаграмму нельзя считать вполне обоснованной, так как применение термографии к изучению равновесных состояний сульфидно-силикатных систем крайне затруднительно и ненадежно (см. разбор работ Волоскова, Глазера и Эндрию). Подтверждением этого может служить неполное соответствие диаграммы приведенным в работе термическим эффектам. Во многих случаях термические эффекты, которые, согласно диаграмме, должны были возникнуть, фактически не наблюдались.

Затруднения, связанные с применением термографии, усугублялись тем, что Лебедеву не удалось полностью устранить окисление CaS кислородом воздуха. Действительно, расплавы CaSiO<sub>3</sub> + CaS во многих случаях рассыпались при охлаждении, что является признаком появления в системе Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, образующейся по реакции:

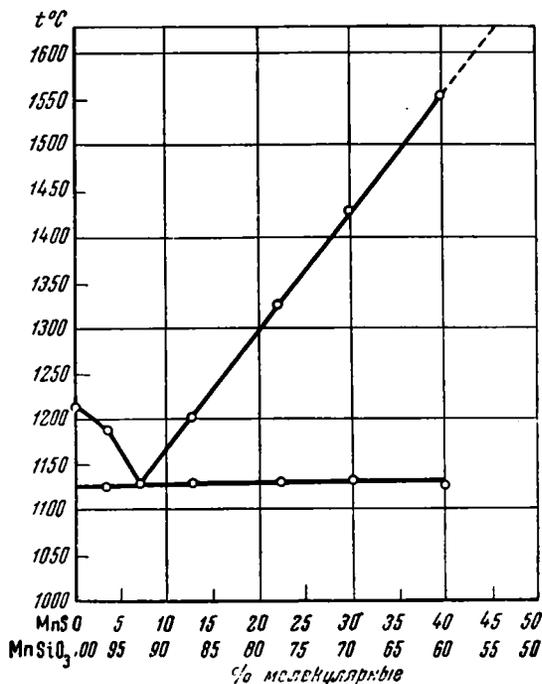


$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  претерпевает при  $675^\circ$  полиморфное превращение, связанное со значительным увеличением объема, в результате чего остывший расплав рассыпается в порошок. Это обстоятельство дало повод Фогту, а затем и Глазеру, изучавшему ту же систему, объявить результаты Лебедева совершенно неправильными.

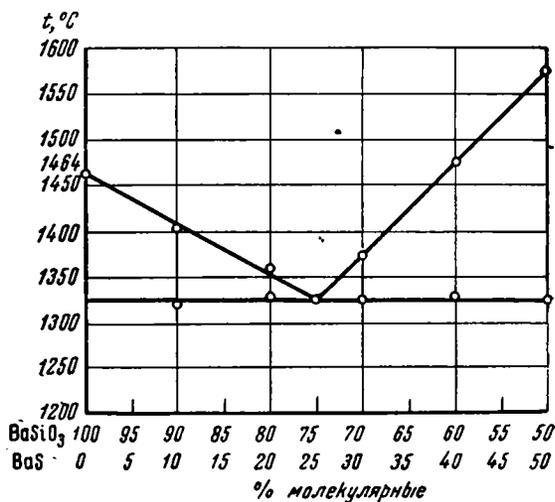
Указанные критики, однако, правы лишь отчасти. Дело в том, что выводы Лебедева в значительной степени обоснованы изучением шлифов, приготовлявшихся, естественно, только из материала тех плавов, в которых окисление  $\text{CaS}$  не прошло в значительных количествах и плав не рассыпался. Кроме того, как будет показано далее, экспериментальная техника Глазера и результаты его работы сами являются не менее спорными, а последующие работы (проведенные А. И. Цветковым) скорее подтверждают представления Лебедева, чем опровергают их.

Следует поэтому отдать должное экспериментальному искусству Лебедева, сумевшему, несмотря на низкий уровень лабораторной техники того времени, получить результаты, верные хотя бы частично.

Продолжением исследований П. И. Лебедева является работа А. Волоскова (1911), изучавшего системы  $\text{MnSiO}_3 - \text{MnS}$ ,  $\text{BaSiO}_3 - \text{BaS}$ ,  $\text{BaSiO}_3 - \text{MnS}$ ,  $\text{BaSiO}_3 - \text{FeS}$ . Плавление веществ, так же как и у Лебедева, проводилось в угольных тиглях в криптоловой печи. Для уменьшения окисления сульфидов во время плавки шихта загружалась в заранее разогретый тигель; анализы показали, что при таком способе работы выгорание серы составляло не более 0.3%. Здесь, конечно, не малое значение имело действие угольного тигля и криптола, предохранявших

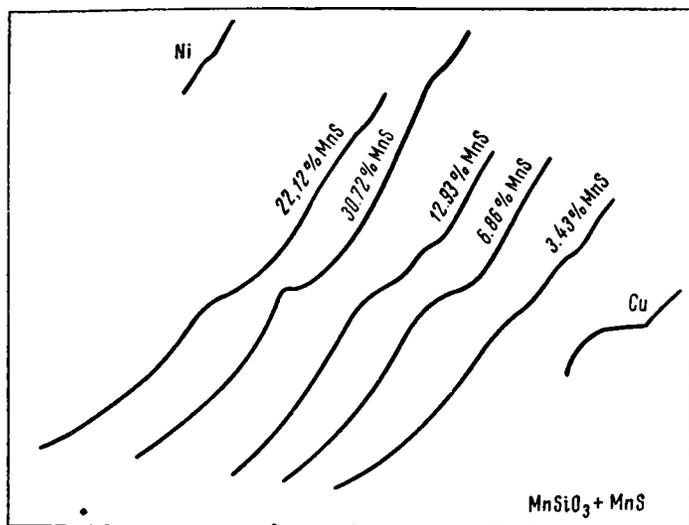


Фиг. 3. Система  $\text{MnS} - \text{MnSiO}_3$  по Волоскову.

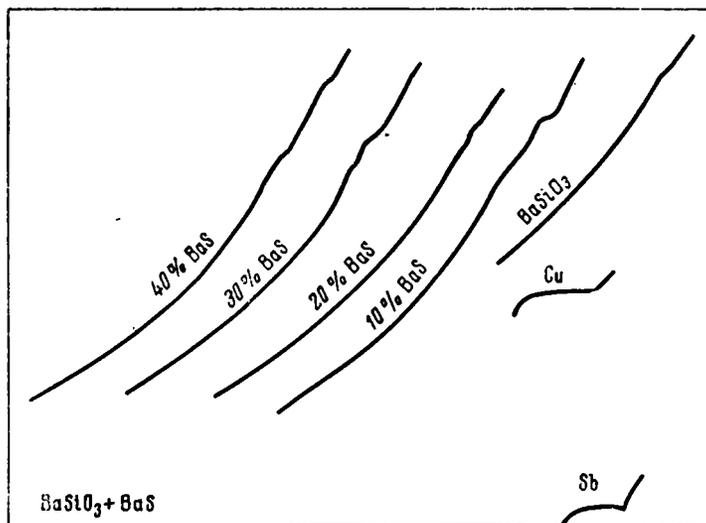


Фиг. 4. Система  $\text{BaS} - \text{BaSiO}_3$  по Волоскову.

шихту от проникновения кислорода. Кривые охлаждения записывались пирометром Курнакова с помощью термопары платина — платинородий. Термопара защищалась от агрессивных расплавов фарфоровой трубкой, которая, однако, сама разъедалась настолько быстро, что ее приходилось заменять при каждом опыте. В некоторых случаях защитная фарфоровая трубочка термопары покрывалась тонким слоем платины, что все же не устранило полностью разъедающего действия расплава. На основании



Фиг. 5. Термограммы к системе  $MnS - MnSiO_3$  по Волоскову.



Фиг. 6. Термограммы к системе  $BaS - BaSiO_3$  по Волоскову.

термограмм автором были даны диаграммы плавкостей систем  $MnS - MnSiO_3$  и  $BaS - BaSiO_3$  (фиг. 3 и 4). Согласно этим диаграммам, обе пары веществ дают системы с простой эвтектикой; образования несмешивающихся жидкостей не наблюдается. Плавки  $BaSiO_3$  с  $MnS$  дали сходные результаты. При попытках сплавить  $FeS$  с  $BaSiO_3$  образовывались две жидкости — сульфидная и силикатная; последняя содержала до 10%

растворенного FeS. На фиг. 5 и 6 представлены термограммы, послужившие основанием для построения приведенных диаграмм.

Обращает на себя внимание недостаточная отчетливость температурных остановок и перегибов на кривых охлаждения. Это связано с общими затруднениями, которыми сопровождается применение термографии для определения равновесных точек силикатных систем: склонность к значительному переохлаждению, малые тепловые эффекты, низкая теплопроводность расплавов. Эти затруднения уже сами по себе настолько значительны, что термография в настоящее время для определения равновесных точек силикатных систем применяется очень редко. В рассматриваемом случае затруднения усугубляются необходимостью применять фарфоровые трубки для защиты термопары от весьма агрессивных сульфидов. Тем самым тепловой контакт между расплавом и термопарой значительно ухудшается, что еще более понижает отчетливость записей тепловых эффектов.

Вторым слабым местом в работе Волоскова было применение угольных тиглей. Для системы  $BaSiO_3 - BaS$  действие углерода может не вызывать серьезного беспокойства, так как восстановление силикатов щелочноземельных элементов при температуре до  $1600^\circ$  протекает еще очень медленно. Изучение системы  $MnS - MnSiO_3$  в присутствии углерода уже вызывает опасение, что отмечается и самим автором исследования, наблюдавшим восстановление силиката марганца в смесях, содержащих много  $MnS$ , и поэтому нагревавшихся до более высоких температур (см. диаграмму, фиг. 3). Однако если в этом случае использование угольных тиглей при осторожной работе еще возможно, то при сплавлении сернистого железа с силикатами присутствие углерода совершенно недопустимо: это может вызвать весьма существенные, коренные изменения в системе. Волосков не учел последнего обстоятельства, и на нем необходимо остановиться подробнее, тем более, что те же экспериментальные ошибки повторяются и в более поздних работах.

Прежде всего необходимо отметить, что углерод может в значительных количествах растворяться в расплавленном сульфиде железа, и в системе  $Fe - S - C$  могут образоваться две жидкие фазы, из которых одна обогащена Fe и C, а другая FeS. При  $1200-1300^\circ$  для такого расслоения достаточно 4% C (Хансен, 1941). Таким образом, уже простое растворение углерода в сульфидном расплаве может привести к образованию двух жидких фаз, не имеющих, однако, отношения к изучавшейся системе сульфид — силикат.

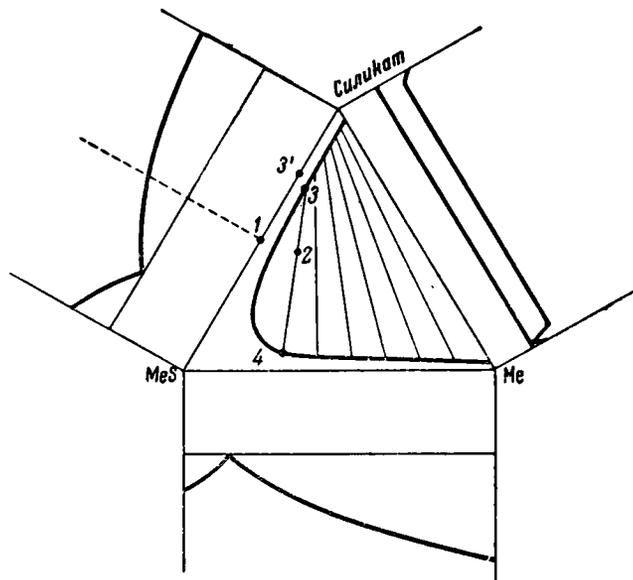
Далее, присутствие углерода неизбежно должно вызвать восстановление железа до металлического. При температурах, с которыми работал Волосков ( $1375^\circ$ ), протекают следующие процессы (в жидкой фазе):

$FeS + \text{силикат бария} \rightarrow \text{силикат железа} + BaS$ . Силикат железа восстанавливается углеродом до металла, например  $Fe_2SiO_4 + C \rightarrow 2Fe + SiO_2 + CO$ ; принимая, что в расплавленном силикате фактически находятся ионы (например,  $Fe^{++}$ ,  $S^{-}$ ,  $Ba^{++}$ ,  $O^{-}$ ,  $SiO_4^{-}$ ), этот процесс можно записать проще:  $Fe^{++} + O^{-} + C = Fe + CO$ .

Другими словами, плавление смеси из FeS и силиката в присутствии углерода неизбежно приводит к появлению металлического железа. Изменения в системе, которые в наших случаях могут произойти, показаны на схеме фиг. 7. Положим, что интересующий нас сульфид  $MeS$  и силикат смешиваются в жидком состоянии во всех отношениях и образуют систему с простой эвтектикой. Пусть такие же взаимоотношения имеются и в системе сульфид — металл (это известно, например, для  $Fe - FeS$ ,  $Ni - NiS$ ,  $Co - CoS$ ). Известно, что в системе металл — силикат компоненты обычно не взаимодействуют друг с другом и дают разрыв смесиности в жидком состоянии, простирающийся практически на все

концентрации. Тогда в тройной системе металл — сульфид — силикат неизбежно должна быть область гетерогенного равновесия двух жидких фаз, ограниченная на фигуре бинодальной кривой, опирающейся на сторону треугольника металл — силикат.

Пусть экспериментатор, в задачу которого входит изучение только системы сульфид — силикат, не замечает того, что в процессе плавки его смесь обогащается металлом и вследствие этого вместо взятого вначале образца, состав которого дается, например, точкой 1, фактически наблюдается поведение состава, изображаемого точкой 2. Тогда вместо одной



Фиг. 7. Схема влияния избыточного металла на явления в сульфидно-силикатных системах.

жидкости, которая должна была бы образоваться при нагревании первой смеси, в тигле будут наблюдаться две жидкости, составы которых даются точками 3 и 4. Из них точка 3 представляет собой в основном силикатный расплав с некоторой концентрацией растворенного сульфида, а точка 4 — сплав, состоящий, главным образом, из сульфида и металла.

Таким образом, результат опыта (наличие двух жидких фаз) не будет совпадать с фактическими свойствами изучаемой системы, которая характеризуется неограниченной смесимостью компонентов в жидком состоянии. По той же причине наблюдаемая концентрация сульфида в силикатной части расплава (отрезок Силикат — 3' на диаграмме) соответствует не растворимости первого, а представляет собой содержание сульфида, соответствующее распределению его между двумя несмешивающимися жидкостями (силикатной и сульфидно-металлической).

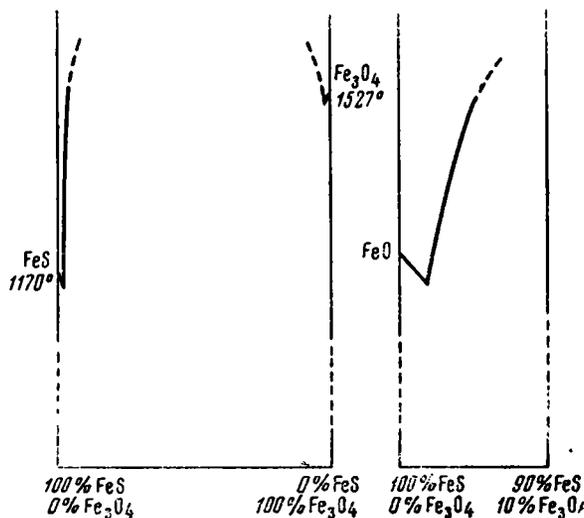
Следовательно, описанное Волосковым образование двух жидких фаз при сплавлении  $\text{BaSiO}_3 + \text{FeS}$  в угольном тигле могло наблюдаться благодаря обогащению системы свободным железом независимо от фактических взаимоотношений компонентов в чистом состоянии. Необходимо поэтому признать, что результат Волоскова в части разрыва смесимости  $\text{FeS}$  и  $\text{BaSiO}_3$  в жидком состоянии экспериментально не доказан.

В 1919 г. была опубликована монография Фогта, в которой собраны его многолетние исследования сульфидно-силикатных систем. Экспериментальных исследований в собственном смысле этого слова у Фогта немного.

Большинство выводов сделано в результате наблюдений над шлаками и штейнами на заводах черной и цветной металлургии.

В первой части этой работы «Сульфидные расплавы» дается обзор данных о сульфидах и некоторых бинарных сульфидных системах. Эти материалы к настоящему времени устарели и касаться их нет необходимости, так как за прошедшее с тех пор время в печати появилось много новых исследований.

Необходимо остановиться лишь на разделах «О растворимости  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в сульфидных расплавах» и «О ничтожной растворимости силикатов в сульфидных расплавах».



Фиг. 8. Система  $\text{FeS} - \text{Fe}_3\text{O}_4$  по Фогту.

Вопросу о растворимости окислов и силикатов в сульфидах посвящено еще очень мало работ, и данные Фогта широко используются. В полированных шлифах медных штейнов им было обнаружено небольшое количество магнетита. В качестве примера приведем один из анализов такого штейна: 94%  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 4.78%  $\text{FeS}$ , 0.36%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 0.6%  $\text{NiS}$ ,  $\text{CoS}$ .

У штейнов, содержащих только 30—35%  $\text{Cu}_2\text{S}$ , количество магнетита может возрастать до 3%. При этом в штейнах, содержащих  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , никогда не обнаруживается металлическое железо; наоборот, в штейнах, содержащих металлическое железо, никогда не наблюдается магнетит. Это объясняется, по мнению Фогта, тем, что  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} \rightarrow 4\text{FeO}$ , а  $\text{FeO}$  полностью переходит в шлаковую фазу. Таким образом, утверждается ничтожная растворимость и  $\text{FeO}$  в сульфидных расплавах. На основании того, что магнетит в шлифах наблюдается в виде хорошо образованных кристаллов, делается вывод о первичном выделении этих кристаллов из расплава. Сопоставляя все эти рассуждения, Фогт приходит к выводу о том, что растворимость  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в сульфидных расплавах ничтожна и что эвтектика в системе магнетит — сульфид лежит при содержании магнетита, не превышающем нескольких десятых долей процента.

Так как при микроскопическом изучении шлифов разнообразных штейнов никогда не удавалось наблюдать силикатов, выкристаллизовавшихся из сульфидного расплава, то, по мнению Фогта, отсюда следует заключение об исчезающе малой растворимости силикатов в расплавленных сульфидах.

По поводу этих рассуждений необходимо заметить, что данные Фогта относятся к сульфидам, состоящим главным образом из  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Распространение

этих данных на все сульфидные расплавы ничем не оправдано. Эта ошибка очень распространена; например, сам Фогт, изображая графически результаты своих исследований, чертит диаграмму плавкостей  $\text{FeS} - \text{Fe}_3\text{O}_4$  (фиг. 8), хотя чистым  $\text{FeS}$  он никогда не пользовался.

В разделе «Об ограниченной взаимной растворимости  $\text{FeS}$  в силикатных расплавах, богатых  $\text{FeO}$ » Фогт на основании анализов медных шлаков и штейнов рассчитывает растворимость  $\text{FeS}$  в силикатах. При этом он делает допущение о том, что вся медь, обнаруженная в шлаке, находится в нем в виде  $\text{Cu}_2\text{S}$  во взвешенном состоянии. Тем самым без достаточных оснований постулируется полная нерастворимость  $\text{Cu}_2\text{S}$  в силикатных расплавах. Остальная сера предполагается связанной в виде  $\text{FeS}$ , находящегося в растворенном состоянии. Между тем еще в 1916 г. В. А. Ванюков показал, что в шлаках, образующихся при выплавке медного штейна (30%  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), всегда содержится некоторое количество растворенной меди.

Ниже приведена таблица Фогта для растворимости  $\text{FeS}$  в расплавленных силикатах при  $1300^\circ$ , полученная в результате расчета многих анализов заводских шлаков (табл. 1).

Таблица 1

Растворимость  $\text{FeS}$  в силикатных расплавах при  $1300^\circ$  (по Фогту)

Состав силикатного расплава, вес. %			Растворимость $\text{FeS}$ , вес. %
$\text{SiO}_2$	$\text{FeO}$	Остальные	
20	60	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Около 4.5
30	50	$\text{CaO}$	» 3.0
35	45	$\text{MgO}$	2.5
40	40	и т. д.	1.5
45	35		0.5—1.0

Данные этой таблицы получены из определений концентрации серы в шлаке, находившемся в равновесии со штейнами следующих составов (содержание в процентах):

Fe	Cu	S
52—47	20—25	27
48—44	25—29	26
45—39	29—35	25
40—34	35—41	24

Таким образом, здесь неправильно применяется термин «растворимость». Растворимостью вещества  $A$  в фазе  $\Phi$  называется, как известно, концентрация вещества  $A$  в  $\Phi$ , когда вещество  $A$  в чистом виде находится в равновесии с фазой  $\Phi$ . Если  $A$  смешано с какими-либо другими веществами и эта смесь находится в равновесии с фазой  $\Phi$ , то концентрация  $A$  в ней будет соответствовать уже не растворимости, а распределению концентраций между двумя несмешивающимися фазами. Последнее фактически и наблюдал Фогт, так как сульфид, с которым он имел дело, не был чистым  $\text{FeS}$ , а содержал до 50%  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Растворимость  $\text{FeS}$  и концентрации, с которыми оперировал Фогт, могут отличаться друг от друга во много раз. Растворимость  $\text{FeS}$  в расплавленных силикатах остается, таким образом, неизвестной; учесть влияние такого большого количества примесей невозможно.

Широко распространенное использование данных Фогта для оценки растворимости сульфидов в расплавленных силикатах следует поэтому считать ошибочным. По тем же причинам совершенно не обоснован вывод

Фогта о полной нерастворимости  $\text{Cu}_2\text{S}$  в силикатных расплавах. Возможно, что при совместном плавлении чистого  $\text{Cu}_2\text{S}$  с силикатами были бы получены совершенно другие концентрации сульфида в силикатной фазе. Отмеченная выше ошибка кажется тем более странной, что в следующем разделе своего труда Фогт вполне отчетливо разделяет понятие «растворимость» и «распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями».

В этом разделе — «О растворимости  $\text{CaS}$  ( $\text{MnS}$ ) в силикатных расплавах (неограниченная взаимная растворимость  $\text{CaS}$  ( $\text{MnS}$ ) в основных, богатых  $\text{CaO}$  ( $\text{MnO}$ ) силикатных расплавах)» — Фогт, используя анализы доменных шлаков и чугуна, находит коэффициент распределения серы между металлической и силикатной фазами. Сопоставление этих данных с тем фактом, что  $\text{Fe}$  и  $\text{FeS}$  смешиваются в жидком состоянии во всех отношениях, приводит его к выводу о полной взаимной смесимости  $\text{CaS}$  ( $\text{MnS}$ ) с основными шлаками. Эти рассуждения можно резюмировать так: отношение концентраций для основных шлаков

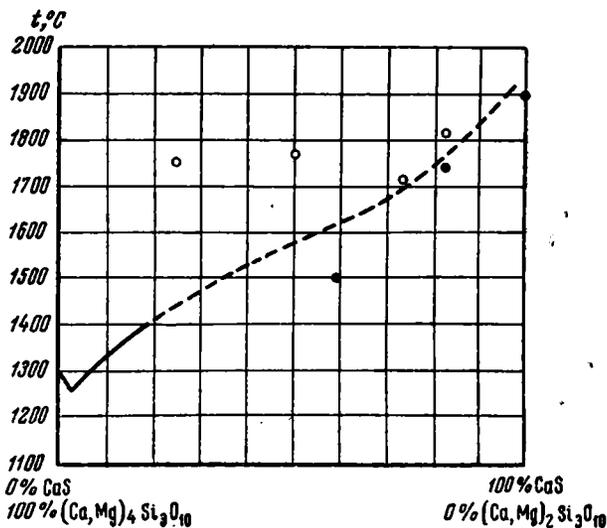
$$S \text{ в шлаке} : S \text{ в металле} > 1.$$

Содержание  $S$  в расплавленном железе можно увеличивать сколь угодно, так как  $\text{Fe}$  и  $\text{FeS}$  смешиваются во всех отношениях. Если при этом написанное выше отношение все время остается больше единицы, то, следовательно, и содержание  $S$  в шлаке также может неограниченно возрастать. Это рассуждение подтверждает большую вероятность того, что  $\text{CaS}$  и  $\text{MnS}$  смешиваются с основными силикатными расплавами во всех отношениях.

Однако отношение концентраций серы в металле и шлаке при большом содержании  $S$  неизвестно, а потому приведенные рассуждения не могут служить доказательством полной смесимости  $\text{CaS}$  и  $\text{MnS}$  со шлаками.

Нельзя не отметить как недоразумение то обстоятельство, что некоторые авторы (Гинзберг, Григорьев, Глазер), ссылаясь на Фогта, указывают на ограниченную растворимость  $\text{CaS}$  в основных шлаках, не превышающую 7—8%, в то время как сам Фогт использовал эту величину для подтверждения своего предположения о полной смесимости в жидком состоянии.

Для подтверждения предположения об отсутствии разрыва смесимости в системе  $\text{CaS}$  — основной шлак Фогт провел плавки смесей  $\text{CaS} + \text{«Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{»}$ . Плавки велись в графитовом тигле при температуре 1700—1800° (по оптическому пирометру Ваннера). Во всех случаях не было обнаружено никаких признаков образования двух жидких фаз. На основании этих опытов Фогт построил диаграмму плавкости (фиг. 9), согласно



Фиг. 9. Система  $\text{CaS}$  — « $\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$ » по Фогту.

которой в системе имеется простая эвтектика. Кривые плавкости экспериментально не определялись, и всю диаграмму поэтому следует рассматривать как первое и весьма грубое приближение. Для систем CaS — кислые шлаки Фогт допускает возможность неполной смесимости в жидком состоянии, учитывая, что в этом случае коэффициент распределения серы между железом и шлаком становится меньше единицы.

Обобщая результаты своих исследований, Фогт указывает, что сульфиды с низкими температурами плавления:  $\text{Ag}_2\text{S}$  ( $834^\circ$ ),  $\text{PbS}$  ( $1114^\circ$ ),  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $1130^\circ$ ),  $\text{FeS}$  ( $1170^\circ$ ),  $\text{NiS}$ , образуют с расплавленными силикатами систему с двумя несмешивающимися жидкостями. В то же время сульфиды с высокими температурами плавления:  $\text{MnS}$  ( $1620^\circ$ ),  $\text{BaS}$  (не менее  $1600$ — $1700^\circ$ ),  $\text{CaS}$  (не менее  $1900^\circ$ ) смешиваются с основными силикатными расплавами во всех отношениях.

Из приведенных здесь замечаний, однако, следует, что достаточных оснований для таких выводов у Фогта не было.

В 1926 г. Глазер (O. Glaser) с помощью термографии изучал две сульфидно-силикатные системы:  $\text{CaS} - \text{CaSiO}_3$  и  $\text{MnS} - \text{MnSiO}_3$ . Результаты этого исследования цитируются во всех последующих работах, посвященных сульфидно-силикатным системам, и их почему-то считают более надежными, чем данные Лебедева и Волоскова, изучавших те же вещества.

Рассмотрим, насколько обосновано такое мнение.

Мы уже упоминали о затруднениях, связанных с применением термографии, при разборе работы Волоскова. В работе Глазера этому вопросу также уделено много места. Были использованы специальные платино-платино-родиевые термопары, не нуждающиеся, по мнению Глазера, в защитных керамических трубках. Термопара состояла из запаянной с одного конца платино-родиевой трубочки диаметром 1.5/2.5 мм и длиной 60 мм, внутри которой ко дну припаявалась платиновая проволочка, изолированная кварцевыми капиллярами. К верхней части трубочки приваривалась платино-родиевая проволока. Таким образом, в качестве защитной трубки, непосредственно соприкасающейся с сульфидно-силикатным расплавом, служила платино-родиевая трубочка, являвшаяся одним из электродов термопары. Согласно указанию автора, такая термопара давала достаточно точные показания при работе с расплавами, содержащими не более 10% сульфида, несмотря на то, что для предохранения она, кроме того, еще заворачивалась в платино-родиевую жезл толщиной 0.2 мм. Зная, однако, как сильно изменяется электродвижущая сила платино-платино-родиевой термопары под влиянием даже незначительных примесей, можно выразить сомнение в допустимости применения такой конструкции для сульфидных расплавов.

Неустойчивость платино-родия по отношению к сульфидно-силикатному расплаву, содержащему только 10% CaS, следует хотя бы из того, что эту же концентрацию указывает Глазер как предельную при использовании тиглей из платино-родиевого сплава.

Химическая активность сульфидно-силикатных расплавов создает затруднения не только в пользовании термопарой, но в меньшей степени и при выборе тигля для плавки. Глазером были испытаны тигли из шамота, твердого фарфора, марквердовской массы, магнезита, пифагоровой массы, железа, сплава платины с родием. Испытание показало, что ни один из этих материалов не является достаточно инертным: не говоря уже о загрязнении изучаемой системы материалом тигля, большинство тиглей совершенно разъедается и не выдерживает даже одной плавки.

Ожидать большой точности термографических данных при таких технических затруднениях, конечно, нельзя, на что неоднократно указывает и сам Глазер.

В табл. 2 и 3 приведены данные термографических записей, а на фиг. 10 и 11 — построенные на основании их диаграммы плавкостей.

Таблица 2  
Термические эффекты в системе  $MnS - MnSiO_3$   
(по Глазеру)

№ опыта	Вес. %		Температура плавления	Эвтектическая температура
	MnS	MnSiO <sub>3</sub>		
1	0	100	1274	—
2	1	99	1230	—
3	2	98	1220	—
4	3	97	1175	1080
5	4	96	1130	1080
6	5	95	1120	1070
7	6	94	1080	1080
8	7	93	1193	1070
9	8	92	1230	1080
10	10	90	1215	1080
11	12	88	1240	1095
12	14	86	1240	1090
13	15	85	1240	1090
14	16	84	1245	1080
15	17	83	1246	1075
16	18	82	1250	1070
17	20	80	1250	1070
18	25	75	1240	1080
19	30	70	1250	1070
20	50	50	1325	—
21	75	25	1410	—
22	100	0	Свыше 1530	—

Таблица 3  
Термические эффекты в системе  $CaS - CaSiO_3$   
(по Глазеру)

№ опыта	Состав, вес. %		Температура плавления	Остановка температуры
	CaS	CaSiO <sub>3</sub>		
1	0	100	1512	—
2	1	99	1500	—
3	2	98	1480	1440
4	3	97	1440	1440
5	5	95	1460	1440
6	6	94	1470	—
7	8	92	1485	—
8	10	90	1475	—
9	20	80	1515	—
10	30	70	1520	—
11	40	60	1520	—
12	50	50	1545	—

Согласно диаграммам фиг. 10 и 11, обе системы характеризуются наличием разрыва смесимости в жидком состоянии: для  $MnS - MnSiO_3$  — от 13 до 40% MnS, для  $CaS - CaSiO_3$  — от 12 до 40% CaS. Этот вывод

сделан Глазером только на основании начерченного им горизонтального участка на кривых плавкостей. Никаких других подтверждений для доказательства расслоения найдено не было.

Прежде всего необходимо отметить, что термографические данные не полностью соответствуют приведенным диаграммам:

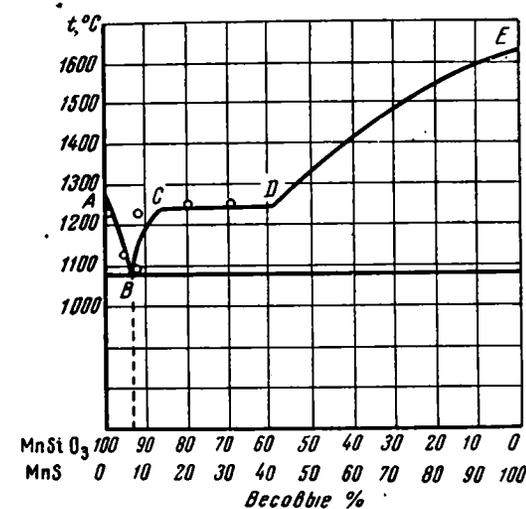
1) не для всех смесей, лежащих по составу слева от эвтектики, наблюдалась эвтектическая остановка (опыты 1—3, 20 и 21 табл. 2 и 1, 2, 6, 8 и 10 табл. 3);

2) для смесей, лежащих по составу справа от границы расслоения, должно было наблюдаться три термических эффекта: начало кристаллизации, образование двух несмешивающихся жидкостей и эвтектика. Фактически наблюдался только один термический эффект (опыты 20 и 21 табл. 2 и опыты 11 и 12 табл. 3).

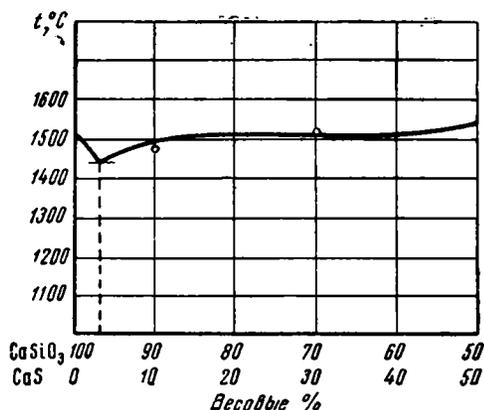
Таким образом, качественного совпадения фактически наблюдаемых явлений с принятой схемой достигнуто не было. Остается рассмотреть вопрос, насколько вообще наличие горизонтального участка на кривой плавкости может служить доказательством образования двух несмешивающихся жидкостей.

Горизонтальное направление какого-либо участка кривой ликвидуса (т. е. независимость температуры равновесия жидких и твердых фаз от состава смеси) указывает на инвариантное равновесие, могущее возникнуть в бинарной конденсированной системе только при наличии трех фаз. Если при этом известно, что в равновесии участвует только одна твердая фаза, то отсюда вытекает необходимость существования двух жидких фаз.

Это, однако, справедливо только при совершенно строгой горизонтальности какого-либо участка линии ликвидуса. Малейшее отклонение от горизонтальности нарушает приведенный вывод, так как тем самым отпадает основная предпосылка вывода: заключение об инвариантности равновесий.



Фиг. 10. Система  $MnS - MnSiO_3$  по Глазеру.



Фиг. 11. Система  $CaS - CaSiO_3$  по Глазеру.

Всякое измерение температуры связано с некоторой погрешностью, потому установить на основании термографических данных абсолютную горизонтальность линии плавкостей невозможно. Для доказательства существования в системе областей гетерогенного равновесия двух несмешивающихся жидкостей совершенно необходимы, кроме термографических данных, еще какие-либо независимые доказательства.

В качестве примера можно было бы привести хорошо изученные системы, в которых нет разрыва смесимости в жидкой фазе, несмотря на наличие почти горизонтальных участков кривой ликвидуса (например,  $\text{BaO} - \text{SiO}_2$ ).

Таким образом, даже при большой точности термографических записей выводы Глазера не могли бы быть признаны достоверными. Тем менее этим выводам можно доверять, если учесть, что в термографических данных у Глазера имеются большие ошибки.

В 1933 г. была опубликована большая работа А. С. Гинзберга, в которой подведены итоги исследований Селиванова, Гинзберга и Никольского (1931—1933). В разборе предшествующей литературы, данным автором этой работы, нашли свое

воплощение те представления о сульфидносиликатных системах, которые и до настоящего времени широко распространены, в особенности среди работников геологических наук. Эти представления в общем заключаются в том, что во всех сульфидно-силикатных системах должен существовать разрыв смесимости в жидком состоянии. Образование двух жидких фаз в этих системах считается «нормальным», и всякий противоположный результат вызывает сомнение.

Оснований для такого общего вывода, однако, немного:

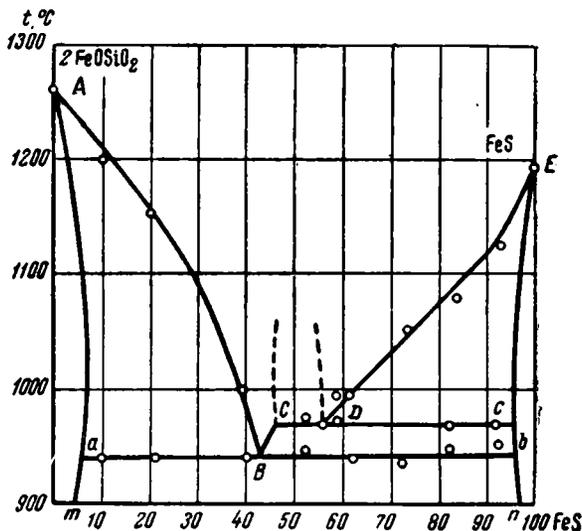
1) данные Фогта о малой (1—4%) растворимости  $\text{FeS}$  в расплавленных силикатах, которые, однако, как уже указывалось, не могут считаться достоверными;<sup>2</sup>

2) ошибочно приписываемое Фогту заключение о разрыве смесимости в системе  $\text{CaS}$  — основные доменные шлаки (такого вывода Фогт не делал; см. разбор монографии Фогта);

3) необоснованные заключения Глазера о разрыве смесимости в системах  $\text{MnS} - \text{MnSiO}_3$  и  $\text{CuS} - \text{CuSiO}_3$ .

Экспериментально Гинзбергом и другими исследователями изучались системы  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeS} - \text{MnSiO}_3$ ,  $\text{FeS} - \text{Mn}_2\text{SiO}_4$ . Исходные вещества плавилась в толстостенных железных тиглях. Термограммы записывались пирометром Курнакова; термические эффекты были, как указывают авторы, не велики.

На фиг. 12 приведена диаграмма плавкостей системы  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , построенная на основании данных термографии. Согласно этой диаграмме, система характеризуется наличием небольшой области разрыва смесимости в жидком состоянии (от 46 до 55%  $\text{FeS}$ ). Нанесенные на этой диаграмме точки (соответствующие термическим эффектам, записанным



Фиг. 12. Система  $\text{FeS} - 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  по Гинзбергу.

<sup>2</sup> Более того, результаты работы самого Гинзберга противоречат этому заключению Фогта, так как, по Гинзбергу, растворимость  $\text{FeS}$  значительно выше (см. ниже).

пирометром Курнакова) не определяют однозначно проведенных на ней линий, что особенно относится к линии  $CD$ . Точка  $C$  экспериментально вообще не определялась, и положение ее указано совершенно произвольно. Линия  $ED$  обрывается в точке  $D$  также произвольно. Судя по точкам, показанным на диаграмме, эту линию можно было бы продолжить до точки  $B$  и получить таким образом систему с простой эвтектикой.

Единственным доводом в пользу этого типа диаграммы, на котором остановился автор, служит наличие для некоторых составов трех термических эффектов вместо двух, характерных для систем с простой эвтектикой.

Однако наличие трех термических эффектов не всегда связано с образованием двух жидких фаз в системе. Три термических эффекта могут, например, наблюдаться в таких случаях, когда

- 1) компоненты образуют соединение с инконгруэнтным плавлением,
- 2) изучаемая система ведет себя фактически как трехкомпонентная.

Кроме того, возможны и другие причины появления добавочных термических эффектов, связанные с используемой авторами экспериментальной техникой:

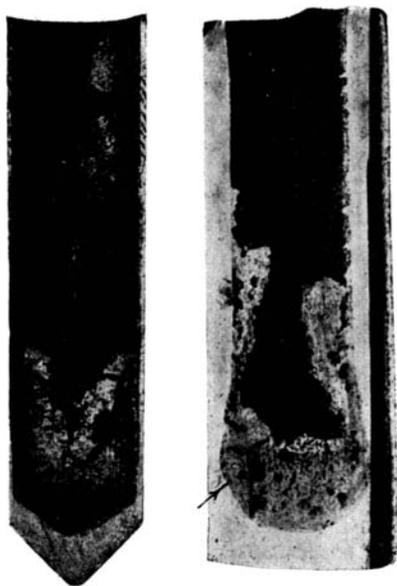
1)  $\alpha - \gamma$  превращение железа, которое могло быть записано при работе в железных тиглях (температура  $908^\circ$  для железных сплавов может значительно смещаться);

2) запись эвтектической остановки в системе  $Fe - FeS$  ( $985^\circ$ ); образование этой эвтектики (может быть не в каждом опыте) могло происходить благодаря воздействию пихты, содержащей  $FeS$ , на стенки железного тигля. Невольно привлекает к себе внимание близость температуры этой эвтектики к температурам термических эффектов, которые авторы приписывают образованию двух жидких фаз ( $970-980^\circ$ ).

Таким образом, термографические данные сами по себе не подтверждают полностью приведенной диаграммы плавкостей. Поэтому авторы, исходя из упомянутых выше общих представлений, пытались доказать наличие разрыва смесимости в жидкой фазе непосредственным наблюдением остывшего расплава. Однако образования двух слоев наблюдать не удалось. Более того, микроскопическая картина остывшего расплава свидетельствовала скорее об образовании эвтектики. Это было объяснено тем, что в изучаемой системе очень быстро достигается равновесное состояние, вследствие чего остывание расплава заканчивается в эвтектической точке. Действительно, при остывании системы, плавкость которой представлена графиком фиг. 12, вообще говоря, можно достигнуть полного соблюдения равновесных условий, и тогда кристаллизация жидкостей, лежащих по составу правее точки  $C$ , закончится в эвтектической точке. Для достижения этого требуется, однако, очень медленное многочасовое охлаждение после того, как расплав начнет охлаждаться ниже температуры, отвечающей горизонтали  $CD$ . В противном случае две жидкости, находящиеся в тигле и образовавшие два отдельных слоя, не успеют прореагировать друг с другом.

Если бы трактовка Гинзберга была правильной и две жидкости действительно успевали бы полностью прореагировать с образованием однофазной эвтектики за несколько секунд, в течение которых температура в тигле была близка к  $970^\circ$  (тигель охлаждался на воздухе), то это явление само по себе было бы чрезвычайно интересным и заслуживало бы специального изучения. Во всяком случае приведенное авторами работы объяснение представляется настолько необычным, что оно потребовало бы специального подтверждения.

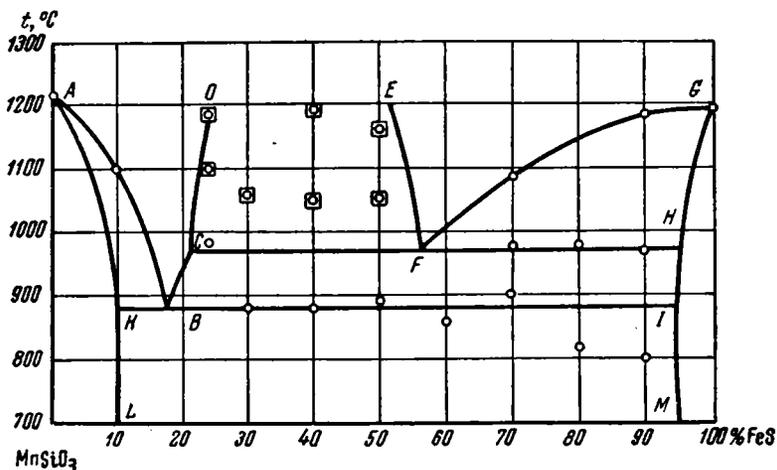
Только в двух случаях, когда тигель с расплавом был прогрет до  $1100-1200^\circ$ , а затем охлажден в холодной воде, можно было обнаружить образование двух жидкостей (фиг. 13). Это наблюдение не может, однако



Фиг. 13. Железный тигель с расплавом  $\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  из работы Гинзберга.

служить доказательством образования двух жидких фаз в системе  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .

Действительно, авторы считают, что изучавшиеся вещества способны чрезвычайно быстро реагировать: две жидкости, соприкасающиеся друг с другом по поверхности мениска, успевают полностью прореагировать (до равновесного состояния) в немногие секунды, за которые температура падает во время быстрого охлаждения. В таком случае необходимо было бы допустить и быстрое взаимодействие сульфидного расплава с железной стенкой тигля. При этом следует учесть, что последнее взаимодействие должно было происходить в течение всего срока опыта, а не только во время закалки. Взаимодействие с железным тиглем вообще совершенно забыто авторами этого исследования.



Фиг. 14. Система  $\text{FeS} - \text{MnSiO}_3$  по Гинзбергу.

Между тем, если бы вся система (включая и тигель) находилась в равновесии, то сульфидный расплав должен был бы насытиться металлическим железом, и тогда образование двух жидких фаз относилось бы уже не к системе  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , а к системе  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (см. фиг. 7).

Поэтому необходимо предположить, что в тех единичных опытах, во время которых удавалось заметить образование двух жидких фаз, в процессе имело место значительное участие железа из тигля. Это подтверждается приведенной на фиг. 13 фотографией, взятой из разбираемой работы. Из этой фотографии следует, что тигель с наиболее отчетливым «расслоением в системе  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ » настолько значительно разъеден расплавом (это место отмечено стрелкой), что полость его внизу стала грушевидной. Можно предполагать, что если бы авторы с такой же настойчивостью прогревали железные тигли с шихтой, содержащей, например, 20%  $\text{FeS}$ , для которой, согласно диаграмме, расслоение не может происходить, то две жидкости обнаружались бы независимо от скорости охлаждения; «сульфидный слой» в этом случае содержал бы значительное количество металлического железа.

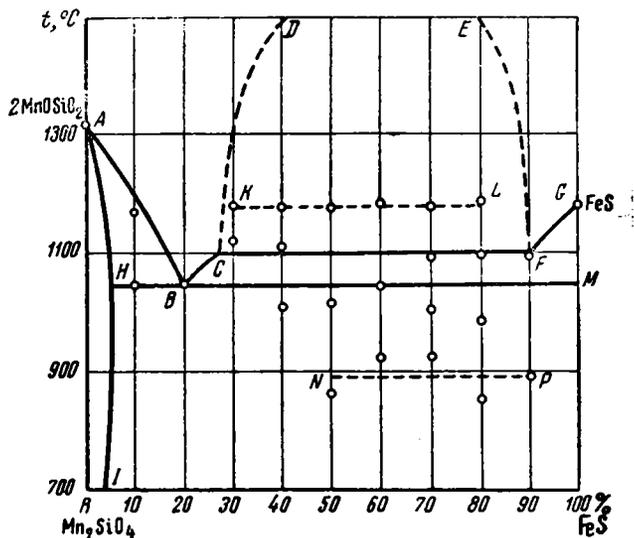
Таким образом, следует признать, что диаграмма, предложенная автором, в части горизонтального участка  $C - D$ , отображающего образование двух жидких фаз, не имеет экспериментального основания.

Возможно, что общая конфигурация диаграммы, согласно которой сульфид и силикат могут взаимно растворяться до значительных концентраций, и соответствует действительности, но наличие трех термических эффектов для некоторых составов остается необъясненным.

При изучении систем  $\text{FeS} - \text{MnSiO}_3$  и  $\text{FeS} - \text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (фиг. 14 и 15) было решено отказаться от железных тиглей, так как авторы опасались взаимодействия расплава с железом и образования вследствие этого железистых силикатов. Действительно, после плавки в железном тигле смесей  $\text{FeS} + \text{MnSiO}_3$  в расплаве был обнаружен фаялит ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ).

Вследствие опасения перехода «всего исследования в область многокомпонентных систем» решено было работать в угольных тиглях, «после чего силикаты железа в сплавах, как правило, не обнаруживались».

Эти рассуждения авторов ошибочны потому, что система  $\text{FeS} - \text{MnSiO}_3 \rightarrow$  силикат железа +  $\text{MnS}$  (взаимная система) является много-



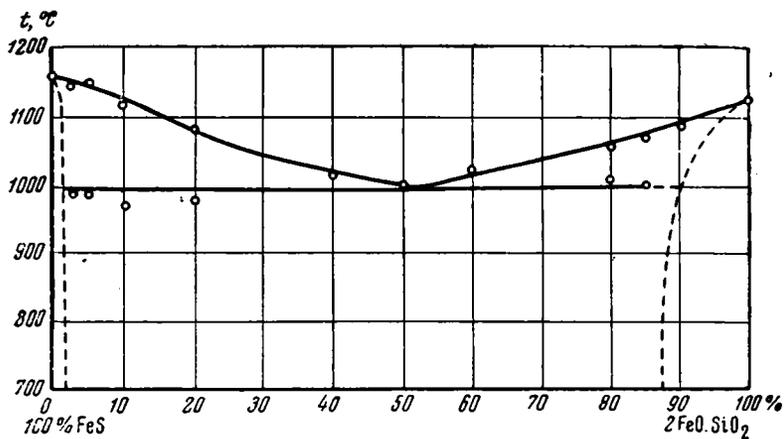
Фиг. 15. Система  $\text{FeS} - 2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$  по Гинзбергу.

компонентной по существу, и образование силикатов железа могло происходить при работе в совершенно инертном тигле. Роль угольного тигля заключается в том, что плавки велись в восстановительной среде, исключавшей в равновесных условиях присутствие силикатов железа.

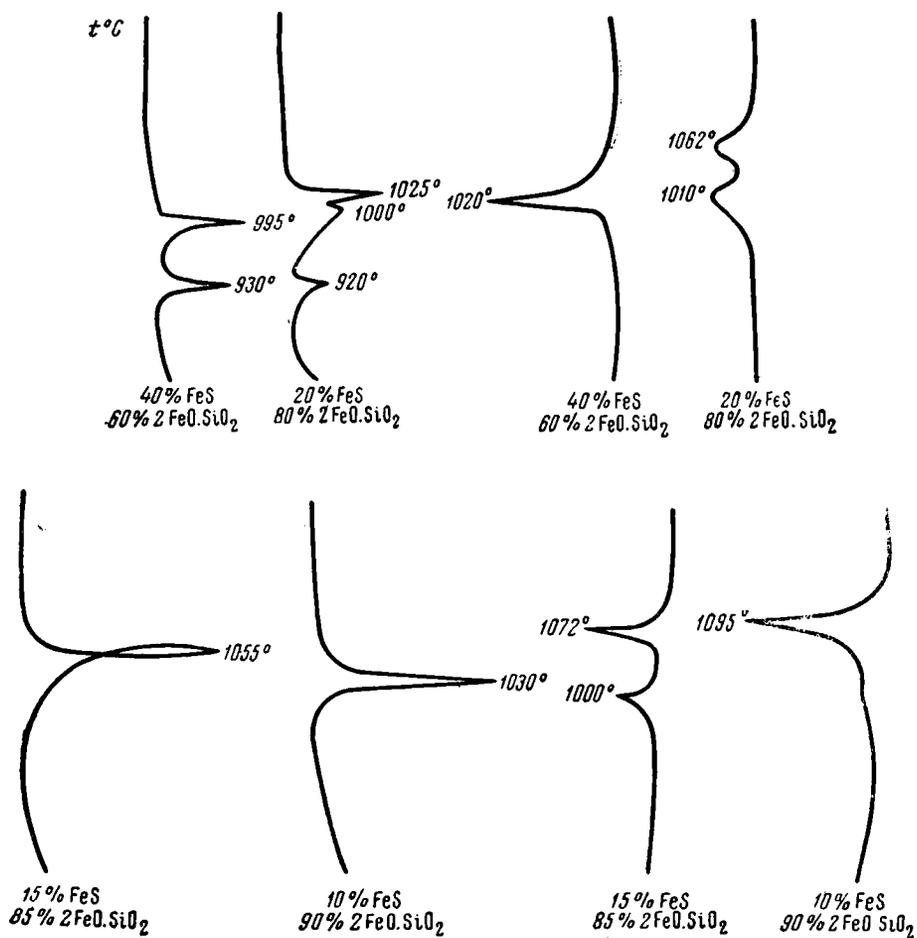
В результате ион железа исчезает из силикатного расплава, а металлическое железо, сплаваясь с сульфидами, образует сульфидно-металлическую фазу, появление которой и дает расслоение в системе. Это «расслоение» тем отчетливее (т. е. тем больше образуется сульфидно-металлической жидкости), чем выше температура, при которой нагревался тигель. Действительно, для отчетливого наблюдения расслоения необходимо было нагревать тигель до  $1250^\circ$ .

Как видно на фиг. 14, диаграмма плавкостей не согласуется со многими термическими эффектами, наблюдавшимися на опыте. То же справедливо и для системы  $\text{FeS} - \text{Mn}_2\text{SiO}_4$  (фиг. 15). Это объясняется тем, что обе системы существенно многокомпонентны.

Почти одновременно с исследованиями Гинзберга были опубликованы работы Эндрю с сотрудниками (Andrew a. oth., 1931, 1932), посвященные экспериментальному изучению систем  $\text{MnS} - \text{MnSiO}_3$ ,  $\text{MnS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Основной метод исследования в этой работе — запись кривых нагревания и охлаждения. Для записей высоких температур использовалась, наряду с платино-платино-родиевой термопарой, также и вольфрамово-молибденовая термопара. Нагревание велось в атмосфере азота в печи с молибденовой обмоткой.

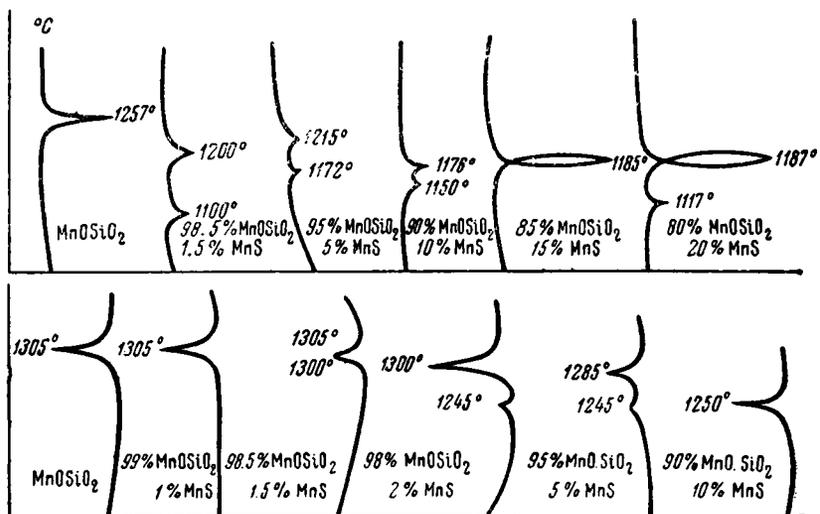


Фиг. 16. Система FeS — 2FeO·SiO<sub>2</sub> по Эндрию.

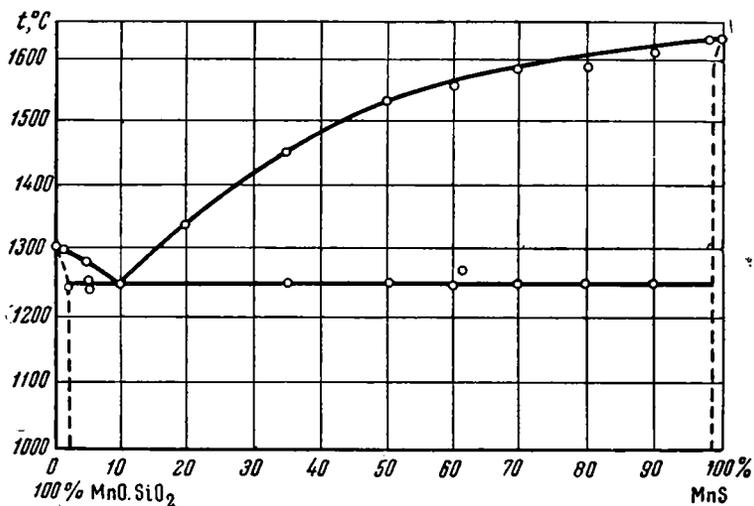


Фиг. 17. Термограммы к системе FeS — 2FeO·SiO<sub>2</sub> по Эндрию.

Смеси веществ плавилась в алундовых тиглях, которые уплотнялись пропиткой насыщенным раствором  $Mg(NO_3)_2$  с последующим обжигом. Термопары помещались в защитную трубку из того же материала, что и тигель. На фиг. 16 приведена диаграмма системы  $FeS - 2Fe_2SiO_4$ , согласно которой компоненты смешиваются в жидком состоянии во всех



Фиг. 18. Термограммы к системе  $MnS - MnO \cdot SiO_2$  по Эндрию. В верхней части — кривые охлаждения, в нижней части — кривые нагревания.

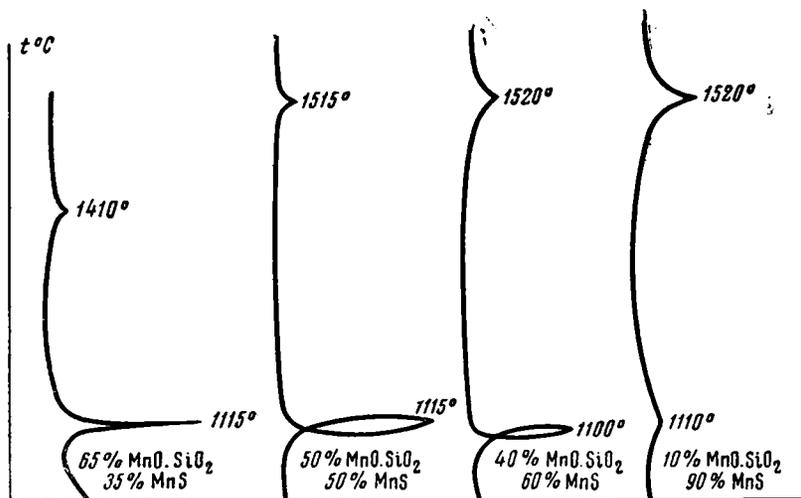


Фиг. 19. Система  $MnS - MnO \cdot SiO_2$  по Эндрию.

отношениях и при  $1000^\circ$  дают эвтектику. На фиг. 17 приведена часть термограмм, на основании которых Эндрию построил свою диаграмму. На этой фигуре рядом помещены кривые нагревания и охлаждения одних и тех же смесей, на которых не совпадает даже число остановок. Никаких доводов, по которым Эндрию отдал предпочтение одним кривым и построил по ним диаграмму, отбросив другие кривые, в работе не приводится. Таким образом, диаграмма плавкостей (фиг. 16) построена на основании невоспроизводимых термограмм, отобранных произвольно. Недостаточная

точность данных Эндрю видна также из записи температуры плавления  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , равной  $1130^\circ$ , вместо общепризнанной температуры  $1205^\circ$ .

Еще менее воспроизводимы термограммы смесей  $\text{MnS} - \text{MnSiO}_3$  (фиг. 18). Как видно на фотографии, температуры, при которых записаны термические эффекты на кривых нагревания (нижняя часть фигуры) и охлаждения (верхняя часть), отличаются друг от друга на  $50-100^\circ$ . Такое значительное расхождение Эндрю объяснил переохлаждением и построил диаграмму плавкости системы, основываясь только на кривых нагревания (фиг. 19). Согласиться, однако, с таким предположением нельзя, так как совершенно невероятно, чтобы переохлаждение наблюдалось и для начала кристаллизации расплава, и для эвтектики. Возьмем,



Фиг. 20. Кривые охлаждения к системе  $\text{MnS} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$  по Эндрю.

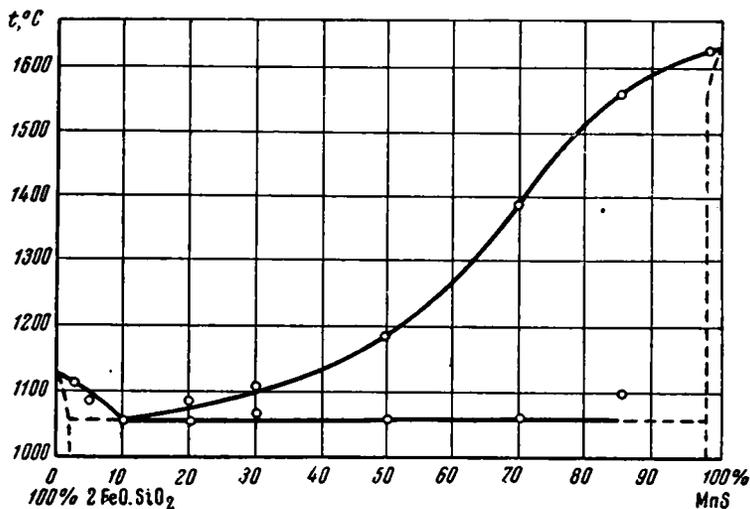
например, кривые охлаждения и нагревания смеси  $95\% \text{MnSiO}_3 + 5\% \text{MnS}$ . Для этой смеси начало кристаллизации произошло при переохлаждении на  $1285-1215 = 70^\circ$ . Эвтектика кристаллизовалась при переохлаждении на  $1245-1172 = 73^\circ$ . Таким образом, первые кристаллы в расплаве начали появляться при температуре  $1215^\circ$ , лежащей ниже эвтектической температуры ( $1245^\circ$ ). В таком случае, конечно, эвтектика не могла быть записана на кривой охлаждения в виде отдельного процесса. Следует признать поэтому, что расхождение кривых нагревания и охлаждения объясняется другими причинами. Нельзя не отметить и то, что кривые, приведенные на фиг. 17, отличаются друг от друга также числом записанных ими термических эффектов. Так, кривая охлаждения смеси  $98.5\% \text{MnSiO}_3 + 1.5\% \text{MnS}$  дала два термических эффекта, в то время как кривая нагревания той же смеси показала только один эффект.

Согласно диаграмме плавкости  $\text{MnS} - \text{MnSiO}_3$ , по Эндрю (фиг. 19), образования двух жидких фаз в системе не наблюдается. В то же время некоторые кривые охлаждения, приведенные у Эндрю (фиг. 20), могут быть приписаны разрыву смесимости в жидком состоянии от  $50$  до  $90\% \text{MnS}$  (при  $1520^\circ$ ). Следует напомнить, что Глазер, основываясь на данных такого характера, «установил» разрыв смесимости от  $15$  до  $45\% \text{MnS}$  при  $1220^\circ$  (фиг. 10).

Диаграмма плавкости  $\text{MnS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , по Эндрю, приведена на фиг. 21. Компоненты, согласно этой диаграмме, смешиваются в жидком состоянии во всех отношениях, что противоречит данным Гинзберга о системе

FeS — Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (фиг. 15). Оба автора не обратили внимания на то элементарное обстоятельство, что эти системы необходимо изучать совместно, как взаимную систему.

В работе Д. П. Григорьева «О взаимоотношениях полевошпатово-пироксенового и сульфидного расплавов» (1938 г.) автор на основании литературных данных считает доказанным ограниченную смешимость в жидком состоянии сульфидов с орто- и метосиликатами. При этом данные Лебедева (CaS — CaSiO<sub>3</sub>) и Волоскова (BaS — BaSiO<sub>3</sub> и MnS — MnSiO<sub>3</sub>), согласно которым компоненты смешиваются в жидком состоянии во всех отношениях, игнорируются, а данные Глазера, пришедшего к противоположным выводам, принимаются как достоверные, без всякого критического обсуждения. Как и в некоторых других работах, здесь также ошибочно приписывается Фогту вывод о незначительной растворимости



Фиг. 21. Система MnS — 2FeO·SiO<sub>2</sub> по Эндрию

CaS и MnS в основных силикатных расплавах. Исходя из этих представлений, которые вполне совпадают с мнением Гинзберга, автор считает необходимым проверить только взаимоотношения полевошпатово-пироксенового и сульфидного расплавов. Были проведены две серии плавок с силикатами следующих составов: 1) 49.62% SiO<sub>2</sub>, 16.91% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.25% CaO, 10.02% MgO; 2) 55.53% SiO<sub>2</sub>, 12.27% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19.17% CaO, 10.54% MgO, 2.49% Na<sub>2</sub>O. Сернистое железо имело состав Fe<sub>1,06</sub>S<sub>1</sub> или 96.2% FeS + 3.8% Fe.

Смесь из сульфида и силиката помещалась в угольный тигель с угольной крышкой и сплавлялась в криптоловой печи при 1300°. Затем следовало медленное охлаждение вместе с печью. Во всех случаях в тиглях образовалось два слоя: сульфидный и силикатный. Взвешивание этих слоев показало, что при малых количествах сульфида в исходной смеси вес его уменьшается, а в смесях с большим количеством сульфида вес его увеличивается, что говорит о заметной растворимости силиката в расплавленном сульфиде. Микроскопическим изучением силикатного слоя в отраженном свете было обнаружено большое количество мелких шариков сульфида, что указывает на незаконченность процесса разделения двух жидких фаз в тигле. На основании этого автор предположил, что увеличение веса силикатной части расплава, которое наблюдалось во всех

смесь, содержавших менее 70% FeS, происходит за счет взвешенного, а не растворенного сульфида. Растворимость же FeS составляет, по мнению автора, ничтожную величину.

При разборе работы Волоскова уже было указано на недопустимость изучения при высоких температурах смесей, содержащих железо, в угольных тиглях, так как это неизбежно приводит к образованию металлического железа. Таким образом, все доводы, согласно которым данные Волоскова в отношении системы FeS — BaSiO<sub>3</sub> не могут считаться достоверными, в равной степени относятся и к работе Григорьева.

Кроме того, необходимо отметить, что, работая с сульфидом, содержащим избыток Fe, даже в совершенно инертном тигле, можно получить значительные ошибки в результатах. Возьмем плавку, обозначенную в разбираемой работе 1 FeS — 10. В этом опыте в тигель (который мы примем совершенно инертным) была помещена смесь из 10 г сульфида железа (т. е. 9.62 г FeS + 0.38 г Fe) и 90 г силиката I (см. анализы). Предположим, что силикатный расплав (при 1300°) может растворить 15% FeS (по данным Гинзберга такая растворимость возможна), тогда после плавления две жидкие фазы в тигле не должны были бы образоваться. Если бы в исходной шихте находилось 10% чистого FeS, то он должен был бы полностью раствориться, и опыт дал бы правильный результат в том смысле, что растворимость превышает 10%. Но в разбираемом случае сульфид содержит избыточное железо, которое в расплавленном силикате не растворимо. По мере растворения FeS в силикатном расплаве оставшийся сульфид будет все более и более обогащаться железом. Например, после растворения 9 г FeS концентрация его в силикатном расплаве достигнет  $\frac{9}{90+9} 100 \approx 9\%$  и будет еще далека до насыщенной, в то время как содержание свободного железа в сульфиде составит  $0.38 \cdot 100 = 38\%$ . В этом случае содержание FeS в силикатной фазе уже будет зависеть не от растворимости FeS, а от распределения последнего между двумя несмешивающимися жидкостями: силикатной и сульфидно-металлической. Таким образом, в описанном опыте полного исчезновения сульфидной фазы может и не наступить. Тогда экспериментатор сделает ошибочное заключение о том, что растворимость FeS меньше 10% (хотя фактическая растворимость равна 15%).

Обогащение системы металлическим железом, кроме того, может произойти и вследствие испарения серы, упругость паров которой при 1300° достигает 7.3 мм (такая упругость паров может вызвать при высоких температурах быстрое испарение).

Следовательно, результаты Григорьева не могут служить доказательством ничтожной растворимости FeS в полевошпатово-пироксеновых расплавах.

В работах Яндера с сотрудниками (Jander u. Rotschild, 1928) повторяется та же ошибка: не учитывается состав сульфида, находящегося в равновесии с силикатом. Исследовались константы равновесия следующих реакций:



Плавки исходных смесей велись в графитовых тиглях при различных температурах: от 1400 до 1800°. Всегда образовывались в тигле два слоя, состав которых определялся химическим анализом.

Нет никакого сомнения в том, что при таких высоких температурах в графитовом тигле происходило значительное восстановление, в результате чего сульфидная фаза обогащалась металлами. Это подтверждается и анализами, приводимыми автором. Например, одна из сульфидных фаз содержала 47.9% Fe, 31.9% Pb, 1.7% SiO<sub>2</sub>. Если предположить, что оставшаяся масса «сульфида» состояла из серы (18.5%), то состав «сульфидной» фазы можно записать так: 50.7% FeS + 15.7% Fe + 31.9% Pb + 1.7% SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, «сульфидная фаза» Яндера в данном случае содержала почти половину (по весу) избыточного металла, появившегося или в результате восстановления углеродом тигля или вследствие испарения серы.

Несмотря на это, автор все же утверждает, что «пугавший вначале процесс восстановления окислов графитом был так ничтожен, что только в редких случаях появлялся третий, металлический слой». Образование металлической фазы наступало, конечно, уже при почти полном восстановлении всех металлов в системе, и появление такого слоя даже в «редких случаях» подтверждает предположение об энергично протекавшем процессе восстановления.

Анализами силикатной фазы в разных системах установлено содержание от 0.6 до 9% S. Эти данные, однако, не представляют ценности, потому что они соответствуют равновесию не с сульфидными, а с сульфиднометаллическими расплавами, состав которых зависел от того, насколько завершился процесс восстановления (в равновесных условиях было бы получено полное восстановление всех силикатов, кроме Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, до металла, так что силикатная фаза вообще не существовала бы).

Сера, обнаруженная в силикатной фазе, связана, по мнению Яндера, со взвешенными в расплаве сульфидами.

В другой работе Яндера (Jander u. Rotschild, 1934), желая увеличить плотность сульфида и тем самым ускорить процесс отделения сульфидной жидкости, вводил в шихту металлическое железо. В таких случаях действительно можно было довести содержание серы в силикатной фазе до сотых долей процента. Этот результат, однако, не находится ни в какой связи с растворимостью в силикатных расплавах, так как добавлением большого количества металлического железа, являющегося в жидком состоянии хорошим растворителем сульфидов, можно извлечь из силиката все сульфиды независимо от растворимости их в силикатном расплаве.

После всего изложенного выше становится понятным, почему одна из констант равновесия, найденная Яндером, отличается в 100—200 раз от константы равновесия, определенной для той же реакции позднее Цейдлером и Деркачевой (1938).

Особое место среди работ, посвященных сульфидно-силикатным системам, занимает исследование А. И. Цветкова (1946) системы CaS — CaSiO<sub>3</sub>, отличающееся тщательностью и продуманностью выполнения. Здесь впервые были учтены все затруднения, связанные с экспериментальным изучением сульфидно-силикатных систем.

Работа велась с проверенными реактивами, в атмосфере азота, что предотвращало окисление сульфида. Основной метод исследования — статический, при котором отдельные моменты процесса фиксировались закалкой и изучались микроскопически. Плавки велись в платиновых микротиглях (емкостью до 1 см<sup>3</sup>).

**Таблица основных результатов изучения сульфидно-силикатных систем**

Автор	Год опубликования	Основные результаты исследования	Вывод о значимости результатов на основании настоящего обзора
<b>Система CaS — CaSiO<sub>3</sub></b>			
Лебедев	1910	Диаграмма состояния 1) Полная смесимость в жидком состоянии 2) Непрерывный ряд твердых растворов	Нуждается в подтверждении То же
Глазер	1926	Диаграмма плавкостей Разрыв смесимости в жидком состоянии от 12 до 50% CaS	Не доказано
Цветков	1946	1. Твердые растворы не менее 8—10% CaS 2. До 50% CaS разрыв смесимости в жидком состоянии не наблюдался	Вполне обосновано Весьма вероятно
<b>Система CaS — «Ca<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>»</b>			
Фогт	1919	Диаграмма плавкостей Полная смесимость в жидком состоянии	Диаграмма гипотетическая Нуждается в подтверждении
<b>CaS (MnS) — основные доменные шлаки</b>			
Фогт	1919	Полная смесимость в жидком состоянии	То же
<b>Система BaS — BaSiO<sub>3</sub></b>			
Волосков	1911	Диаграмма плавкостей. Простая эвтектика, полная смесимость в жидком состоянии	»
<b>Система MnS — MnSiO<sub>3</sub></b>			
Волосков	1911	Диаграмма плавкостей. Простая эвтектика, полная смесимость в жидком состоянии	»
Глазер	1926	Диаграмма плавкостей. Разрыв смесимости в жидком состоянии от 13 до 40% MnS	Не доказано
Эндрью	1931	Диаграмма плавкостей. Простая эвтектика, полная смесимость в жидком состоянии	Нуждается в подтверждении
<b>Система FeS — BaSiO<sub>3</sub></b>			
Волосков	1911	Разрыв смесимости в жидком состоянии. Максимальная растворимость 10% FeS	Не доказано

Автор	Год опубликования	Основные результаты исследования	Вывод о значимости результатов на основании настоящего обзора
-------	-------------------	----------------------------------	---

**FeS — конверторные шлаки (главным образом Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)**

Фогт	1919	1. Разрыв смесимости в жидком состоянии 2. Максимальная растворимость 3—4% FeS	Нуждается в подтверждении Растворимость занижена
------	------	---	---

**Система FeS — Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>**

Гинзберг	1931	Диаграмма плавкостей. Разрыв смесимости в жидком состоянии от 46 до 56% FeS	Не доказано
Эндрью	1932	Диаграмма состояний. Полная смесимость в жидком состоянии, ограниченная растворимость в твердом состоянии	То же

**FeS — полевошпатово-пироксеновый расплав**

Григорьев	1938	1. Ничтожная растворимость FeS в силикатном расплаве 2. Заметная растворимость силикатов в сульфидном расплаве	Не доказано Весьма вероятно
-----------	------	---	--------------------------------

**Система FeS — MnSiO<sub>3</sub>**

Гинзберг	1931	Диаграмма плавкостей. Разрыв смесимости в жидком состоянии от 24 до 56% FeS	Система многокомпонентна Не доказано
----------	------	---	---

**Система FeS — Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>**

Гинзберг	1933	Диаграмма плавкостей. Разрыв смесимости в жидком состоянии от 27 до 90% FeS	Система многокомпонентна Не доказано
----------	------	--	---

Платина, однако, не остается вполне инертной, и при большом содержании сульфида пришлось работать в угольных тиглях. Были произведены многочисленные плавки смесей, содержавших до 50% CaS с последующим микроскопическим изучением плава. При этом, вопреки Глазеру, никаких признаков образования двух жидких фаз обнаружено не было.

Этот результат с несомненностью опровергает диаграмму системы CaS — CaSiO<sub>3</sub>, данную Глазером, так как образование двух жидких фаз в силикатных системах, согласно Грейгу (1937), который специально занимался изучением этого вопроса, дает вполне отчетливую и специфичную микроскопическую картину. При закалках смесей, содержавших до 15% CaS, удавалось получать совершенно однородные стекла, смеси же, содержавшие большие количества CaS, успевали частично закристаллизоваться даже при самой резкой закалке в ртуть. При этом было совершенно отчетливо установлено, что псевдоволластонит (CaSiO<sub>3</sub>) в шлифах закаленных сплавов имеет повышенный показатель преломления, увеличи-

вающийся с содержанием CaS в исходной смеси. Это могло произойти только благодаря образованию твердого раствора ольдгамита (CaS) в псевдоволластоните (CaSiO<sub>3</sub>).

Цветков установил существование твердых растворов с содержанием CaS до 8—10%. Вопрос о существовании твердых растворов с большим количеством CaS остается, однако, открытым. В то же время в шлифах медленно охлажденных сплавов псевдоволластонит имел нормальный коэффициент преломления, что указывает на распад твердых растворов при более низких температурах.

Распад твердого раствора подтверждается также гетерогенностью выделений твердого раствора CaS в псевдоволластоните при быстром остывании.

Таким образом, подтверждены, по крайней мере частично, представления Лебедева о наличии в этой системе твердых растворов, распадающихся при понижении температуры. Попытка воспользоваться для изучения системы термографическим методом дала настолько ненадежные результаты даже при дифференциальной записи, что от использования этого метода автор вынужден был отказаться.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Достоверных сведений о сульфидно-силикатных системах, как следует из приведенного обзора, в литературе очень мало. Большинство экспериментальных исследований не дало заслуживающих доверия результатов. Поэтому просмотренные здесь работы в большинстве случаев ценны не своими конечными результатами, а многочисленными практическими примерами затруднений, с которыми связано экспериментальное изучение сульфидно-силикатных систем.

Несмотря на это, из просмотренного материала все же можно сделать следующие предварительные выводы:

1. Никаких сульфидно-силикатных соединений, по крайней мере в простейших системах, обнаружено не было.

2. Не следует предполагать, что сульфидно-силикатные системы характеризуются какими-либо специальными особенностями (например, обязательным образованием несмешивающихся жидкостей при плавлении любых сульфидно-силикатных смесей).

Наоборот, можно ожидать, что в сульфидно-силикатных системах встречаются все обычные взаимоотношения фаз: полная или частичная растворимость в жидком состоянии, твердые растворы, простая эвтектика и т. д.

### ЛИТЕРАТУРА

- В о л о с к о в А. Опыты плавления бисиликатов с сульфидами и галлоидными соединениями. Изв. СПб. Политехн. инст., 1911, 15, 422.
- В а н ю к о в В. А. К вопросу о сродстве элементов при высоких температурах. 1916.
- Г и н з б е р г А. С. К вопросу о взаимоотношениях между силикатами и сульфидами. Тр. Петрографич. инст. АН СССР, 1933, вып. 4, 21.
- Г р е й г Д. В. Явление несмешиваемости в силикатных расплавах. Классические работы по физико-химии силикатов. Л., Химтеоретиздат, 1937, 125.
- Г р и г о р ь е в Д. П. О взаимоотношениях полевошпатово-пироксенового и сульфидного расплава. Зап. Мин. общ., 1938, ч. 67, 7.
- Л е б е д е в П. И. Опыты плавления некоторых бисиликатов. Изв. СПб. Политехн. инст., 1910, 13, 613.
- С а м а р и н А. М., Ш в а р ц м а н Л. А. и Т е м к и н М. И. Равновесие распределения серы между металлом и шлаком с точки зрения ионной природы шлаков. Журн. физ. хим., 1946, 20, 111.

- Селиванов Б. П., Гинзберг А. С. и Никольский С. И. Система  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{—FeS}$ . Сообщ. Инст. металлов, 1931, № 3/4, 74; система  $\text{MnSiO}_3\text{—MnS}$ . Сообщ. Инст. металлов, 1931, № 8, 25; система  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4\text{—MnS}$ . Сообщ. Инст. металлов, 1933, № 11, 111.
- Темкин М. И. Смеси расплавленных солей как ионные растворы. Журн. физ. хим., 1946, 20, 105.
- Хансен М. Структуры бинарных сплавов. 2. М.—Л., ОНТИ, 1941, 693.
- Цветков А. И. и Борисевич И. В. К вопросу о взаимоотношении твердых фаз в системе  $\text{CaS—CaSiO}_3$ . Академику Д. С. Белянкину к семидесятилетию со дня рождения. М., Изд. АН, СССР, 1946.
- Цейдлер А. А. Металлургия никеля. ОНТИ, 1938.
- Andrew J. H. a. Maddocks. The equilibrium of certain non-metallic systems. Journ. Iron a. Steel Inst., 1931, 125, No 2, 383; 1932, No 2, 351.
- Glaser O. Thermische und mikroskopische Untersuchungen an dem für die Kupolofenschlacke bedeutsamen Systemen  $\text{MnO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ,  $\text{MnS—MnSiO}_3$ ,  $\text{CaS—CaSiO}_3$ . Zbl. Min., A, 1926, 81.
- Jander W. u. Rothschild K. Gleichgewichte von Sulfiden und Silikaten in Schmelzfluss. Zs. anorg. allg. Chem., 1928, 172, 128.
- Jander W., Zweyer H. u. Senf H. Das heterogene Gleichgewicht  $\text{FeS—Ni—Silikat} \rightleftharpoons \text{NiS+Fe—Silikat}$  im Schmelzfluss. Zs. anorg. allg. Chem., 1934, 217, 417.
- Vogt J. H. Die Sulfid-Silikat-Schmelzlösungen. Kristiania, 1919.
-

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

РАСТВОРИМОСТЬ СЕРНИСТОГО ЖЕЛЕЗА  
В СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

## 1. РАСТВОРИМОСТЬ В ЖЕЛЕЗИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ

## ВВЕДЕНИЕ

Литературные данные о взаимодействии сернистого железа с железистыми силикатными расплавами, как было подробно показано в предыдущей статье, настолько противоречивы, что нельзя сделать никаких определенных выводов даже о порядке величин растворимости FeS. Приводим таблицу основных результатов исследований этого вопроса.

Таблица 1

Год	Автор	Основные результаты
1919	Фогт	Растворимость FeS при 1300° колеблется от 1.5 до 4.5% в зависимости от основности силикатного расплава (состоявшего главным образом из FeO и SiO <sub>2</sub> )
1931	Б. П. Селиванов, А. С. Гинзберг, С. И. Никольский	В системе FeS—Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> имеется разрыв смесимости в жидком состоянии от 45 до 55% FeS
1932	Эндрью и Меддокс	Полная смесимость FeS с Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> в жидком состоянии. Компоненты образуют эвтектику при 50% FeS, 1000°. Со стороны Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> наблюдается ограниченная (около 10% FeS) растворимость в твердом состоянии
1934	Яндер, Цваер, Зенф	Растворимость FeS в железистых силикатных расплавах не превышает нескольких сотых долей процента

В связи с большим интересом, который представляют сульфидно-силикатные системы для геологии магматических месторождений сульфидных руд, было предпринято специальное исследование растворимости сернистого железа в железистых силикатных расплавах. При этом во избежание повторения ошибок предыдущих авторов особое внимание было уделено чистоте исходных материалов, определенности и воспроизводимости условий экспериментирования.

Основное затруднение в лабораторном исследовании взаимодействия сульфида железа с железистыми силикатными расплавами создавалось высокой химической активностью этих веществ при высоких температурах, лишавшей экспериментатора возможности пользоваться инертным сосудом для исследования системы. Насколько серьезно это затруднение, видно хотя бы из того, что оно в свое время надолго задержало изучение системы  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ , так как железистые силикатные расплавы энергично взаимодействуют со всеми известными керамическими тиглями и с платиной. Поэтому все попытки изучить эту систему долгое время приводили к ложным результатам, и только после применения железных тиглей стало возможным получить достоверные данные о части системы  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ , относящиеся, однако, только к полю равновесия с твердым металлическим железом. Отсутствие подходящего сосуда (тигля) привело к тому, что важная для многих отраслей техники система  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (для работы с которой железные тигли уже непригодны) и до настоящего времени остается неизученной. В нашем случае работа также крайне осложнилась тем, что плавки смесей, содержащих  $\text{FeS}$ , в металлических сосудах совершенно невозможны без существенных изменений сульфида.

Следует отметить, что трудность выбора инертного материала для постройки сосуда, изолирующего изучаемую систему от внешней среды, относится не только к разбираемой здесь системе, а имеет гораздо более широкое значение и связана вообще с исследованиями при высоких температурах. Фактически экспериментатор лишь в сравнительно редких случаях имеет возможность работать в совершенно инертном тигле. Подбор подходящего сосуда для работы при низких температурах удается обычно без особого труда, потому что скорость взаимодействия стенок сосуда с изучаемыми веществами во много раз меньше, чем скорость исследуемого процесса. Поэтому сосуд может быть и не вполне инертным. При высоких температурах скорость всех процессов возрастает настолько, что время, необходимое для существенного взаимодействия с материалом тигля, становится во многих случаях соизмеримым с длительностью эксперимента.

Кроме затруднений при выборе сосуда, большая химическая активность сульфидно-силикатных расплавов крайне затрудняет использование термографических методов, так как практически пока нет возможности защитить термопару от воздействия агрессивных расплавов без значительного уменьшения точности термографических записей и загрязнения изучаемых веществ (вследствие разрушения керамических трубок, используемых для защиты термопары).

### СВОЙСТВА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

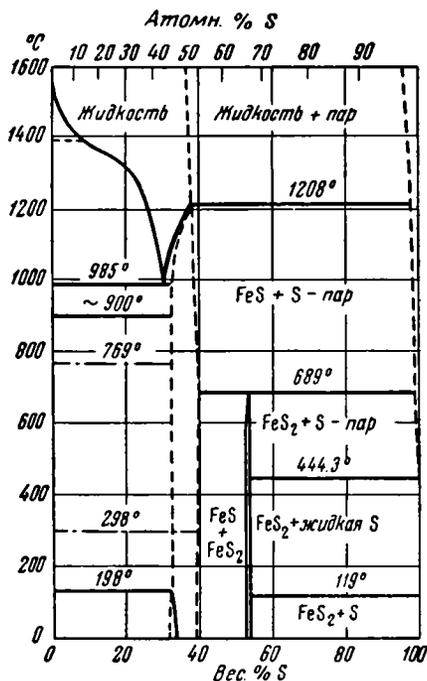
**П и р р о т и н.** Система  $\text{Fe} - \text{S}$  изучалась многократно, и в настоящее время основные ее черты установлены достаточно надежно, по крайней мере в части ее, относящейся к системе  $\text{Fe} - \text{FeS}$ . Согласно приведенной диаграмме (фиг. 1), по Хансену (1941), компоненты образуют эвтектику ( $985^\circ$ ) и в жидком состоянии смешиваются неограниченно. Весьма характерно положение в этой системе  $\text{FeS}$ , представляющего собой типичный случай фазы переменного состава (пирротин). Действительно, точка, соответствующая точному стехиометрическому составу  $\text{FeS}$  (36.47% S), не отмечается максимумом на диаграмме плавкостей, кривая ликвидуса после точки  $\text{FeS}$  продолжает подниматься. Как показали рентгенографические исследования, пирротин представляет собой твердый раствор второго рода, т. е. твердый раствор с переменным числом атомов в элементарной ячейке, образующийся не замещением одних атомов (или ионов)

другими, а путем внедрения в кристаллическую решетку. Граница насыщения пирротина со стороны железа не определена достаточно подробно. При  $138^\circ$  эта граница лежит, по Хансену (1941), при 34% S. По Вольскому (1943), граница насыщения со стороны S лежит не менее чем при 39.6% и зависит при высоких температурах от давления паров серы. Таким образом, фаза переменного состава — пирротин — может оставаться гомогенной при содержании серы от 34 до 39.6%. Это необходимо учитывать при изучении систем, содержащих сернистое железо, так как последнее само по себе является двухкомпонентной системой.

Попытки получить для настоящей работы сернистое железо путем сплавления железных опилок с серой не дали хороших результатов: в сульфиде всегда обнаруживалось некоторое количество окислов. Наиболее удобным оказалось получение сульфида обработкой железных стружек (железо армо) сероводородом при  $650\text{--}700^\circ$ . Сероводород получался в аппарате Киппа, промывался концентрированной HCl, затем водой и сушился CaCl<sub>2</sub>. Железные стружки помещались в длинную фарфоровую трубку, концы которой были достаточно холодными для того, чтобы их можно было закрыть резиновыми пробками. Разогревание печи начиналось после длительной продувки всей установки сероводородом. Таким образом, можно было получить большие количества сернистого железа, не содержавшего заметных количеств окислов. Состав сульфида зависел от длительности обработки сероводородом и мог быть доведен до 39% S. Сульфид хранился в запаянных стеклянных ампулах.

FeO (вюстит) и силикаты железа. Система, охватывающая все расплавы силикатов железа, т. е. система Fe — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>, изучена далеко не полно. Относительно входящих сюда двойных систем известно следующее.

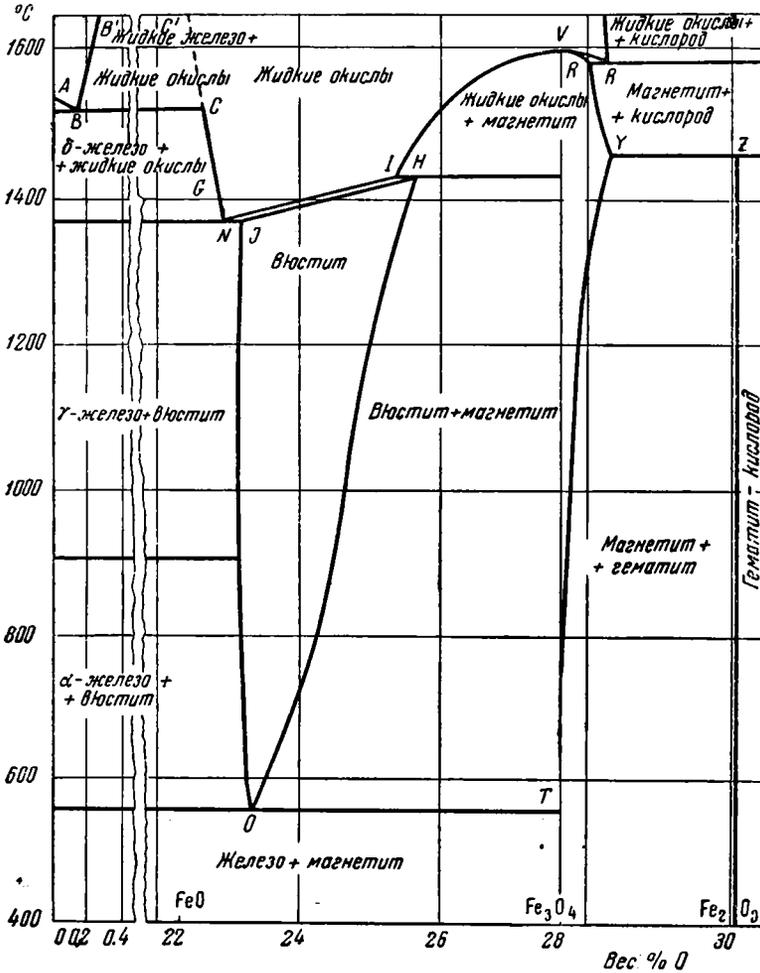
Система Fe — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изучалась многократно. Наиболее надежными являются данные, сведенные в диаграмму Даркен и Гарри (Darken a. Gurru, 1946) (фиг. 2). Как следует из этой диаграммы, не существует твердой фазы, состав которой точно отвечал бы формуле FeO. Твердая фаза, приближающаяся к этому составу — вюстит, только условно может быть обозначена FeO, так как фактически она всегда содержит избыток кислорода, и ее можно рассматривать как твердый раствор кислорода в FeO. FeO является, таким образом, мнимым соединением. Состав вюстита при  $1370^\circ$  может колебаться от 23.16% O (железная сторона) до 25.60% O (магнетитовая сторона вюстита). Ниже  $560^\circ$  вюстит неустойчив и распадается на магнетит и металлическое железо  $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ . При  $560^\circ$  распад происходит довольно быстро, но при резком охлаждении можно получать вюстит при комнатной температуре без образования значительных количеств магнетита. Рентгенографическое изучение показывает, что вюстит, так же как и пирротин, является твердым раствором



Фиг. 1. Система Fe — S по Хансену.

второго рода (внедрения). О системе  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}$  известно, что эти компоненты не взаимодействуют друг с другом, и разрыв смесимости их в жидком состоянии простирается практически на все области концентраций.

Система  $\text{FeO}$  (вюстит) —  $\text{SiO}_2$  изучена Боуэном и Шерером (1937). Данные этого исследования относятся к полю равновесия с металлическим железом в тройной системе  $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , так как работа велась в железных тиглях.

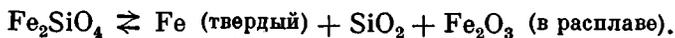


Фиг. 2. Система Fe — O по Даркен и Гарри.

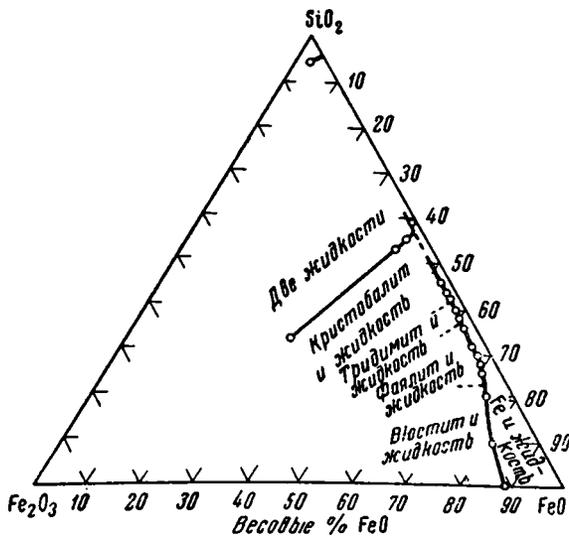
Основные результаты Боуэна представлены в виде диаграммы плавко-стей псевдобинарной системы  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  (фиг. 3), при составлении которой все железо было пересчитано на  $\text{FeO}$ , хотя фактически в расплавах всегда содержалось трехвалентное железо. Количество трехвалентного железа в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в процентах) при температурах ликвидуса указано на графике в верхней части диаграммы. Согласно этому графику, количество трехвалентного железа падает с увеличением концентрации  $\text{SiO}_2$  в расплаве.

Применяя диаграмму плавко-стей (фиг. 3), не следует забывать, что она является лишь условным изображением части тройной системы (фиг. 4).

Точка, помеченная на диаграмме фиг. 2 как FeO, отвечает вюстит, находящемуся в равновесии с металлическим железом. Состав такого вюстита дается кривой OJ диаграммы Fe — O (фиг. 2). Эвтектика фаялит — вюстит представляет собой тройную эвтектику фаялит — вюстит — железо. Точно так же эвтектика  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{SiO}_2$  (фаялит — тридимит) фактически является тройной эвтектикой фаялит — тридимит — железо. Фаялит, которому на диаграмме фиг. 3 соответствует максимум на кривой плавления, плавится, однако, инконгруентно, образуя жидкость, состав которой отличается от состава  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  тем, что в нем присутствует трехвалентное железо. Таким образом, при плавлении совершенно чистого  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  это соединение частично разлагается с образованием металлического железа и расплава, содержащего  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ):

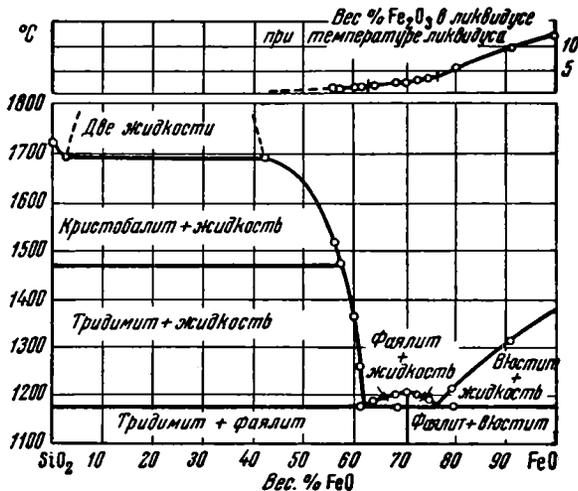


Действительно, образование металлического железа можно наблюдать экспериментально при плавлении фаялита. Величина этого распада, однако, сравнительно невелика (в расплаве при  $1205^\circ$  содержится 2.25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), что и дает возможность приблизительно изобразить результаты исследования Боуэна в виде двойной диаграммы.



Фиг. 4. Система  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  по Боуэну.

разрыв смесимости в жидком состоянии, простирающийся на более широкую область концентрации, чем в системе  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ . Бинарных соединений в этой системе не найдено.



Фиг. 3. Система  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  по Боуэну.

Часть этой системы, относящаяся к большим концентрациям  $\text{SiO}_2$ , изучалась Грейгом (1937), который приблизительно установил границы несмесимости компонентов в жидком состоянии от 3 до 40%  $\text{FeO}$ . О системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  в литературе имеются лишь немногочисленные отрывочные сведения. Согласно Грейгу (1937), здесь также имеется

К сожалению, до настоящего времени еще нет достаточных данных для построения даже приближенной диаграммы плавкостей всей системы  $\text{Fe} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Взаимодействие этой системы с сернистым железом может быть разобрано полностью только при построении диаграммы хотя бы части четырехкомпонентной системы  $\text{S} - \text{O} - \text{Fe} - \text{SiO}_2$ .

Изучение четырехкомпонентной системы — задача весьма обширная, и разрешить ее можно только при весьма продолжительной работе.

В настоящем исследовании было решено ограничиться изучением сульфидно-силикатных расплавов, лежащих в области псевдотройной системы  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ . В связи с этим было необходимо синтезировать достаточное количество исходных силикатов, содержащих главным образом закисное железо. Большие количества железистых силикатов, а также вюстита приготавливались в установке, показанной на фиг. 5. Тонкая смесь исходных веществ помещалась в тигель из железа армо диаметром 38 мм, высотой 120 мм. На дно тигля снаружи приваривалась железная пластинка, входившая в соответствующий вырез в фарфоровой трубке 1, служившей подставкой. Такое крепление обеспечивало неподвижность тигля при перемешивании. Трубка 1 вместе с тиглем помещалась в длинную фарфоровую трубку 2, служившую газонепроницаемой оболочкой. Трубка 1 фиксировалась с помощью резиновой муфты 3, плотно входившей в трубку 2 в холодном нижнем конце ее. Содержимое тигля после расплавления перемешивалось мешалкой, состоящей из двух железных лопастей 4, направляющей шайбы 5 и трубки 6. Размеры мешалки были подобраны так, чтобы было исключено соприкосновение железных деталей, так как железные поверхности, смоченные силикатным расплавом, легко свариваются при первом соприкосновении.

Герметичность ввода мешалки обеспечивалась устройством масляного затвора, состоявшего из резервуара 7 с крышкой 8 и проходной трубки 9. На трубке мешалки 6 укреплялся колокол 10. Такое устройство затвора позволяло поднимать или опускать мешалку, закреплять ее на нужном месте винтом 11 и перемешивать содержимое тигля без нарушения герметичности. Резервуар мешалки присоединялся к верхней холодной части трубки 2 с помощью резиновой муфты 12. Температура в тигле измерялась оптическим пирометром через трубку мешалки 6, верхнее отверстие которой заклеивалось плоско-параллельным стеклом.

Фиг. 5. Установка для синтеза силикатов.

Установка укреплялась вертикально так, что средняя часть ее, где находился тигель, располагалась в печи (не показанной на фигуре), позволявшей вести нагревание до  $1400^\circ$ .

После сборки всей установки и проверки ее герметичности она в течение одного часа продувалась очищенным азотом, после чего начинался

разогрев печи. Азот подавался сверху в трубку мешалки и выводился из трубки 1. Перемешивание начиналось тотчас же после расплавления шихты и повторялось периодически через каждые 5—10 минут в течение всего времени плавки, продолжавшейся обычно 3—4 часа. Мешалка передвигалась вручную вращением крышки 8. Все это время через установку пропускался медленный ток азота (один пузырек в секунду), выходявший через серноокислотный затвор, что обеспечивало избыточное давление азота в приборе в 50—60 мм вод. ст.

Для удобства извлечения плава из тигля перед выключением печи мешалка поднималась настолько, чтобы лопасти ее вышли из расплава. Фаялит приготовлялся плавлением (в течение 4 час. при 1250°) из смеси химически чистых аморфного  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с порошком металлического железа, взятого в количестве 80% от теоретически необходимого для реакции  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} \rightarrow 4\text{FeO}$ . Недостающее количество металлического железа поступало вследствие участия в реакции стенок тигля и лопастей мешалки. Полученный фаялит имел состав: 29.05%  $\text{SiO}_2$ , 69.25%  $\text{FeO}$ , 1.67%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что хорошо согласуется с данными Боуэна для расплава, находящегося в равновесии с металлическим железом.

Вюстит готовился из смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с порошком  $\text{Fe}$ , также взятым в количестве 80% от рассчитанного. Плавки с перемешиванием велись при 1400° в течение 3 часов. Для предотвращения распада значительных количеств вюстита ( $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$ ) тигель после охлаждения до 600—650° вынимался из печи и опускался в воду. Верхняя корка толщиной 8—10 мм полученного таким образом вюстита отбивалась и в работу не шла, так как при охлаждении на воздухе (при температуре от 600—650°) можно было опасаться окисления верхней части застывшего плава. Несмотря на довольно быстрое охлаждение, полностью устранить распад вюстита не удавалось: полученный препарат обладал некоторой магнитностью и на рентгенограммах обнаруживалось присутствие продуктов распада. Металлическое железо и магнетит, образовавшиеся в результате распада, находились, однако, в мелкораздробленном состоянии,<sup>1</sup> что дало основание рассчитывать на быстрое течение обратной реакции ( $\text{FeO} + \text{Fe} \rightarrow 4\text{FeO}$ ) при температурах, превышающих 600°. Полученный описанным способом вюстит имел состав 77.0%  $\text{Fe}$ , 23%  $\text{O}$  (по разности), что соответствует вюститу, находящемуся в равновесии с металлическим железом.

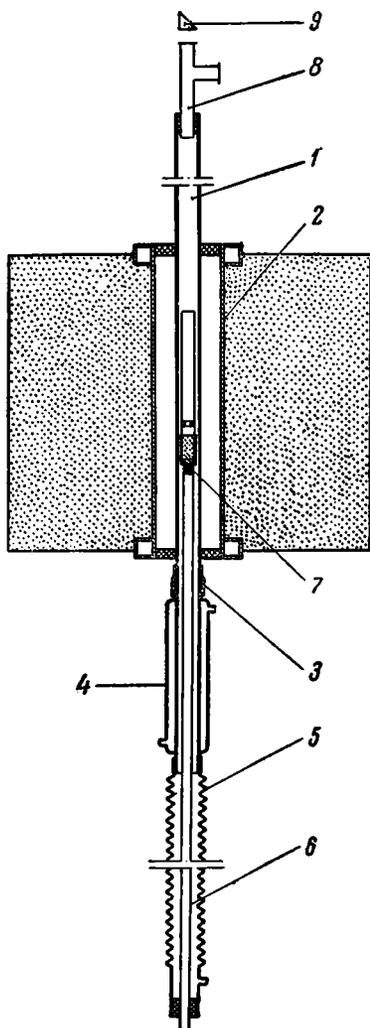
### ОПЫТЫ В ЖЕЛЕЗНЫХ ТИГЛЯХ

Ни один из известных материалов, применяемых для изготовления тиглей, как уже отмечалось, не может считаться достаточно инертным по отношению к расплавленной смеси сульфида железа и железистых силикатов. Керамические тигли вызывают изменения в силикатной части расплава, давая в то же время возможность работать с чистым  $\text{FeS}$ . Металлы взаимодействуют с сульфидом, но в случае применения железа можно работать с железистыми силикатами. У экспериментатора, следовательно, нет возможности произвольно выбирать химический состав обоих компонентов при обычных плавках в тиглях.

Вначале было решено провести серию плавков в железных тиглях. Это позволяло работать с чистыми расплавами железистых силикатов, но исключало возможность экспериментировать с  $\text{FeS}$ , не содержащим избыточного железа, в качестве отдельной фазы при температурах, превышающих 985°, с которой начинается эвтектическое плавление в системе  $\text{Fe} - \text{FeS}$ . Таким образом, было заранее известно, что эта часть работы

<sup>1</sup> Микроскопическим изучением шлифов вюстита в отраженном свете при увеличении 800 металлическое железо и магнетит не были обнаружены.

не сможет дать прямого количественного ответа на вопрос о растворимости FeS, так как в железном тигле будет наблюдаться только равновесие между силикатным и сульфидно-металлическим расплавом (распределение FeS между силикатной и металлической фазами).<sup>2</sup> Принимая во внимание, однако, отсутствие достоверных данных хотя бы о порядке величин растворимости FeS, такое исследование, благодаря надежной воспроизводимости и определенности условий экспериментирования в железном



Фиг. 6. Установка для плавки в железном тигле.

изображенная на фиг. 6. Газопроницаемая фарфоровая трубка 1 диаметром 20/23 мм с помощью двух асбестовых шайб укреплена в греющейся угольной трубке 2 печи. Нижняя холодная часть фарфоровой трубки с помощью резиновой муфты 3 соединена с медным холодильником 4, снабженным водяной рубашкой. Нижняя часть холодильника в свою

тигле, обещало дать полезные сведения.

Уже при первых попытках расплавить смесь железистого силиката и сульфида в железном тигле обнаружилось любопытное явление поверхностного течения расплавленного сульфида. Тигель (диаметром 18 мм и высотой 40 мм), содержащий 5—10 г сульфида, при 1300° опорожнялся в течение 30—40 минут. Расплавленный сульфид выливался через верхний край тигля вследствие поверхностного течения, что было проверено многократными опытами, при которых сульфид вытекал из совершенно целого тигля. Поверхностное течение по железной стенке тигля не прекращалось и в тех случаях, когда слой сульфида был закрыт сверху слоем расплавленного силиката. Такого рода «выползание» расплава из тигля хорошо известно и зачастую причиняет немало хлопот экспериментаторам, работающим в области высоких температур.

В нашем случае, однако, поверхностное течение происходило с такой скоростью, что проводить длительные плавки было совершенно невозможно.

Устранить поверхностное течение сульфида стало возможно применением железных тиглей-пробирок такой длины, чтобы их верхний край находился в более холодной части печи при температуре ниже эвтектической для системы Fe — FeS (985°). В таком тигле пленка жидкого сульфида, смачивающая внутреннюю поверхность, затвердевает в верхней части и течение прекращается.

Для плавки сульфидно-силикатных смесей применялась установка, изображенная на фиг. 6. Газопроницаемая фарфоровая трубка 1 диаметром 20/23 мм с помощью двух асбестовых шайб укреплена в греющейся угольной трубке 2 печи. Нижняя холодная часть фарфоровой трубки с помощью резиновой муфты 3 соединена с медным холодильником 4, снабженным водяной рубашкой. Нижняя часть холодильника в свою

<sup>2</sup> Те же ограничения фактически были и в других работах, что, к сожалению, не всегда учитывалось авторами.

очередь соединена с гофрированной резиновой трубкой 5. В качестве подставки для железного тигля использовалась длинная фарфоровая трубочка 6. Железный тигель-пробирка 7 состоял из собственно тигля с толстыми стенками, снабженного соском, который входил в фарфоровую трубочку-подставку, и длинной тонкостенной трубки, предотвращавшей поверхность течения сульфида. Нижняя толстостенная часть тигля способствовала выравниванию температуры в расплаве, малая толщина стенки верхней части была необходима для уменьшения отвода тепла. Во время плавки толстостенная часть тигля помещалась в тепловом центре печи. К верхней части фарфоровой трубки 1 присоединялась визирная стеклянная трубка 8 с плоско-параллельным стеклом, через которое с помощью призмы полного внутреннего отражения 9 полость тигля визировалась оптическим пирометром. Внутри тигля на высоте 5—8 мм от поверхности расплава из железной проволоке подвешивалась железная шайба с отверстием диаметром 5 мм. Оптический пирометр визировался на отверстие шайбы, которое достаточно точно осуществляло модель абсолютно черного тела. Таким образом, устранялась необходимость учитывать коэффициент лучеиспускания при измерении температуры.

Перед включением печи трубка 1 в течение 30—40 мин. продувалась очищенным азотом, который поступал сверху в отросток визирной трубки и выходил в нижней части гофрированной трубки.

Во время всей плавки через прибор проходил медленный ток азота (1.5—2 л/час). После выдержки тигля в течение заданного времени при высокой температуре его можно было быстро охладить, опустив в холодильник. При этом гофрированная трубка обеспечивала герметичность установки.

Азот, поступающий в печь, очищался от примесей ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ) в следующих поглотителях: промывалка с  $\text{KOH}$ , промывалка с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , медная стружка при 450—500° и железная промывалка, наполненная сплавом  $\text{K} + \text{Na}$  при 150—170°. В железном тигле плавались смеси сернистого железа с железистыми силикатами различного состава.

При достаточном количестве сульфида всегда наблюдалось образование двух жидких фаз, составы которых фиксировались вследствие быстрого охлаждения тигля в холодильнике. Граница, отделяющая сульфидный слой от силикатного, обычно была отчетлива и слои для химического анализа отделялись легко. На фиг. 7 дана фотография расплавленного и отшлифованного тигля, содержащего сульфидную и силикатную фазы (верхняя часть тигля-пробирки отпилена).

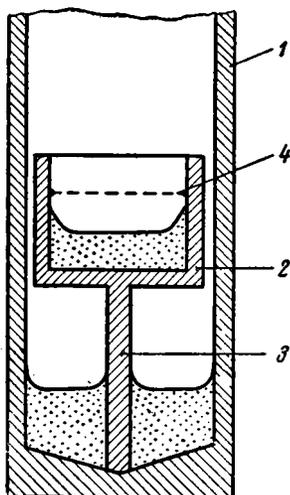
При подготовке силикатного и сульфидно-металлического слоев к анализу поверхности соприкосновения их друг с другом или стенками тигля тщательно очищались напильником.

Основная серия экспериментов была проведена с шихтой, содержавшей равные количества  $\text{FeS}$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , при 1290°. При плавках мы или исходили из тщательно перемешанной смеси сульфида и силиката, или в тигле сначала наплавлялся слой сульфида, а на него сверху помещался силикат. Совпадение результатов при обоих способах плавки подтверждало, что получаемые концентрации близки к равновесным. Выдержка в печи при плавках продолжалась от 2 до 6 час. Во всех случаях в силикатной фазе, отвечающей по составу фаялиту, было найдено  $15.0 \pm 0.2\% \text{S}$ . Взаимодействие расплава с железным тиглем происходит быстро: при плавках с сульфидом, содержащим на 7—8% S больше, чем соответствует равновесной концентрации в системе  $\text{Fe} - \text{FeS}$ , тигель разъедался. Поэтому исходный сульфид всегда брался с избытком Fe.

Несмотря на довольно хорошее совпадение результатов различных плавков, оставалось сомнение в том, достигалось ли равновесное состояние, т. е. действительно ли образовывался истинный раствор, а не взвесь  $\text{FeS}$

в силикатном расплаве. При решении вопроса о растворимости на основании только химического анализа такое сомнение обычно полностью никогда не устраняется. Для данной системы это удалось, однако, сделать, используя поверхностное течение сульфидного расплава по железу, описанное выше.

В железный тигель 1 (фиг. 8) помещался другой тигель 2 меньшего размера, снабженный железной ножкой 3, для того чтобы малый тигель был расположен выше дна большого тигля. Малый тигель наполнялся измельченным фаялитом ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ); на дно наружного тигля помещалось 5—10 г сульфида железа. Весь прибор нагревался в течение 3—4 час. при  $1300^\circ$  в атмосфере чистого азота. При этой температуре и фаялит и сульфид полностью расплавляются; последний



Фиг. 8. Установка для проверки образования истинного раствора FeS в силикатном расплаве.

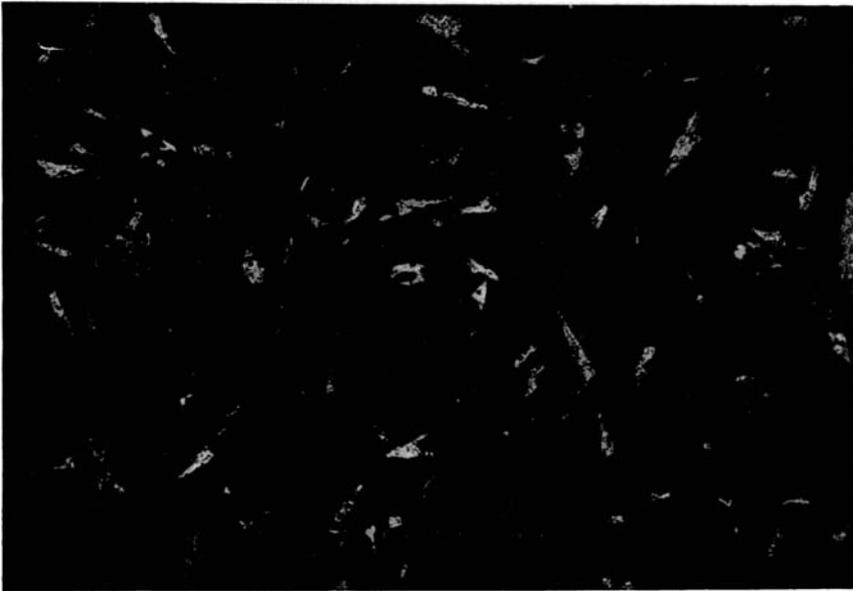
тонкой пленкой смачивает все железные стенки. Пленка, покрывающая внутреннюю поверхность малого тигля, непрерывно снимается, так как расплавленный фаялит является довольно хорошим растворителем сульфида. Процесс поднятия сульфида с одновременным растворением его продолжается до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор сульфида в силикате. Анализами силикатного расплава из малого тигля после опытов установлено присутствие в нем 15.0—15.5% S, что и дает концентрацию насыщенного FeS фаялитового расплава в присутствии твердого металлического железа. Проникновение сульфида в малый тигель сопровождалось поднятием сульфида с более низкого уровня на более высокий, что по термодинамическим соображениям было возможно только в результате образования истинного раствора.

В описанном опыте наблюдалось интересное явление, подтверждающее приведенное объяснение. В железном тигле находится, конечно, не чистый расплавленный FeS, а насыщенный раствор железа в последнем. Состав жидкого раствор железа в последнем. Состав жидкости при  $1300^\circ$ , согласно диаграмме плавкости системы Fe — FeS, 60.3% FeS и 39.7% Fe. Эта жидкость и течет по поверхности железа. В расплавленном силикате растворяется, однако, только FeS, а избыточное железо, присутствующее в сульфидном расплаве, при этом кристаллизуется. Первые кристаллы железа начинают расти в месте соприкосновения силикатного расплава с сульфидной пленкой (точка 4 на фиг. 8), вследствие чего на внутренней поверхности малого тигля образуется поясок металлического железа. Дальнейший рост кристаллов приводит к образованию железной диафрагмы, так как соприкосновение сульфидной пленки и силикатного расплава (так же хорошо смачивающего железо) происходит все время на внутреннем обресе растущего железного пояска. В результате этого в некоторых случаях малый железный тигель полностью затягивается железной диафрагмой (показана на фиг. 8 пунктиром), прекращающей дальнейшее поступление сульфида. Факт кристаллизации металлического железа на стенках малого тигля не оставляет сомнений в том, что проникновение сульфида в силикатный расплав могло происходить только благодаря поверхностному течению сульфидно-железной жидкости.

Следует отметить, что роль железной поверхности при течении по ней сульфида аналогична полупроницаемой перегородке, пропускающей один



Фиг. 7. Железный тигель после плавки сульфидно-силикатной смеси. Сверху силикатный слой (1), снизу сульфидно-металлический (2).



Фиг. 9. Шлиф спека, оставшегося после нагревания смеси  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{FeS}$  до  $1300^\circ$ . На черном фоне непрозрачного сульфида видны копьеобразные кристаллы тридимита.  $\times 800$ .

компонент и не пропускающей другие. Достаточно соединить железной поверхностью два сосуда, содержащие сульфидно-силикатные расплавы разных концентраций, чтобы началось выравнивание концентраций (или вернее активностей) сульфидов путем перетекания последних по поверхности смачивания. Для практической реализации такого выравнивания концентраций (активностей) необходима настолько высокая концентрация хотя бы одного из расплавов, чтобы из него могла выделиться жидкость для образования пленки. Это условие будет выполнено тогда, когда концентрация сульфида в одном из расплавов будет близка к насыщенной.

В тех же условиях были проведены плавки сульфида железа с железистыми силикатами, содержащими различное количество FeO. Шихта состояла из фаялита, к которому добавлялся или вюстит или SiO<sub>2</sub>, и смеси FeS + Fe.

Концентрация FeS в силикатной фазе значительно возрастает с повышением содержания FeO в расплаве, как это видно из следующих результатов для 1290°:

Исходный состав силиката, вес. %:

FeO . . . . .	61	71	80	85
SiO <sub>2</sub> . . . . .	39	29	20	15
Концентрация FeS в силикатной фазе, вес. % . . . . .	12	15	28	40

Попытки вести плавки при более высоких температурах не привели к положительным результатам из-за технических неполадок. При 1400° очень трудно подобрать состав сульфида так, чтобы не разъедался железный тигель. Если в состав шихты входит недостаточное количество железа, то вследствие большой растворимости железа в сульфиде при этих температурах, тигель быстро разъедается и расплав вытекает. При добавлении в шихту большого количества железа наблюдается образование железной губки, расположенной в верхней части тигля над силикатным слоем. Это объясняется тем, что при нагревании Fe — FeS — Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> при сравнительно низких температурах образуется вначале легкоплавкая смесь, содержащая немного металлического железа. Легкоплавкая смесь стекает вниз, вся масса шихты во время плавления также оседает, а избыточное железо, спекаясь в верхней части тигля, образует железную губку, отчасти пропитанную силикатным расплавом. При дальнейшем повышении температуры растворимость железа в жидкости, собравшейся в нижней части тигля, увеличивается, что приводит к разъеданию тигля. Таким образом, введение в шихту избытка металлического железа не предотвращает разрушение тигля.

Неудачными также оказались и плавки, проведенные при более низких температурах. При 1220° полностью расплавить смесь FeS + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> не удавалось, что вначале не находило объяснения (температура плавления Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 1205°, FeS 1180°) и стало понятным лишь впоследствии.

Полученные нами концентрации FeS соответствуют не растворимости, а равновесию силиката с сульфидным расплавом, насыщенным металлическим железом при 1290°. Образование двух жидких слоев в описанных экспериментах представляет общеизвестное расслоение в системе металл — силикат — сульфид и ничем еще не подтверждает существование расслоения в системе силикат — сульфид. Равновесные концентрации для чистого FeS (т. е. растворимость FeS), которые мы не могли измерить (так же как и другие авторы, хотя они этого и не замечали), должны быть значительно выше. Действительно, активность S при прибавлении к FeS избыточного Fe, резко падает; например, по данным А. Н. Вольского (1943), упругость паров серы при 1200° составляет 10<sup>-2.7</sup> атм. для FeS и 10<sup>-6.1</sup> атм, для

расплава 74% FeS + 26% Fe, откуда получаем снижение активности более чем в  $\sqrt{1000}=33$  раза. Таким образом, измерение концентрации FeS, проведенное при плавках в железных тиглях, указывает на большую растворимость сульфида железа в железистых силикатных расплавах.

Основываясь на приведенных данных, можно объяснить некоторые результаты других авторов. Яндер получил небольшую «растворимость» FeS потому, что добавлял к сульфиду большой избыток (85%) Fe и тем самым доводил активность FeS в сульфидном расплаве до ничтожной величины. Автор при этом предполагал, что он только увеличивает удельный вес сульфида. Сульфиды, с которыми работал Фогт, имели состав 36—53% Fe, 40—20% Cu и 24—27% S. По содержанию S эти сульфиды близки к нашим. Разница в концентрации FeS в силикатном расплаве между нашими значениями (12—40%) и значениями Фогта (1.5—4.5%) объясняется тем, что присутствие  $Cu_2S$  в сульфидном расплаве снижает активность FeS. Нами были проведены опыты с сульфидами, содержащими 30—35%  $Cu_2S$ . В этом случае в силикатной фазе, отвечающей фаялиту, было найдено 4.5% FeS, что достаточно хорошо согласуется с данными Фогта.

Образование двух жидких фаз в системе FeS —  $Fe_2SiO_4$ , наблюдавшееся Б. П. Селивановым, А. С. Гинзбергом и С. И. Никольским для смеси, содержащей 53% FeS, должно было произойти вследствие воздействия расплава на железный тигель независимо от наличия расслоения в системе FeS —  $Fe_2SiO_4$ . Тот факт, что образование двух жидких фаз не наблюдалось авторами при других концентрациях, объясняется недостаточной длительностью плавки. Образование двух слоев при плавках смесей фаялита с сернистым железом в железном тигле (1290°) наблюдалось нами при всех соотношениях компонентов, в которых количество FeS превышало 16%. Скорость охлаждения при этом не имела значения. Следует считать поэтому, что результат этих авторов, относящийся к непосредственному наблюдению двух жидких фаз, зависит от случайного и невоспроизводимого воздействия железа из тигля. Что же касается термографических данных, то они, как признают сами авторы, недостаточно ясны и не могут служить единственным основанием для построения диаграммы.

### ОБ ИНКОНГРУЕНТНОМ ПЛАВЛЕНИИ $Fe_2SiO_4$ В ПРИСУТСТВИИ FeS

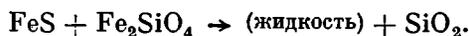
В результате плавки в железных тиглях было выяснено, что растворимость FeS в железистых силикатных расплавах настолько велика, что не исключается возможность даже полной взаимной смесимости компонентов в жидком состоянии.

Для проверки этого были предприняты плавки смесей FeS +  $Fe_2SiO_4$  в тиглях из  $SiO_2$ . Такой тигель, не будучи инертным, имел, однако, то преимущество, что в результате взаимодействия его с расплавом в последний не попадали добавочные компоненты. Тигли (емкостью около 2 см<sup>3</sup>, со стенками толщиной 4 мм) приготавливались путем выдалбливания болванок, выпиленных из динасового кирпича, продолжительное время служившего в своде печи для обжига динасового припаса. Использованный кирпич отличался сравнительно небольшим количеством примесей (не более 5%) и полной тримитизацией  $SiO_2$ , что позволяло надеяться на большую устойчивость тиглей при плавках. Опыты велись в атмосфере очищенного азота на установке, в которой проводилась работа с железными тиглями. В тигель помещалась тщательно истертая смесь  $Fe_2SiO_4$  + FeS (37% S), состав которой лежал близко к эвтектической точке как диаграммы плавкостей, предложенной Гинзбергом, так и диаграммы Эндрю. Несмотря на то, что температура поднималась до 1300°, смесь полностью расплавить не удалось (температура эвтектики по Эндрю 1000°,

по Гинзбергу 940°). В тигле оставался спек, а образующаяся при плавлении жидкость впитывалась стенками тигля. Контрольные плавки чистых FeS и Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, употребившихся для составления шихты, проведенные в тех же условиях, дали обычные для этих веществ температуры плавления: 1170—1190° для FeS и 1200° для Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Спек, оставшийся в тигле после плавок, был подвергнут микроскопическому и химическому изучению. Микроскопическое изучение спека иммерсионным методом показало, что в нем присутствует кристаллическое вещество с низким светопреломлением (1.473), идентифицированное как тридимит. Тридимит легко выделяется из спека и в чистом виде путем обработки последнего HCl (для удаления FeS и разрушения Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) и 10% раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (очистка от аморфного SiO<sub>2</sub>). Микрофотография (проходящий свет) шлифа, приготовленного из спека, показана на фиг. 9 (увеличение 800). На черном фоне, образованном непрозрачным сульфидом, отчетливо видны клинообразные кристаллы тридимита. Тридимит кристаллизуется в тонких пластинках, смоченных сульфидным расплавом, и для микроскопического наблюдения необходимо готовить весьма тонкие шлифы. Описанное явление объясняется следующим образом.

При нагревании смеси FeS + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, начиная с некоторой температуры, происходит распад Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> с образованием жидкости и кристаллизацией SiO<sub>2</sub>:



Жидкость, состоящая главным образом из FeS и FeO, весьма текуча, хорошо смачивает стенки пористого тигля и вследствие этого частично удаляется; происходит, таким образом, фракционированное плавление. Кристаллизующийся при этом SiO<sub>2</sub> образует своего рода губку, пропитанную жидкостью. При охлаждении, даже медленном, оставшейся в этой губке жидкости уже недостаточно для обратного превращения всего SiO<sub>2</sub> в Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Поэтому при микроскопическом изучении спека, оставшегося в тигле, кроме Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и непрозрачного сульфида, обнаруживается также и SiO<sub>2</sub>. Чем выше температура и длительнее нагревание, тем крупнее кристаллы SiO<sub>2</sub>; чем быстрее охлаждение, тем меньше разрушаются эти кристаллы с обратным образованием Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Некоторое разрушение кристаллов SiO<sub>2</sub> с образованием на поверхности их Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> наблюдалось, однако, всегда. Последнее обстоятельство затрудняет наблюдение SiO<sub>2</sub>, в особенности в тех случаях, когда температура не поднималась достаточно высоко и образовывались только мелкие кристаллы.

Этим следует объяснить то обстоятельство, что распад фаялита оставался незамеченным другими исследователями, плавившими смеси фаялита с сернистым железом.

Таким образом, «система FeS — Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>» должна изучаться по крайней мере как тройная система FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>.

Описанное выше образование кристаллического SiO<sub>2</sub> начинается (при нагревании) в точке инвариантного равновесия между четырьмя фазами (расплав, FeS, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub>) в конденсированной тройной системе FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>. Или, другими словами, фаялит, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, имеющий конгруэнтную точку плавления в двойной системе FeO — SiO<sub>2</sub>, в присутствии FeS плавится инконгруэнтно; инконгруэнтное плавление начинается в инвариантной точке двойного подъема.

Инконгруэнтное плавление фаялита в присутствии FeS становится вполне естественным, если принять во внимание небольшой и пологий максимум, отвечающий Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> в системе FeO — SiO<sub>2</sub>.

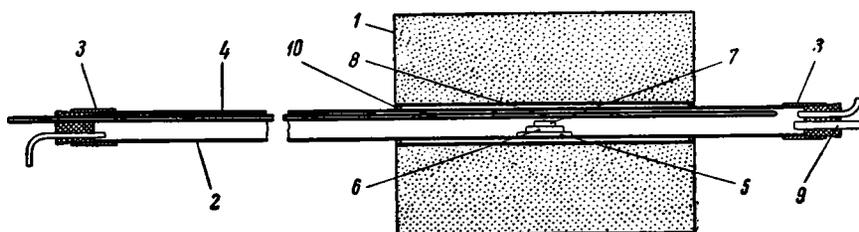
Кроме точки двойного подъема, в системе FeS — FeO — SiO<sub>2</sub> следовало ожидать также и наличия тройной эвтектики между фазами

FeO (вюстит)—FeS — Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Определение этих двух точек инвариантного равновесия обязательно, так как только в этом случае возможно разобратсья во взаимодействии компонентов тройной системы FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>. Для определения равновесной температуры и концентрации в этой системе необходимо было разработать специальную методику, так как использование обычных способов (термография, закалка) не представлялось возможным.

### СПОСОБ КАПИЛЛЯРНОГО ОТДЕЛЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ИНВАРИАНТНОГО РАВНОВЕСИЯ

Описываемый ниже способ может быть применен в тех случаях, когда жидкость, находящаяся в равновесии с твердыми фазами, хорошо смачивает их поверхности и обладает большой текучестью.

Для определения равновесия между несколькими твердыми фазами и жидкостью из тонко истертой тщательно перемешанной смеси твердых фаз формируется таблетка, которая затем ставится на пористую пластинку, приготовленную из какой-либо твердой фазы, участвующей в равновесии. При нагревании таблетки жидкость, образующаяся в результате взаимодействия твердых фаз, пропитывает эту пористую пластинку.



Фиг. 10. Установка для нагревания таблеток.

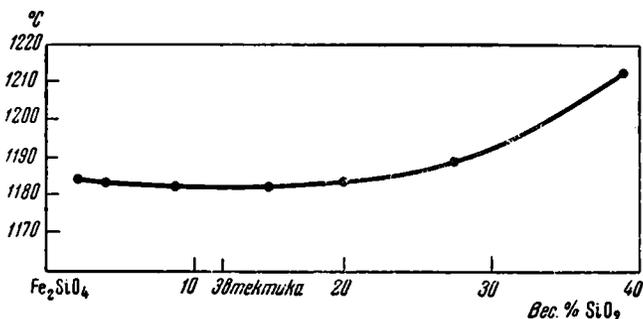
Температуру начала образования жидкой фазы можно определить путем длительного выдерживания таблетки на пористой пластинке при разных температурах. Температура, при которой на пористой подставке впервые появляется пятно от пропитывающей жидкости, и будет соответствовать началу образования жидкой фазы. Точность определения этой точки может быть увеличена путем удлинения времени нагревания с тем, чтобы при самом незначительном превышении температуры успела образоваться жидкая фаза.

Определение состава равновесной жидкости возможно в тех случаях, когда в равновесии участвует не менее трех компонентов. Допустим, что необходимо определить состав жидкости, находящейся в равновесии с твердыми фазами А, В, С, D. Таблетка из смеси А + В + С + D нагревается при температуре, немного превышающей равновесную на пластинке, приготовленной, например, из фазы А. Тогда химический анализ пористой пластинки, пропитанной жидкостью, даст отношение В : С : D в жидкости. Повторяя опыт с пластинкой из другой фазы, например В, получим отношение А : С : D в той же жидкости. Эти два отношения дают полный состав равновесной жидкости А : В : С : D.

На фиг. 10 представлена схема установки, в которой проводилась работа по описанному выше методу. В расположенную горизонтальную печь 1 помещается длинная газонепроницаемая фарфоровая трубка 2. Холодные концы этой трубки закрываются с помощью резиновых муфт 3 пробками. Через заднюю пробку проходит защитная трубка терморпары 4, располагающаяся в верхней части трубки 2 так, чтобы под ней помести-

лась подставка 5 с пористой пластинкой 6 и таблеткой 7. Подставка 5 представляет собой огнеупорный цилиндр, срезанный плоскостью параллельной оси. Такую подставку легко можно вдвинуть в печь и извлечь из нее крючком. Выбор материала для подставки не представляет затруднений, потому что толщина пористой пластинки и размеры таблетки всегда могут быть подобраны так, чтобы жидкость, образующаяся при плавлении, не пропитывала пористую пластинку насквозь.

Обычно подставка 5 приготавливалась из шамота. Платино-платинородиевая термопара могла перемещаться вдоль защитной трубки, горячий спай ее 8 помещался над таблеткой. Передвигая термопару вдоль оси трубки 2, можно определить место максимальной температуры, куда и помещалась таблетка. Через переднюю пробку проходит стеклянная трубка 9, заклеенная плоско-параллельным стеклом. Через эту трубку



Фиг. 11. Зависимость температуры, при которой на пористой пластинке появляется пятно, от состава таблетки  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}$ . Количество Fe постоянно.

можно проверять правильность установки таблетки. Трубка 2 перед разогревом печи продувалась очищенным азотом, медленный ток которого (0.5 л/час) продолжался в течение всего опыта. На выходе азот проходил через склянку Тищенко, наполненную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что обеспечивало избыточное давление азота в приборе.

Несмотря на тщательную очистку азота, полное устранение кислорода в приборе достигнуто не было: очень малые количества его все же диффундировали в прибор вследствие неполной герметичности его. Действительно, полированная железная пластинка, помещаемая для испытания в печь, не всегда оставалась блестящей, зачастую она покрывалась цветами побежалости из-за окисления.

Трубку 2 можно было выдвигать из печи (не прекращая тока азота) с тем, чтобы ускорить охлаждение таблетки.

Показания термопары проверялись путем плавления  $\text{Cu}$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}$  в тех же условиях, в которых нагревалась таблетка.

Для проверки предлагаемого способа была определена эвтектика  $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , в которой равновесие определено Боуэном (Боуэн и Шерер, 1937) закалочным методом.

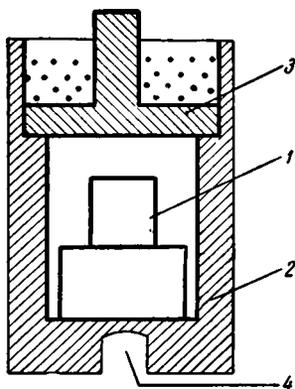
Таблетка формовалась из химически чистого, восстановленного  $\text{H}_2$  железного порошка, синтезированного в железном тигле  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , и аморфного, прокаленного при  $1100^\circ$   $\text{SiO}_2$ , тщательно истертых и смоченных небольшим количеством спирта. Для определения эвтектической температуры таблетка нагревалась на пластинке того же  $\text{SiO}_2$ , приготовленной спеканием при  $1300^\circ$ .

Образование жидкости в таблетке ясно обнаруживается на пористой подставке, на которой появляется зеленоватое пятно, расплывающееся по подставке во все стороны от места соприкосновения с таблеткой.

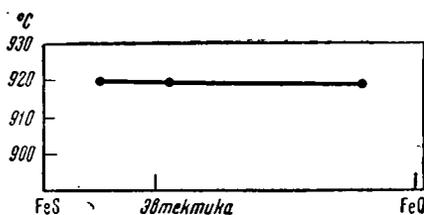
Наименьшая температура, при которой впервые появляется пятно, зависит от количества твердых фаз, взятых для приготовления таблетки. На графике фиг. 11 показано изменение температуры появления пятна в зависимости от состава таблетки (количество металлического железа во всех случаях оставалось постоянным, равным 19%).

Кривая температур имеет минимум при составе таблетки, отвечающем эвтектической жидкости. Минимальная температура на этой кривой соответствует эвтектической точке ( $1183^\circ$ ), что хорошо согласуется с данными Боуэна, нашедшего закалочным методом  $1178^\circ$ . При нагревании таблеток, состав которых значительно отличается от эвтектического, образование пятна может, таким образом, наблюдаться при температурах, значительно превышающих равновесие. Это объясняется тем, что в таких таблетках образуется слишком мало жидкости.

Минимум на кривой, однако, достаточно пологий, и при работе с таблеткой, отличающейся по составу от эвтектики на 10—15%, разница в температуре не превышает ошибок измерений.



• Фиг. 12. Железный тигель, защищающий таблетку от воздействия кислорода.



Фиг. 13. Зависимость температуры появления пятна от состава таблетки (FeS + FeO + Fe). Количество Fe постоянно.

Вследствие неполной герметичности прибора и диффундирования небольших количеств кислорода в прибор опыты были повторены в железном тигле (фиг. 12), исключившем проникновение к таблетке 1 заметных количеств кислорода. Тигель 2 закрывался крышечкой 3, поверхность которой посыпалась железными опилками, и помещался в установку, аналогичную прежней, но расположенную вертикально. Термопара в защитной трубке вводилась в отверстие 4, просверленное в дне тигля. Нагревание велось в атмосфере азота. Внутренняя полость тигля всегда оставалась совершенно чистой, так как следы кислорода, находившегося в азоте, поглощались железными опилками.

Анализ подстилки на  $\text{SiO}_2$  дал отношение  $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 50.0$  или  $\text{Fe} : \text{O} = 3.46$ .

Для определения отношения  $\text{SiO}_2 : \text{O}$  (где O — кислород, связанный с железом) в жидкости, таблетка из смеси, близкой по составу к эвтектике, нагревалась на пористой железной пластинке, которая изготовлялась спеканием порошка железа в атмосфере водорода при  $900^\circ$ . Анализ дал отношение  $\text{SiO}_2 : \text{O} = 2.48$ . Таким образом, состав эвтектической жидкости  $\text{SiO}_2 : \text{Fe} : \text{O} = 2.48 : 3.46 : 1$ , что также хорошо совпадает с результатом Боуэна (соответственно,  $2.50 : 3.45 : 1$ ). С точки зрения предлагаемого метода, равновесие  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Fe}$  — расплав не является вполне благоприятным, так как расплав, насыщенный  $\text{SiO}_2$ , обладает довольно большой вязкостью.

Гораздо более благоприятным является, например, равновесие  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{Fe}$  — расплав, изучавшийся в тех же условиях. Пористые

пластинки изготовлялись из FeO или Fe; можно было применять также пластинки из SiO<sub>2</sub>, так как специальными опытами было выяснено, что присутствие последнего не вызывает заметного смещения равновесия. График фиг. 13 дает зависимость температуры, при которой начинает образовываться пятно, от состава таблетки (количество Fe в таблетках постоянно и равно 21%). Из графика следует, что в этом случае температура начала образования пятна в большом интервале не зависит практически от состава таблетки. При использовании предлагаемого метода для изучения равновесий можно рекомендовать следующий порядок работы. Вначале, пользуясь таблетками, составленными из равных количеств всех участвующих в равновесии твердых фаз, надо ориентировочно определить температуру и состав образующейся жидкости, а затем повторить определение с таблетками, состав которых лежит близко к равновесной жидкости.

При определении эвтектики не следует, однако, брать таблетку, слишком близко соответствующую по составу эвтектической жидкости, так как при нагревании такой таблетки будет происходить полное расплавление ее, что может вызвать впитывание пористой пластинкой жидкости, содержащей взвесь твердых фаз.

### РАВНОВЕСИЕ В ТОЧКАХ ДВОЙНОГО ПОДЪЕМА И ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>

Наименьшая температура, при которой начинается взаимодействие Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + FeS  $\rightleftharpoons$  жидкость + SiO<sub>2</sub> (точка двойного подъема диаграммы FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>), определялась следующим образом. Таблетка, приготовленная из смеси FeS + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, помещалась на пористую пластинку из SiO<sub>2</sub> и нагревалась при постоянной для каждого опыта температуре (в течение 1 часа) в установке фиг. 10, а затем для проверки — в тигле фиг. 12. При температуре 1050° и выше на белой подставке было отчетливо видно черное пятно, которое появлялось уже после 10-минутной выдержки; при 1040° и ниже пятно не образовывалось после выдержки в течение 1—1.5 часа. В тех случаях, когда на подставке появлялось пятно, микроскопическим изучением таблетки после нагревания (иммерсия) обнаруживалось вещество с низким светопреломлением (SiO<sub>2</sub>).

Температура точки двойного подъема определена в 1045°.

Для определения полного состава жидкости таблетка нагревалась в течение 1 часа при 1050° также на подставке из FeS (приготавливалась пресованием порошка, смоченного спиртом, с последующей сушкой и прокаливанием в азоте). Химический анализ подставки из SiO<sub>2</sub> и FeS дал следующий состав жидкости: 70% FeS, 30% FeO, SiO<sub>2</sub> не более 3%. Температура в точке двойного подъема не изменялась заметно (не более чем на 10°) при изменении состава пирротина от 37 до 38.5% S. Точно так же и соотношение компонентов в таблетке (от 66 до 33% сульфида) не сказывается заметно на температуре появления пятна.

Для определения эвтектической точки применялись таблетки из смеси пирротина, вюстита и фаялита; пористые подставки приготавливались из FeO, FeS или SiO<sub>2</sub>. Температура, при которой появляется жидкость, в этом случае существенно изменяется в зависимости от состава вюстита: чем больше кислорода содержит вюстит,<sup>3</sup> тем выше температура начала плавления. Изменение состава пирротина также заметно влияет на

<sup>3</sup> Вюстит с различным содержанием кислорода приготавливался спеканием тщательно истертой и сформованной в таблетки смеси вюстита, полученного плавлением в железном тигле (содержит минимальное количество кислорода) с рассчитанным количеством Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

температуру плавления. В смесях, содержащих пирротин с большим содержанием серы, плавление начинается при более высоких температурах.

Многочисленными опытами было установлено, что температура тройной эвтектики пирротин — вюстит — фаялит изменяется от  $920^\circ$  (для смесей, содержащих избыточное железо) до  $1000^\circ$  (смеси, составленные из вюстита, содержащего 25% O и пирротина с 38.5% S).

Состав жидкости: 65% FeS, 35% FeO, SiO<sub>2</sub> не более 3%. Концентрация SiO<sub>2</sub> в эвтектической жидкости, вероятно, значительно ниже 3%, так как температура начала плавления в смесях пирротин + вюстит + фаялит практически совпадает с началом плавления смесей пирротин + вюстит, т. е. тройная эвтектика пирротин — вюстит — фаялит практически совпадает с двойной эвтектикой пирротин — вюстит.

Точно также четверная эвтектика Fe — FeO — FeS — Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> практически совпадает с тройной эвтектикой Fe — FeO — FeS, что было найдено путем сравнения начала плавления смесей Fe + пирротин + вюстит + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> и Fe + пирротин + вюстит. В обоих случаях появление пятен на пористой пластинке (из SiO<sub>2</sub> для первой смеси, из Fe для второй) наблюдалось при  $920^\circ$ .

### ПЛАВКИ В КВАРЦЕВЫХ ТИГЛЯХ

После того как выяснилась полная невозможность вести плавки в дианасовых тиглях, была проведена серия опытов в тиглях из кварцевого стекла. Кварцевое стекло быстро кристаллизуется под влиянием сульфидно-силикатных расплавов, но все же, пользуясь толстостенными тиглями небольшой емкости (2—3 см<sup>3</sup>) и правильно подбирая состав шихты, удавалось удерживать расплавы в тиглях в течение нескольких часов при  $1200$ — $1250^\circ$ . Кварцевое стекло кристаллизовалось на всю толщину стенок и сульфидно-силикатный расплав пропитывал все образующиеся волосные трещины. На фиг. 14 дана микрофотография шлифа стенки кварцевого тигля после плавки в нем сульфидно-силикатной смеси при  $1200^\circ$  в течение 1 часа. Перед каждой плавкой обычно требовалось провести несколько предварительных опытов для подбора шихты, которая составлялась из FeS, FeO и Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. При плавке шихты, содержащей значительный избыток FeO, разрушение кварцевого тигля шло настолько быстро, что расплав вытекал уже после 10—15-минутного нагревания. При больших количествах SiO<sub>2</sub> в шихте плавку можно вести несколько часов. Шихта подбиралась так, чтобы при минимальном количестве SiO<sub>2</sub> тигель мог служить 1—3 часа. Избыток SiO<sub>2</sub> был нежелателен потому, что расплав после охлаждения анализировался для определения состава жидкости, находящейся в равновесии с SiO<sub>2</sub>. Всякий избыток SiO<sub>2</sub> увеличивал опасность сохранения в расплаве значительных количеств взвешенного SiO<sub>2</sub>. Плавки велись в установке, аналогичной установке фиг. 6, при  $1200^\circ$ . Особое внимание было уделено тщательной очистке азота, в атмосфере которого нагревался тигель. Температура измерялась термопарой, защищенной запаянной фарфоровой трубкой. После охлаждения тигель разбивали вдоль и изучали с помощью лупы с целью обнаружить расслоение расплава на две несмешивающиеся жидкости. Затем плав отделяли от стенок тигля (поверхности соприкосновения с последними очищали напильником) и подвергали химическому и микроскопическому изучению. Результаты химических анализов собраны в табл. 2.

Ни для одной смеси, состоявшей из FeO, FeS и Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, образования двух слоев не наблюдалось.

При добавлении к шихте небольших количеств Na<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходило образование двух слоев: внизу скапливалась жидкость, богатая сульфидом, в верхней части тигля — жидкость, состоящая главным

Состав сульфидно-силикатных расплавов после плавки в кварцевых тиглях

№ плавки	Температура °С	Продолжительность мин.	Состав жидкости, вес. %			Точки на диаграмме фиг. 20
			FeO	SiO <sub>2</sub>	FeS	
138	1210	60	58.8	24.8	16.4	1
256	1210	180	58.1	25.5	16.4	1
134	1210	60	55.1	21.4	23.5	2
90	1210	60	52.5	15.8	31.6	3
113	1210	60	48.8	10.5	40.6	4
132	1210	60	42.8	6.3	50.9	5
81	1210	60	36.8	3.4	59.8	6
84	1210	150	36.8	3.3	59.8	6
115	1210	60	26.2	2.3	71.5	7
116	1210	60	19.8	0.5	79.7	8
117	1210	60	8.2	—	91.8	9
33	1300	180	0.0	0.0	100	10

образом из силиката. Разделение этих двух фаз было вполне отчетливым и наблюдалось при добавлении следующих количеств окислов: 1% Na<sub>2</sub>O, 3% CaO, 3% MgO, 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Интересно отметить, что при плавках шихты, содержащей Na<sub>2</sub>O, наблюдалось такое же поверхностное течение расплава по кварцу, как и описанное выше течение по железной стенке. Только в этом случае в тигле оставалась сульфидная фаза, а вытекал силикатный расплав, содержавший значительное количество растворенного FeS. Плавки смесей, содержавших Na<sub>2</sub>O, пришлось вести поэтому в кварцевых пробирках, выполнявших ту же роль, что и железные тигли-пробирки.

### ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ПСЕВДОТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>

Система вюстит (FeO) — пирротин (FeS) — SiO<sub>2</sub>, как уже указывалось, не является тройной: и вюстит и пирротин следует считать фазами переменного состава, вследствие чего полное описание системы возможно лишь при построении диаграммы O — S — Fe — SiO<sub>2</sub>.

Однако, подобно тому, как важные особенности части тройной системы Fe — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — SiO<sub>2</sub> могут быть переданы в псевдодвойной системе FeO — SiO<sub>2</sub>, так и псевдотройная система FeS — FeO — SiO<sub>2</sub> может описать многие важные черты четверной системы. О псевдодвойных системах, входящих в FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>, известно следующее:

1) Диаграмма плавкостей FeO — SiO<sub>2</sub> изучена с достаточными для наших целей подробностями.

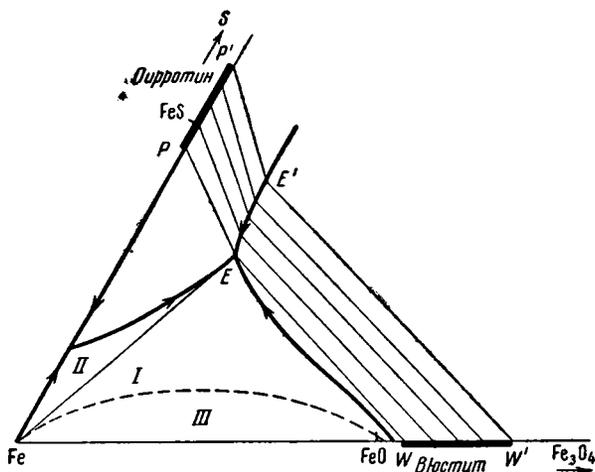
2) Взаимоотношения FeS и SiO<sub>2</sub> при высоких температурах специально не изучались; можно с большой вероятностью предполагать, что эти вещества вплоть до температуры плавления кристаболита не обладают значительной взаимной растворимостью. Изучение шлифов FeS, нагретого в течение 3 час. в кварцевом тигле при 1400° в атмосфере азота, показало отсутствие SiO<sub>2</sub> в сульфиде, что совпало и с результатами химического анализа. Проверить взаимную растворимость FeS — SiO<sub>2</sub> при более высоких температурах очень трудно, так как во избежание испарения S из сульфида плавку пришлось бы вести при значительных давлениях паров серы (при 1600—1700° давление серы над FeS достигает, вероятно, нескольких атмосфер).

3) Псевдобинарная система FeS — FeO больше всех других рассмотренных здесь систем отклоняется от истинно бинарной. Основные черты

ее поэтому могут быть поняты только при рассмотрении тройной системы Fe — FeS — FeO, являющейся частью системы Fe — O — S.

Сведений в литературе об этой системе до самого последнего времени не было, и нам пришлось определить для нее некоторые точки, на основании которых построена схематическая диаграмма плавленостей (фиг. 15). Температура тройной эвтектики Fe — FeO — FeS определялась методом пятна на пористой подставке (см. фиг. 13); она равна 920°. Состав эвтектического расплава: 65% FeS + 30% FeO + 5% Fe. Эта эвтектическая точка совпадает с началом эвтектической линии в ю с т и т — п и р р о т и н для того частного случая, когда взяты вюстит и пирротин, содержащие максимально возможные количества железа (т. е. для вюстита и пирротина, находящихся в равновесии с железом).

Плавления смесей, составленных из пирротина, содержащего 38.5% S, и вюстита, содержащего максимальное количество кислорода, отмечалось



Фиг. 15. Схематическая диаграмма Fe — FeS — FeO.

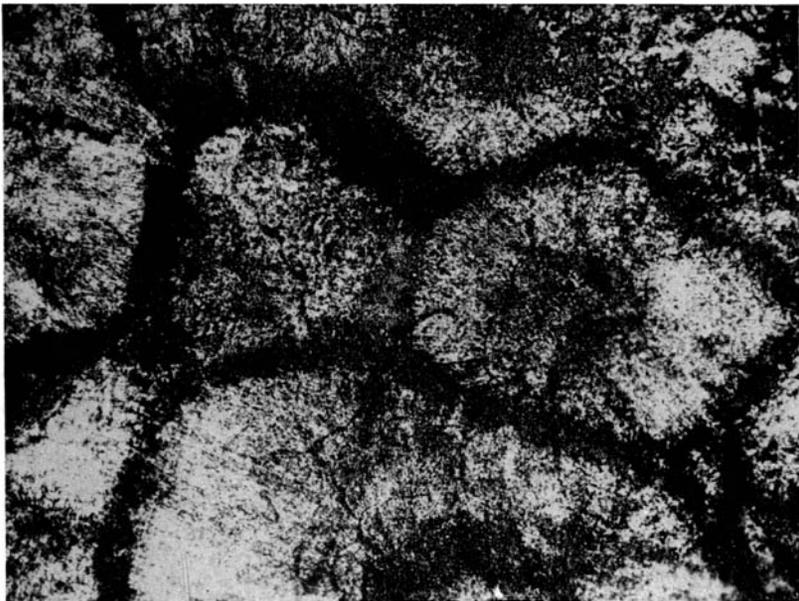
нами при 1000°. Таким образом, вдоль линии EE' (фиг. 15) температура эвтектик между твердыми растворами (пирротин и вюстит) повышается от E к E'. Положение линии EE' не определялось; для этого необходимо было бы определить составы всех эвтектических жидкостей.

Начало плавления этих смесей устанавливалось по появлению пятна на пористой подставке, хотя применение этого метода в данном случае не является вполне безупречным, потому что составы двух твердых фаз (пирротин и вюстит) во время плавления не остаются постоянными. Первые порции жидкости, образующиеся при плавлении, соответствуют равновесию со смесью исходных пирротина и вюстита. По мере образования жидкости (которая, согласно экспериментально определенной точке E, обогащена железом) твердые фазы (FeS и FeO) обогащаются соответственно серой и кислородом, вследствие чего температура плавления их повышается. Так как появление пятна на пористой подставке может наблюдаться только после образования некоторого, не слишком малого, количества жидкости, то каждый раз наблюдалось не начало, а некоторый интервал плавления.

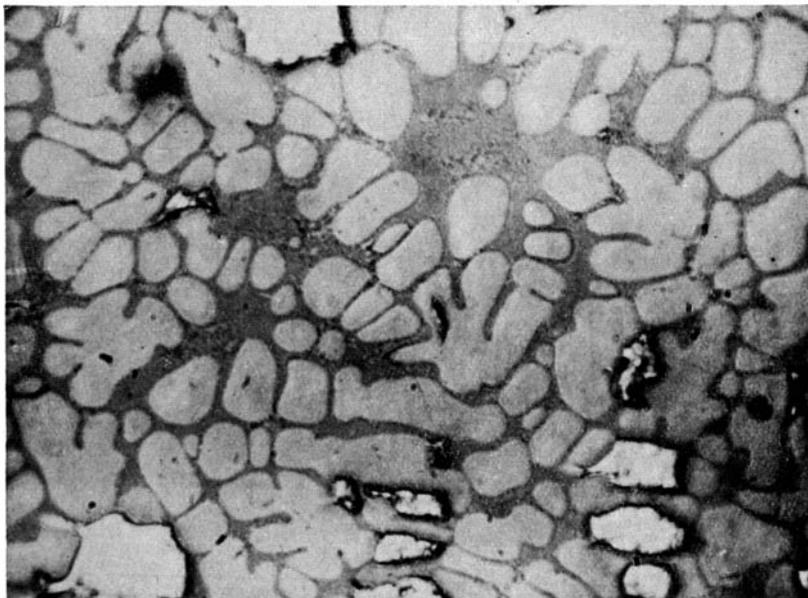
Возникающая при этом ошибка в данном случае не велика, потому что сульфидно-окисная жидкость смачивает подставку очень хорошо, и пятно наблюдается уже при появлении незначительного количества жидкости. Это следует из графика фиг. 13, согласно которому экспериментально наблюдаемое начало эвтектического плавления практически не зависит от соотношения FeS — FeO в твердой смеси (в таблетке).

Граница области III, в которой наблюдается равновесие двух несмешивающихся жидкостей, остается неизвестной. Необходимость существования этой области вытекает из наличия разрыва смесимости в двойной системе Fe — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Для приближенного определения глубины проникновения этой области расслоения в тройную систему была проведена серия плавок смесей



Фиг. 14. Стенка кварцевого тигля после плавления сульфидно-силикатной смеси.  $\times 800$ . Прозрачные кристаллы  $\text{SiO}_2$  (вероятно кристобалит). Трещины наполнены непрозрачным сульфидом.



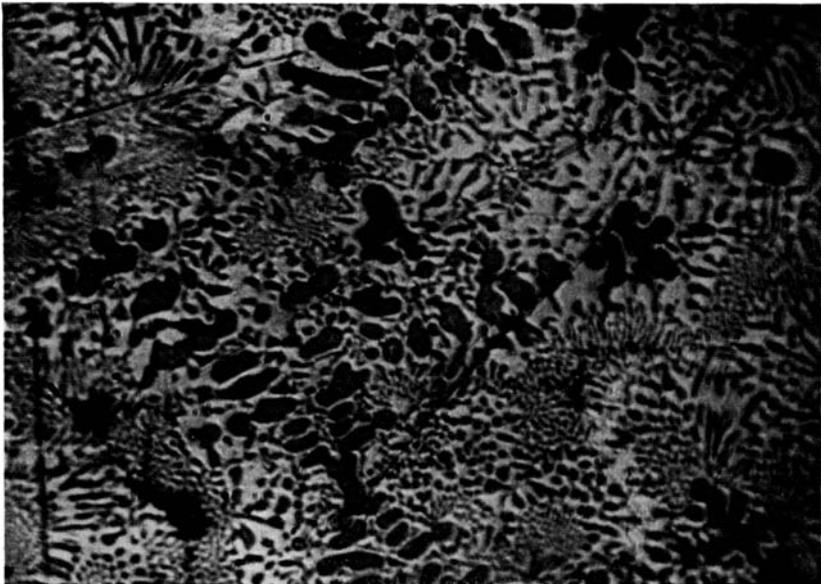
Фиг. 16.  $\text{FeS} + \text{FeO} + \text{Fe}$ , лежащий по составу в поле *II* диаграммы фиг. 15.  $\times 590$ .

Светлые кристаллы — металлическое железо; округлые зерна, занимающие почти всю поверхность шлифа — пирротин; в промежутках между ними более темная эвтектика.



Фиг. 17. Сплав  $\text{FeS} + \text{FeO} + \text{Fe}$ , лежащий по составу на границе *I* и *II* полей диаграммы фиг. 15.  $\times 800$ .

Светлые кристаллы — металлическое железо. Остальная часть шлифа занята эвтектикой.



Фиг. 18. Сплав  $\text{FeS} + \text{FeO} + \text{Fe}$ , лежащий по составу в поле *I* диаграммы фиг. 15.  $\times 590$ .

Округлые темные зерна — вюстит, в промежутках — более светлая эвтектика

$\text{FeO} + \text{FeS}$  в железных тиглях. Плавки велись, так же как и при работе со смесями  $\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , на установке фиг. 6, при  $1300^\circ$ . Отношение  $\text{FeO} : \text{Fe}$  в шихте изменялось от 10 до 90%.

Образование двух жидких фаз ни для одной смеси не наблюдалось, из чего следует, что область расслоения лежит при температурах, превышающих  $1300^\circ$ , и занимает небольшую площадь в треугольнике  $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{FeS}$ . Следует считать, что линия, соединяющая на диаграмме точки «вюстит» и  $\text{FeS}$ , не пересекает область III, т. е. при плавлении смесей вюстит + пирротин в инертном тигле образования двух жидких фаз не будет наблюдаться при всех температурах и концентрациях. Это подтверждается также и тем, что растворимость  $\text{FeS}$  в железистых силикатных расплавах резко возрастает с увеличением содержания  $\text{FeO}$ .

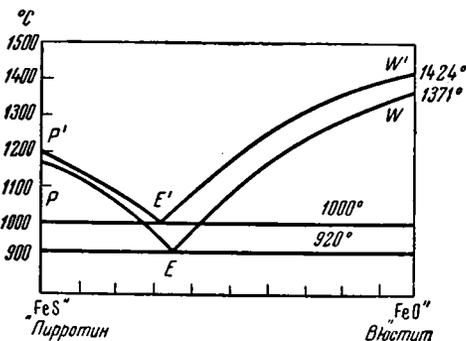
Плавки этой серии опытов подвергались микроскопическому изучению в отраженном свете. Результаты хорошо согласуются с приведенной диаграммой. В шлифах видны большие кристаллы металлического железа, выделявшиеся из расплава первыми (расплавы насыщены металлическим железом); количество железа в шлифах уменьшается с увеличением содержания  $\text{FeO}$ . Во всех шлифах наблюдается эвтектика, в которой отчетливо видны выделения вюstitа (темные полосы) и пирротина (светлые полосы). Железо в эвтектике видно только при больших увеличениях ( $600 - 800^\times$ ) на свежеприготовленных шлифах в виде очень мелких блестящих точек. При хранении шлифов эти мелкие кристаллики перестают различаться вследствие окисления (большие кристаллы железа также окисляются при хранении, но контуры их можно видеть гораздо дольше).

На фиг. 16—18 показаны характерные шлифы расплавов, насыщенных металлическим железом. В шлифе сплава, лежащего в области II (фиг. 17), видны единичные светлые кристаллы железа. Большая часть шлифа занята округлыми кристаллами пирротина; в промежутках видна эвтектика. В шлифе сплава, лежащего по составу на линии  $\text{FeE}$  (фиг. 18), нет крупных выделений пирротина и вюstitа. Почти весь шлиф занят эвтектикой. Справа видны крупные кристаллы железа (светлые).

В сплавах, лежащих в области I диаграммы (фиг. 15), видны крупные выделения вюstitа (темные), между которыми располагается более светлая эвтектика (фиг. 19).

Приведенная выше диаграмма  $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{FeS}$  отчасти согласуется с опубликованными в самое последнее время данными Фогеля (Vogel a. Fülling, 1948), с которыми мы имели возможность познакомиться только по реферату. По Фогелю, эвтектика  $\text{FeO} - \text{FeS}$  лежит при  $920^\circ$ . Область расслоения в тройной системе имеет критическую точку 40%  $\text{Fe}$ , 55%  $\text{FeS}$ , 5%  $\text{FeO}$  при  $1320^\circ$ . В двойной системе  $\text{FeO} - \text{FeS}$  (точнее, в псевдодвойной системе пирротин — вюстит) разрыв смесимости в жидком состоянии отсутствует. Представляя вюстит — пирротин в виде двойной системы, необходимо, таким образом, учесть значительное отклонение этой системы от истинно двойной.

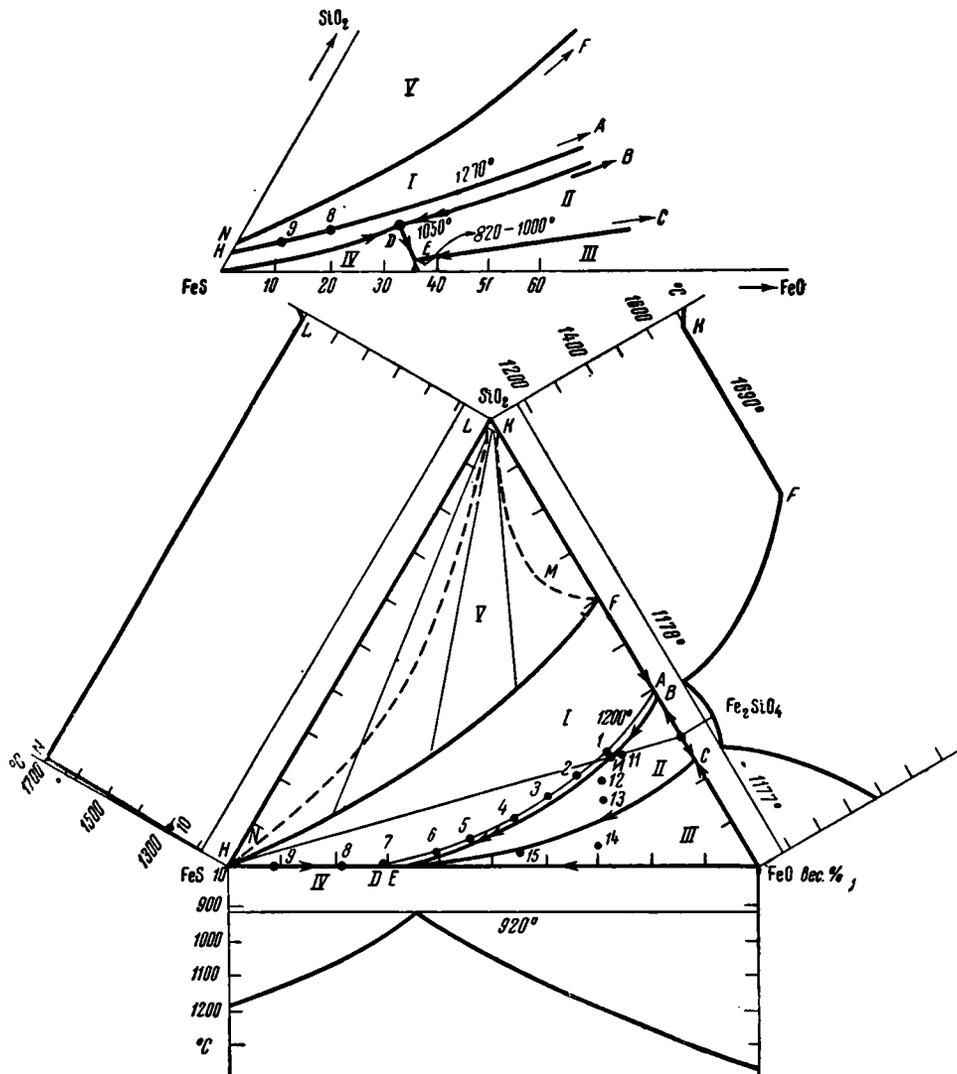
На фиг. 19 схематически даны два крайних положения кривых плавок вюстит — пирротин. Линия  $PEW$  соответствует плавкости в смесях пирротина и вюstitа, содержащих максимальное количество железа.



Фиг. 19. Схематическая диаграмма псевдодвойной системы пирротин—вюстит.

Линия  $P'E'W'$  передает плавкость смесей, содержащих максимальное количество S и O. Для точки  $E'$  определена только температура. Состав жидкости в ней остается неизвестным. Поэтому точка  $E'$ , оставаясь на той же горизонтальной линии (изотерме), могла бы быть помещена и вправо от точки  $E$ .

При составлении диаграммы псевдотройной системы FeS — FeO — SiO<sub>2</sub> использована линия плавкостей PEW.



Фиг. 20. Псевдотройная система FeS (пирротин) — FeO (вюстит) — SiO<sub>2</sub>.

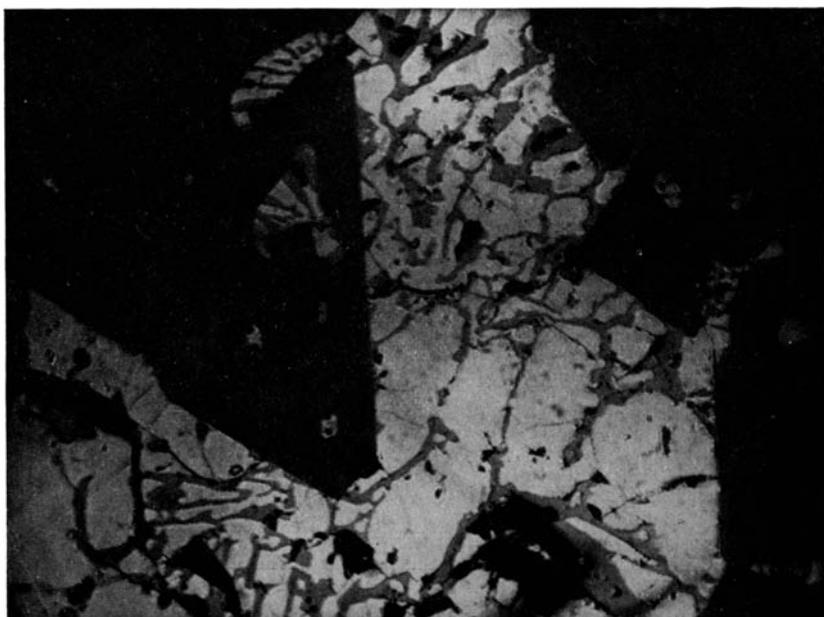
На фиг. 20 представлена построенная на основании всего изложенного выше диаграмма псевдотройной системы.

Изотерма  $AH$  (1200°) проведена по точкам, определенным экспериментально на основании плавок в кварцевых тиглях. Эта изотерма нигде не встречается с областью гетерогенного равновесия двух жидких фаз, которая может находиться только выше этой линии. Ниже этой линии диаграмма делится на следующие поля равновесия твердых фаз с сульфид-



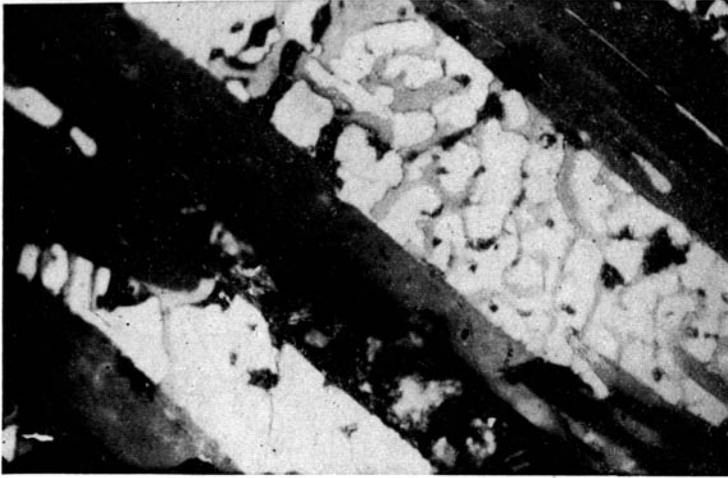
Фиг. 21. Сплав 58.1% FeO + 25.8% SiO<sub>2</sub> + 16.4% FeS (точка 1 диаграммы фиг. 20).  $\times 590$ .

Темные розетки — кристобалит, крупные более светлые выделения — фаялит, в промежутках между ними — светлый пирротин.



Фиг. 22. Сплав 55.1% FeO + 21.4% SiO<sub>2</sub> + 23.5% FeS (точка 2 диаграммы фиг. 20).  $\times 590$ .

Крупные темные кристаллы — фаялит, светлые — пирротин, темные выделения на границах зерен — эвтектика.



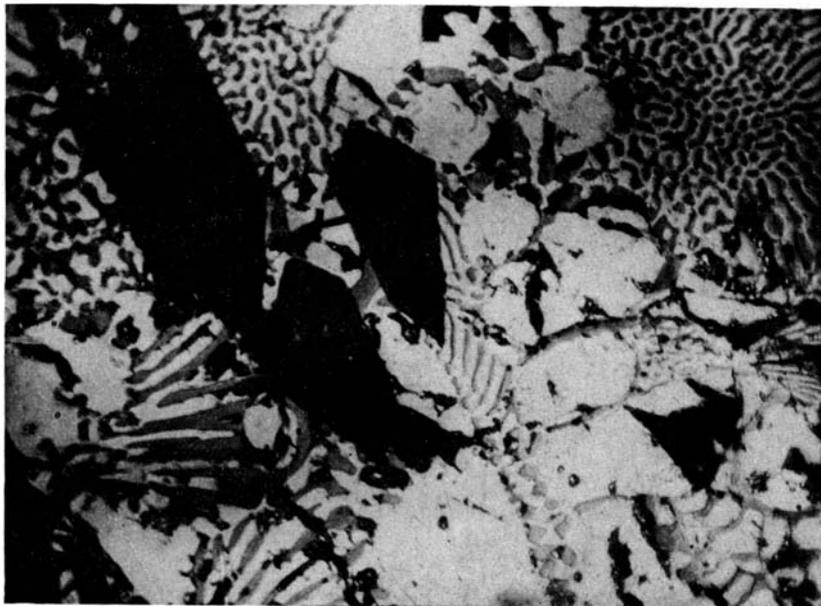
Фиг. 23. Сплав 52.5% FeO + 15.8% SiO<sub>2</sub> + 31.6% FeS (точка 3 диаграммы фиг. 20). × 590.

Темные полосы — фаялит, светлые зерна — пирротин, в промежутках эвтектика.



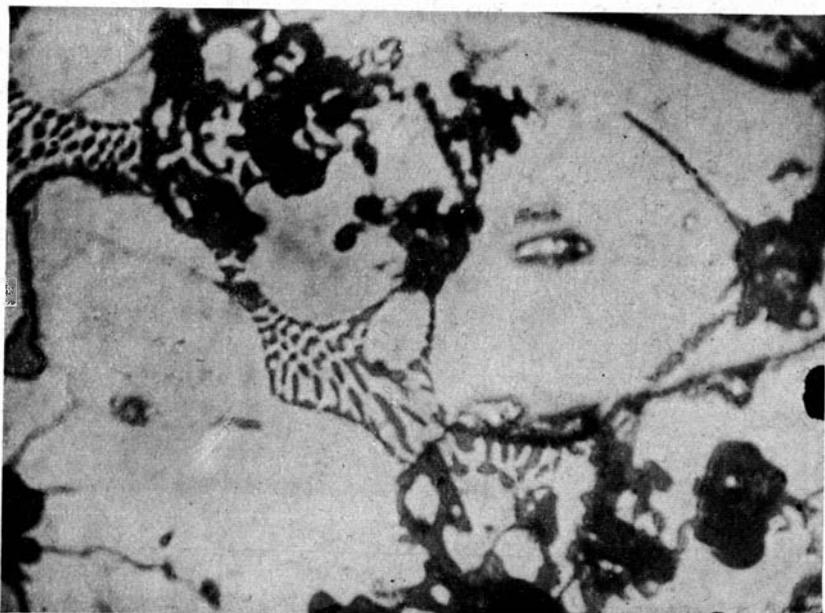
Фиг. 24. Сплав 42.8% FeO + 6.3% SiO<sub>2</sub> + 50.9% FeS (точка 5 диаграммы фиг. 20). × 590.

Темные скелетные кристаллы — фаялит, светлые округлые — пирротин, тонкоструктурная часть — эвтектика.



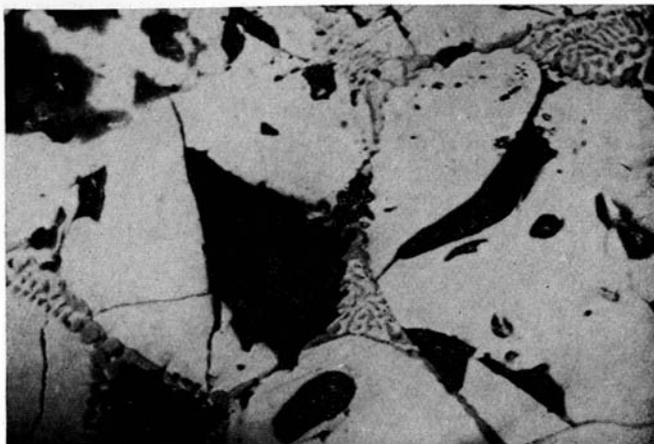
Фиг. 25. Сплав 36.8% FeO + 3.4% SiO<sub>2</sub> + 59.8% FeS (точка 6 диаграммы фиг. 20).  $\times 590$ .

Большой темный кристалл в левом верхнем углу — фаялит, светлые выделения — пирротин, тонноструктурная часть — эвтектика.



Фиг. 26. Сплав 19.8% FeO + 0.5% SiO<sub>2</sub> + 79.7% FeS (точка 8 диаграммы фиг. 20).  $\times 590$ .

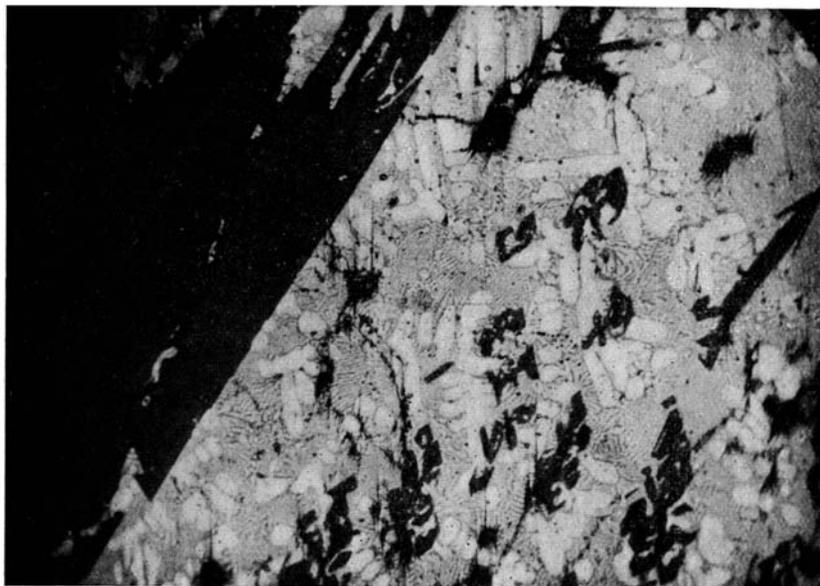
Светлые выделения — пирротин, тонноструктурная часть — эвтектика.



Фиг. 27. Сплав 8.2% FeO + 91.8% FeS (точка 9 диаграммы фиг. 20).  $\times 590$ .  
Пирротин и небольшое количество эвтектики.

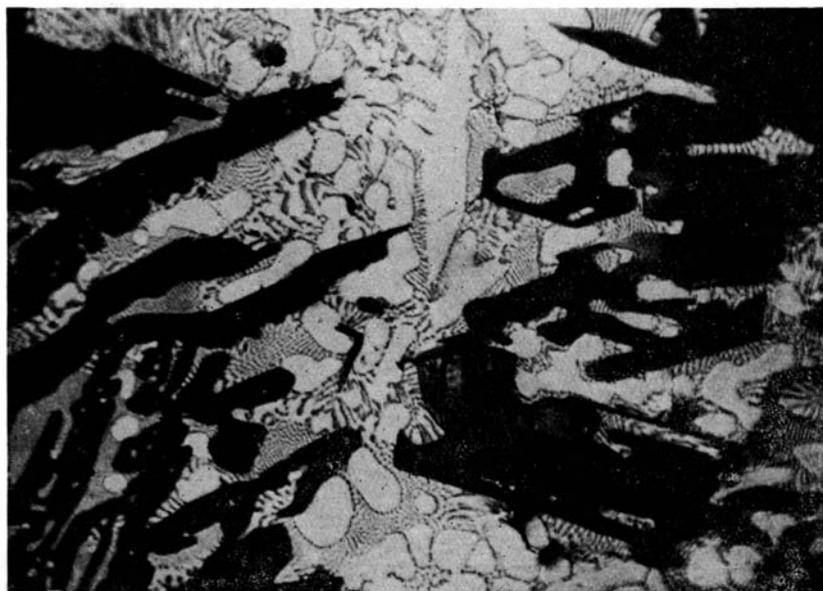


Фиг. 28. Сплав 60.4% FeO + 24.6% SiO<sub>2</sub> + 15% FeS (точка 11 диаграммы фиг. 20).  $\times 200$ .  
Темное — файлит, светлые выделения — главным образом сульфид (см. фиг. 29).



Фиг. 29. То же, что и на фиг. 28.  $\times 590$ .

В верхнем левом углу темный фаялит. В светлой части шлифа мелкие кристаллы фаялита, светлые округлые выделения пирротина, в промежутках более темная эвтектика.



Фиг. 30. Сплав  $60.3\% \text{ FeO} + 20.2\% \text{ SiO}_2 + 19.5\% \text{ FeS}$  (точка *12* диаграммы фиг. 20).  $\times 590$ .

Темные скелетные кристаллы — фаялит, светлые округлые — пирротин, эвтектика.

но-силикатными расплавами: *I* —  $\text{SiO}_2$ , *II* —  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ; *III* — вюстит, *IV* — пирротин.

Пограничная линия полей *I* и *II* пересекает соединительную линию  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  —  $\text{FeS}$  в точке перехода *II*, начиная с которой при возрастании концентрации  $\text{FeS}$  фаялит плавится инконгруентно; при меньших концентрациях  $\text{FeS}$  фаялит, так же как и в псевдобинарной системе  $\text{FeO}$  —  $\text{SiO}_2$ , плавится конгруентно. Положение точки *II*, как и пограничной линии *DB*, экспериментально не определялось. Однако можно предполагать, что линия *DB* проходит весьма близко к изотерме  $1200^\circ$ , что до некоторой степени определяет и положение точки *II*.

Точки двойного подъема *D* и тройной эвтектики *E* лежат очень близко к стороне  $\text{FeS}$  —  $\text{FeO}$ . Расположение их показано в верхней части фиг. 20, где дан угол  $\text{FeS}$  диаграммы с увеличенным масштабом для  $\text{SiO}_2$ . В точке двойного подъема наблюдается инвариантное равновесие: пирротин,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , расплав; содержание  $\text{SiO}_2$  в этом расплаве не превышает 3%. Температура точки двойного подъема — наименьшая температура, при которой появляется жидкость в смеси  $\text{FeS} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (с разложением последнего), — равна  $1050 \pm 5^\circ$ . Тройная эвтектика *E* (пирротин, вюстит, фаялит, расплав) практически лежит на стороне  $\text{FeS}$  —  $\text{FeO}$ ; содержание  $\text{SiO}_2$  в эвтектической жидкости не превышает, вероятно, десятых или даже сотых долей процента. Температура (может быть, и положение) точки *E* существенно зависит от содержания *S* в пирротине и *O* в вюстите; при минимальном содержании *O* и *S* температура  $T_E = 920 \pm 5^\circ$ , при максимальном содержании *O* и *S* температура  $T_E = 1000 \pm 10^\circ$ . Таким образом, эвтектическую точку *E* лишь в грубом приближении можно рассматривать как тройную эвтектику в тройной системе, так как здесь влияние четвертого компонента (*Fe*) сказывается весьма существенно. Пограничная линия полей *II* и *III* определена только своими концами *E* и *C*. Положение ее, однако, до некоторой степени определяется структурой полученных сплавов (см. ниже).

Рассмотренная часть диаграммы подтверждается микрофотографиями шлифов, помеченных на диаграмме точками 1—10 (плавки в кварцевых тиглях). В шлифе сплава 1 (фиг. 24) видны темные розетки тридимита, крупные более светлые выделения  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и немного сульфида. Как и следовало ожидать согласно диаграмме, это — единственный расплав, в котором не весь первично выделившийся  $\text{SiO}_2$  был резорбирован в  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (точка 1 лежит выше соединительной линии  $\text{FeS}$  —  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). В сплаве 2 (фиг. 22) выделений  $\text{SiO}_2$  уже не видно, что вполне совпадает с положением этого сплава на диаграмме (точка 2, как и все остальные точки, лежит ниже соединительной линии  $\text{FeS}$  —  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и, следовательно, выделившийся первично  $\text{SiO}_2$  весь должен быть связан в  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). На фотографии виден большой кристалл фаялита (верхний правый угол, темный), крупные выделения пирротина (светлые), кристаллизовавшегося в точке *D*, и в промежутках — более темная эвтектика, образованием которой закончилось затвердевание сплава в точке *E*. Те же фазы видны на фиг. 23 и 24 (соответственно точки 3 и 5 диаграммы); количество фаялита (темные большие кристаллы) уменьшается, а пирротина (светлые) и эвтектики (темнее) увеличивается. На фиг. 24 в эвтектике уже видны составляющие ее фазы. В сплаве 5 (фиг. 25) фаялита уже немного, большую часть шлифа занимают пирротин и эвтектика. Наконец, в сплаве 8 (фиг. 26), так же как и в сплаве 9 (фиг. 27), фаялита не содержится. Кристаллы пирротина выделились первыми; между ними расположилась эвтектика.

Черные бесформенные пятна на фотографиях — выкрошившиеся места на поверхности шлифов (сплавы очень хрупкие).

Предложенная диаграмма  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  подтверждается также структурой сплавов, полученных в железных тиглях (верхний силикатный слой).

В сплаве 11 (фиг. 28) виден выделившийся первым темный фаялит, который занимает почти всю поверхность шлифа. После кристаллизации фаялита в точке  $D$  диаграммы началось совместное выделение пирротина (светлые) и фаялита, и затвердевание закончилось образованием небольшого количества эвтектики. Кристаллизация в точках  $D$  и  $E$  диаграммы отчетливо видна на том же шлифе при большем увеличении (фиг. 29). В верхнем правом углу — темный, кристаллизовавшийся первым, фаялит; в светлой части шлифа видны темные кристаллы фаялита, округлые выделения пирротина и эвтектика. В сплаве 12 (фиг. 30), так же как и в сплаве 11, раньше эвтектики выделились светлые кристаллы пирротина.

В сплавах 11 и 12 по линии  $DB$  диаграммы должен был кристаллизоваться  $\text{SiO}_2$ , который, однако, в точке  $D$  превращается в  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .

В сплаве 13 (фиг. 31 и 32) видны закономерно расположенные темные кристаллы фаялита, выделившиеся первыми. В отличие от сплавов 11 и 12 здесь во вторую очередь выделялся не пирротин, а вюстит в виде округлых кристаллов, более темных, чем эвтектика, выделением которой закончилась кристаллизация (видна на фиг. 32 при большом увеличении).

Сплав 14 (фиг. 33), повидимому, лежит уже в поле III диаграммы. В шлифе видны крупные округлые выделения вюстита, слева темный кристалл фаялита, образовавшийся во вторую очередь, и светлая эвтектика.

Сплав 15 (фиг. 34) уже не может быть описан в рамках тройной системы. Из расплава первым кристаллизовалось металлическое железо, затем вюстит и фаялит, в промежутках между ними видна эвтектика.

Поле I диаграммы выше изотермы  $1200^\circ$  и область V экспериментально не могли быть изучены, так как для этого необходимо было иметь возможность нагревать сульфидно-силикатные смеси до  $1600-1700^\circ$  при повышенном давлении паров серы. Не подлежит, однако, сомнению то, что область гетерогенного равновесия жидких фаз, которая в системе  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  обязательно должна существовать, лежит выше изотермы  $1200^\circ$ .

В таких системах возможно существование одной или двух областей гетерогенного равновесия жидких фаз. Есть основания предполагать, что в системе  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  имеется одна такая область, простирающаяся от расслоения в двойной системе  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  до расслоения в системе  $\text{FeS} - \text{SiO}_2$ . Действительно, жидкость  $K$  в системе  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  содержит только 3%  $\text{FeO}$ , жидкость  $L$  содержит, вероятно, еще меньше  $\text{FeS}$  (в противном случае разрыв смесимости в системе  $\text{FeS} - \text{SiO}_2$  был бы меньше, чем в системе  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ ). Мало вероятно, чтобы линия  $KL$ , расположенная весьма близко к вершине  $\text{SiO}_2$  диаграммы, разделялась на две ветви, как это требовалось бы для образования двух областей гетерогенного равновесия (помечены на диаграмме пунктирными линиями). Кроме того, образование двух областей гетерогенного равновесия означало бы, что прибавление  $\text{FeS}$  к двум несмешивающимся жидкостям в системе  $\text{FeO} - \text{SiO}_2$  уменьшает разрыв смесимости в последней (согласно пунктирной линии  $KMF$ ), что представляется маловероятным.

Все это делает наиболее вероятным принятую на фиг. 20 конфигурацию области гетерогенного равновесия двух жидких фаз в системе  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ .

Такая область должна лежать при температурах около  $1700^\circ$ , так как изотерма  $KF$  лежит при  $1690^\circ$ , а соответствующая изотерма  $NL$  в системе  $\text{FeS} - \text{SiO}_2$  лежит, вероятно, еще ближе к температуре плавления кристобалита ( $1713^\circ$ ). Следует считать, что одна из несмешивающихся жидкостей может непрерывно изменять состав вдоль линии  $NF$  (т. е.

от чисто сульфидной до силикатной), а другая представляет собой почти чистый  $\text{SiO}_2$ .

Необходимо отметить, что такое соотношение двух несмешивающихся жидкостей наблюдается только в системе  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ ; при добавлении к этой системе других окислов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в сульфидно-силикатных смесях жидкости расслаиваются на сульфидную и силикатную (см. плавки в кварцевых тиглях). Вопрос этот более подробно изучен во второй части настоящего исследования.

## ВЫВОДЫ

1. Доказано существование истинных растворов  $\text{FeS}$  в железистых силикатных расплавах, концентрация которых может изменяться от 0 до 100% в зависимости от основности силикатного расплава.

2. Разработана методика, использующая поверхностное течение сульфидных расплавов по железу, для установления истинного характера сульфидно-силикатных растворов.

3. Дана диаграмма плавкости псевдотройной системы  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ . Система характеризуется наличием точки двойного подъема, при которой смесь  $\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  начинает плавиться с одновременным образованием твердого  $\text{SiO}_2$ .

4. На диаграмме  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  имеется область существования гомогенных сульфидно-силикатных жидких смесей, характеризующихся тем, что при рафинировании  $\text{FeS}$  в железистом силикатном расплаве может наступить кристаллизация  $\text{SiO}_2$ , т. е. растворение  $\text{FeS}$  в силикатном расплаве сопровождается в таких случаях повышением основности последнего.

5. Область расслоения в системе  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  лежит, вероятно, при температурах порядка 1600—1700°; в ней наблюдается равновесие между двумя жидкостями, из которых одна представляет собой почти чистый  $\text{SiO}_2$ , а другая может изменять свой состав от чисто сульфидного до силикатного.

6. Разработан метод изучения инвариантных равновесий для весьма агрессивных веществ, обладающих большой текучестью.

## ЛИТЕРАТУРА

- Боуэн Н. Л. и Шерер Д. Ф. Система  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ . Классические работы по физико-химии силикатов. Л., Химтеоретиздат, 1937, 89.
- Вольский А. Н. Основы теории металлургических плавов. М., Металлургиздат, 1943.
- Гинзберг А. С. К вопросу о взаимоотношениях между силикатами и сульфидами. Тр. Петрограф. инст. АН СССР, 1933, вып. 4.
- Грейг Д. В. Явление несмешиваемости в силикатных расплавах. Классические работы по физико-химии силикатов. Л., Химтеоретиздат, 1937, 125.
- Селиванов Б. П., Гинзберг А. С. и Никольский С. И. Система  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4-\text{FeS}$ . Сообщ. Инст. металлов, 1931, № 3/4, 74.
- Хансен М. Структура бинарных сплавов, т. 2, М.—Л., 1941, 693.
- Andrew J. H. a. Maddocks. The equilibrium of certain non-metallic systems. Journ. Iron a. Steel Inst., 1932, 126, No 2, 351.
- Darken L. S. a. Gurry R. W. The system Iron — Oxygen. Journ. Am. Chem. Soc., 1946, 68, 798.
- Jander W., Zweyer H. u. Senf H. Das heterogene Gleichgewicht  $\text{FeS} + \text{NiSi}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{NiS} + \text{Fe-Silikat}$  im Schmelzfluss. Zs. anorg. allg. Chem., 1934, 217, 417.
- Vogel R. a. Fülling W. The system iron — iron ( $\text{FeS}$ ) — wustite ( $\text{FeO}$ ). Festschr. Journ. Arvid Hedvall, 1948, 597—610. Реф.: Chem. Abstr., 1948, 42, 5751.
- Vogt J. H. Die Sulfid-Silikat Schmelzlösungen. Kristiania, 1919.

Акад. Д. С. БЕЛЯНКИН и В. В. ЛАПИН

НЕКОТОРЫЕ ДЕТАЛИ МИКРОСТРУКТУР  
КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ

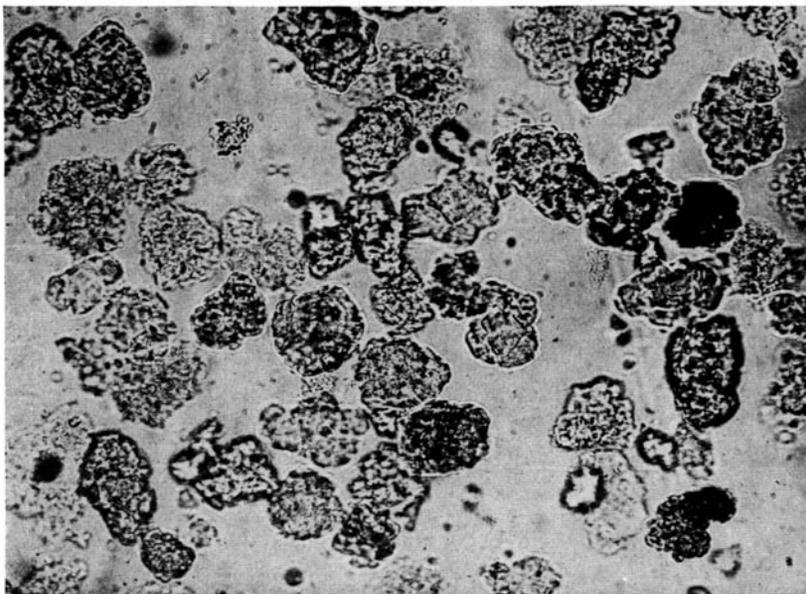
Авторам настоящего небольшого сообщения в текущей петрографической работе приходилось и приходится почти постоянно, в особенности в последние годы, встречаться с теми или иными формами технического глинозема. Неоднократно мы посвящали им специальные свои публикации. По микроструктурам технического глинозема, в частности, нами напечатаны были две статьи: 1) в 1944 г. в Известиях Технического отделения АН СССР и 2) в Записках Минералогического общества за 1948 г. Настоящая статья, третья по счету (или даже четвертая, если учесть опубликованный в 1948 г. в Трудах Совещания по керамическому сырью при СОПС АН СССР доклад В. В. Лапина, частично посвященный тому же вопросу), является непосредственным продолжением второй из них: объекты исследования здесь, в сущности, те же, но даются характеристики некоторых дальнейших их деталей.

Объекты эти следующие: 1) исходный глинозем для производства соответствующих высокоглиноземистых керамических изделий и 2) самые эти изделия или, точнее, обожженный керамический их черепок, независимо от того, оформлен или не оформлен он в эти изделия.

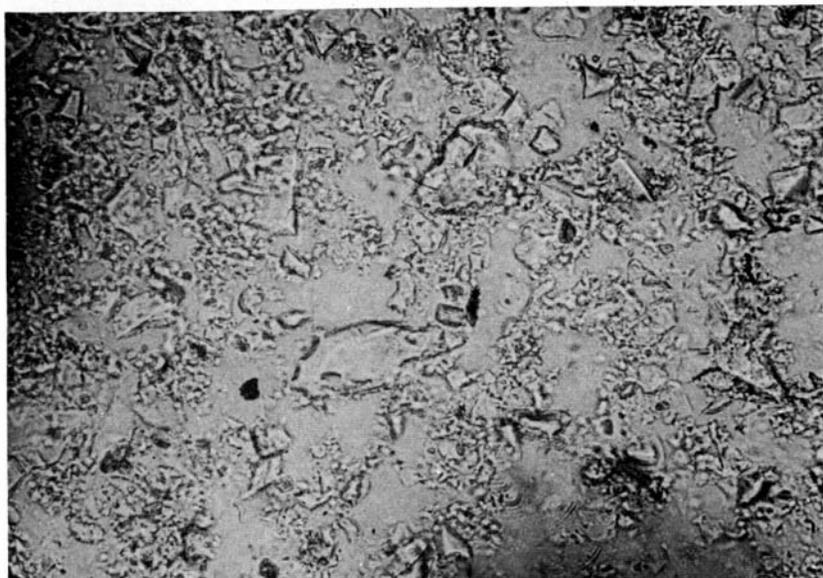
По первому разделу нами изучались: 1) «технический глинозем» в частном и специальном значении этого термина, относимого к продукту его производства по методу Байера с последующим невысоким обжигом и пр.; 2) плавленный электрокорунд, так называемый «коракс»; 3) микрокоракс, т. е. тот же коракс, но отгранулированный до более мелкого зерна более постоянных размеров.

«Технический глинозем» с весьма значительной степенью детальности уже описывался нами в предыдущей статье. На фиг. 1 представлен его состав из сложных агрегатных комочков сферолитового строения. Согласно комплексному микроскопическому, химическому, термографическому и рентгенографическому изучению комочков, они многофазны: в переменных количествах в их массу входят как все три модификации безводного глинозема:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , так, одновременно, и его гидраты: гидраргиллит и отчасти бёмит.

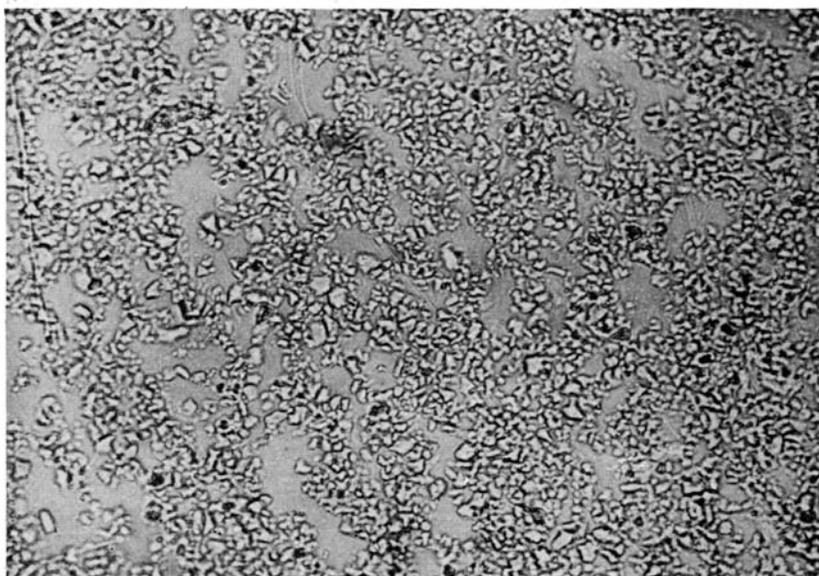
На термограмме фиг. 2 представлена кривая нагревания так называемого «пылевидного технического глинозема» (уносов из вращающейся печи для обжига байеровского продукта), с тремя характерными эндотермическими ее эффектами: 1) при 80—130°, отвечающим выделению гигроскопической воды, 2) при 290—340°, обозначающим разрушение



Фиг. 1. «Технический глинозем», заснятый в иммерсионной жидкости с  $N = 1.648$ . Без анализатора.  $\times 240$ .



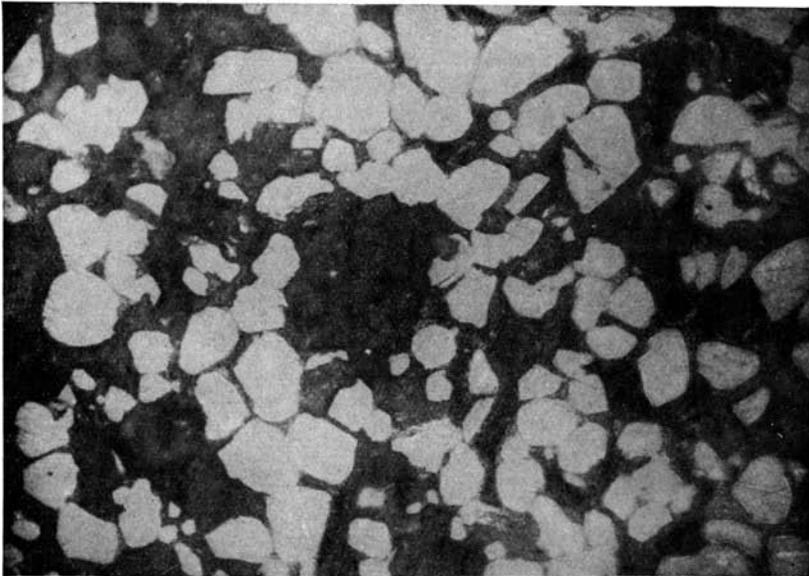
Фиг. 3. Коракс 325, заснятый в иммерсионной жидкости с  $N = 1.720$ .  
Без анализатора.  $\times 240$



Фиг. 4. Микрокоракс, заснятый в иммерсионной жидкости с  
 $N = 1.720$ . Без анализатора.  $\times 240$ .



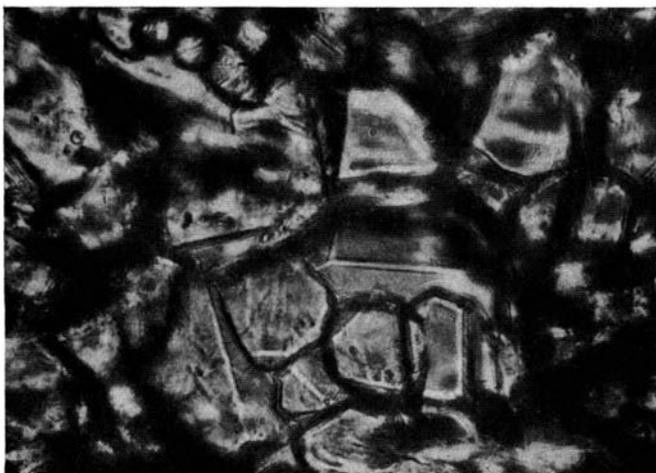
Фиг. 5. Микроструктура керамики на основе «технического глинозема». Отраженный свет.  $\times 240$ .



Фиг. 6. Микроструктура керамики на основе коракса 325. Отраженный свет.  $\times 240$ .



Фиг. 7. Микроструктура керамики на основе микрокорунга. Отраженный свет.  $\times 240$ .

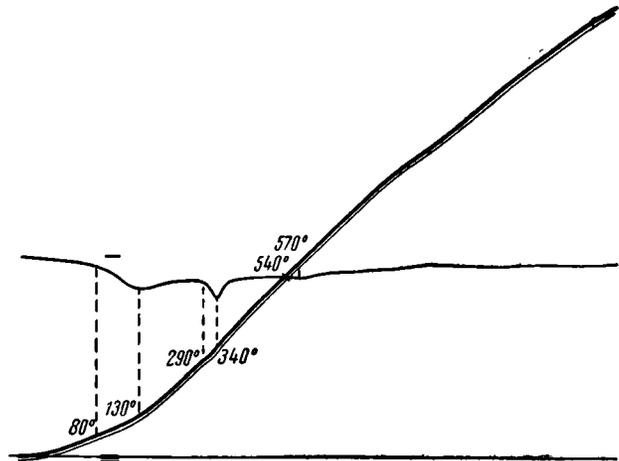


Фиг. 8. Идиоморфные кристаллики корунда в керамике из «технического глинозема». Без анализатора.  $\times 450$ .

гидраргиллита, и 3) при 540—570°, вызванным дегидратацией бёмита. Последний эффект, однако, столь слаб, что мог возникнуть и при отсутствии бёмита в исходном препарате, т. е. вследствие появления его здесь вторичным путем, вследствие бёмитизации дегидратированного гидраргиллита в самом процессе нагревания вещества.

Действительный, первоначальный бёмит определен нами как термографически, так и рентгенографическим путем, в препарате технического глинозема марки «Октябрь 1946 г.», не содержавшем одновременно в своем составе элементов гидраргиллита. В препарате марки «Из Института стекла, партия 2» термограмма показала только гигроскопическую воду.

Воспользуемся, кстати, случаем, чтобы восстановить правильный вид табл. 2 предыдущего сообщения, напечатанной в «Записках Минералогического общества» с существенной опечаткой: сдвинута влево на расстояние размеров колонки почти вся нижняя половина приведенной ниже таблицы.



Фиг. 2. Кривая нагревания «пылевидного технического глинозема».

Как уже отмечалось выше, эта таблица показывает нам весьма характерное выпадение из минералогического состава «технического глинозема», сначала гидраргиллита, а затем и бёмита, по мере уменьшения общего количества воды в его химизме.

Подобно «техническому глинозему», челябинский электрокорунд, из которого путем простого измельчения получается коракс, уже неоднократно исследовался нами и с химической, и с минералогической стороны. Здесь достаточно лишь напомнить, что, несмотря на весьма значительную химическую его чистоту, в минералогическом его составе мы находим, наряду с преобладающим корундом, также и довольно заметные количества глинозема, как щелочного, так и известковистого. Однако в настоящем случае, с точки зрения дальнейшего поведения коракса и микрокоракса в керамическом процессе, нас интересуют не столько эти химико-минералогические детали, сколько характер зерна того и другого материала, хорошо выраженный на микрофото фиг. 3 (коракс) и фиг. 4 (микрокоракс). В обоих случаях препараты были погружены в иммерсионную жидкость со светопределением  $N = 1.720$ ; съемка, как и в случае «технического глинозема», осуществлялась в простом проходящем свете, при увеличении 240.

Для коракса, как видим, характерна крайняя неоднородность гранулометрического состава, наличие в нем, наряду с мелочью, также и относительно крупных зерен корунда. Пределы колебаний величины зерна, по определению под микроскопом, от  $0.002 \times 0.002$  до  $0.08 \times 0.04$  мм; преобладающие размеры от 0.005 до 0.06 мм.

Микрокоракс отличается от коракса не только относительной своей мелкозернистостью и равномернoзернистостью, но и более постоянной и более изометрической формой зерен, с поперечником от 0.002 до 0.010 мм, реже 0.012 мм.

**Б. В. ЗАЛЕСКИЙ, В. Я. СТЕПАНОВ и К. П. ФЛОРЕНСКИЙ**

**ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗВЕСТНЯКОВ  
МЯЧКОВСКОГО ГОРИЗОНТА**

*(Мячковская группа месторождений)*

**ВВЕДЕНИЕ**

Изучение устойчивости карбонатных пород против механического воздействия и атмосферного выветривания имеет целью выяснение поведения камня не только в месторождениях, но и в древних постройках. Последнее приобретает особый интерес в связи с тем, что здесь мы можем знать время, в течение которого камень подвергается выветриванию, и характер его более определенен.

Местные карбонатные породы на территории Союза применяются в строительном деле очень давно. Мраморы и мраморизованные известняки южного берега Крыма встречаются уже в каменных постройках Херсонеса (400 г. до н. э.). Пользовались ими и для внутренней отделки первых каменных построек Киевской Руси.

Известняковый белый камень, плита, туф широко применялись для храмовых построек Новгородской Руси (Софийский собор XI в., храм Спаса Нередицы XII в.). В XII в. на Владимиро-Суздальской земле возникают первые белокаменные постройки, лишенные кирпичной кладки и построенные, как предполагалось, из ковровских доломитизированных известняков и доломитов (Покровский собор на Нерли, Дмитровский собор во Владимире и т. д.). Фауна, собранная нами в известняках из церкви Бориса и Глеба в Кидекше и из Георгиевского собора в Юрьеве-Польском, по определению в Палеонтологическом институте Академии Наук СССР, происходит из мячковского горизонта среднего карбона, но не из окрестностей Мяčkова.

Московский период характеризуется особенно широким и разнообразным применением известняков как в виде самостоятельной кладки, так и в сочетании с кирпичом в виде цокольного и облицовочного камня. «Белокаменная» является наиболее распространенным эпитетом Москвы в старинных сказах и песнях. «Бел-горюч-камень» фигурирует во многих былинах, указывая нам на хорошее знакомство наших предков с известняком.

Среди подмосковных известняков наибольшее применение в старинных постройках находил мячковский белый известняк. Это, наряду с хорошей геологической изученностью и доступностью для полевых наблюдений, побудило авторов выбрать мячковский известняк объектом комплексного

изучения. В предыдущих работах Лаборатории физико-механических исследований горных пород, посвященных изучению физико-механических свойств карбонатных пород, вопросы их устойчивости были освещены путем сравнения структурных особенностей пород с их физико-механическими показателями (величины временного сопротивления различным видам напряжений, объемный вес, пористость, водонасыщение, потери прочности от насыщения водой и от замораживания). На мячковском известняке можно было, помимо такого сопоставления, также проверить установленные соотношения на конкретном поведении образцов этого известняка, простоявшего около 150 лет в московских зданиях архитектора М. Ф. Казакова (1776—1784). В упомянутых исследованиях были сделаны указания на сложный характер поведения воды в порах камня и влияние этого поведения на устойчивость породы (размокание и морозное выветривание). В настоящем исследовании сделаны дальнейшие попытки осветить этот сложный вопрос.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Описание подмосковных известняков в литературе встречается с начала научной геологии в нашей стране в XVIII в.

По Данышину (1947), известняки Мячкова впервые подробно описал Н. Фальк в 1785 г. Основной разрез каменноугольных отложений мячковской группы с указанием промышленных сортов и мощностей охарактеризовал М. А. Максимович (1825). Послойным химическим опробованием отложений Мячкова занимался Г. А. Траутгольд (1868, 1874), их стратиграфическим изучением С. Н. Никитин (1888—1890). Наиболее основательно мячковские слои изучались в советское время (Н. Н. Смирнов, 1919—1929, 1930; С. П. Варпаховский, 1929; И. М. Ларина, 1933—1934; И. М. Огинский, 1931, 1942—1943; И. П. Трофимов, 1933; Б. П. Ефимов и Н. Ф. Лобанова, 1941; В. И. Кочетова и Н. А. Плотникова, 1946 и др.). Расчленение среднего карбона с выделением мячковского горизонта произвел А. П. Иванов в 1926 г.

Мячковский горизонт мощностью до 25 м венчает отложения среднего карбона; его подстилает подольский горизонт и покрывает касимовский горизонт верхнего карбона. Выше располагаются либо породы Гжельского горизонта, либо трансгрессивно залегающие отложения юры и четвертичные ледниковые образования. Полоса обнажений мячковского горизонта проходит от устья р. Москвы, через р. Пахру в бассейн р. Рузы (см. геологическую карту средне- и верхнекаменноугольных отложений южного крыла Подмосковной котловины, Е. А. Иванова, 1947).

Верхние части горизонта наблюдаются в окрестностях сел. Мячково и ст. Пески Московско-Рязанской ж. д.; средние — по р. Пахре от ее устья до дер. Новлинская и нижние — в окрестностях Тучкова, Подольска, Домодедова, а также Коломны (Коробчеево, Щурово, Дубенки).

Горизонт сложен в основном известняками, в меньшей степени — мергелями, совместно с которыми встречаются доломиты. В качестве подчиненных прослоев присутствуют глинистые конгломераты с известняковой галькой, а также глины.

В верхней части горизонта наблюдаются две пачки переслаивающихся тонкослоистых мергелей и известняков, не выдержанных в окрестностях ст. Пески ни по мощности, ни по простиранию. Доломиты, более редкие в Мячкове, где подстилают верхнюю мергелистую пачку, широко развиты в Песках, совместно с мергелями и известняками. Н. Н. Смирнов (1930)

оценивает отношение мощностей мячковских известняков и доломитов как 6 : 1.

Особенностями горизонта являются резкое преобладание известняков над доломитами и мергелями, наличие в основании мощных фораминиферово-коралловых известняков, присутствие своеобразных песчаниковидных органогенно-обломочных известняков с окатанными остатками организмов и включениями карбонатных пород; чистота известняков от терригенных примесей, обилие фауны спириферид, продуктид, кораллов, иглокожих, фораминифер, местами приобретающих роль породообразующих организмов и пр. органических остатков.

Из минеральных некарбонатных примесей встречаются одиночные мелкие осколки кварца, более часты выделения халцедона внутри органических остатков и в порах, отдельные зерна глауконита в порах известняков и внутри органических остатков и редкие выделения гидроокислов железа.

Закономерность чередования известняков и доломитов разных структурных групп в мячковском разрезе позволила Н. А. Плотниковой выделить несколько циклов осадкообразования.

Отдельные циклы, начинаясь известняковыми конгломератами и органогенно-обломочными известняками с окатанными обломками, заканчиваются шламмово-афанитовыми известняками; в промежутках располагаются органогенно-шламмовые и детритусовые известняки, мергели и доломиты (см. табл. 1).

Изучение мячковского горизонта по простиранию устанавливает значительное фашиальное изменение слагающих пород.

По Иванову (1926), породы, развитые к юго-западу и северо-востоку от дугообразной полосы слоев одинаковых фаций, проходящей от устья р. Рузы через верховье р. Пахры к нижнему течению р. Москвы, несколько различны. Известняки в низовьях р. Москвы, у р. Северки и по берегам р. Оки (Коробчеево, Протопопово, Щурово), а также в верховьях р. Пахры (дер. Пищери) и р. Москвы (Тучково) более крупнозернисты, коралловый горизонт здесь менее мощный (разница в мощности достигает 2—4 м), но колониальные кораллы — *Petalaxis* и др. встречаются чаще и колонии их крупнее, чем на р. Пахре в окрестностях г. Подольска и дер. Новлинской. Крупные колонии *Petalaxis* и *Chaetetes* часто перевернуты.

На более мелководный, чем в Мячкове, характер отложений в окрестностях ст. Пески указывают, в частности, особенности распространения известняков разных структурных групп. У ст. Пески органогенно-шламмовые известняки более редки, а органогенно-обломочные с окатанными обломками, местами переходящие в своеобразные косослоистые известняки, более часты, чем в районе Мячкова.

Верхнюю границу мячковского горизонта проводят по нижнему из двух небольших слоев известнякового конгломерата с галькой, достигающей иногда 20—30 см. Нижнюю границу его (Щурово, Подольск, Старичное Поволжье) проводят по подошве характерных фораминиферово-коралловых известняков мощностью 5—7 м с обильной и типичной фауной  $S_2^4$ , местами залегающих на слегка размытой поверхности подстилающих пород (Е. А. Иванова, 1947). Лежащие ниже доломиты, лишенные фауны, относятся по литологическому признаку уже к подольскому горизонту.

## ОПИСАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Наиболее типичные породы верхней части мячковского горизонта развиты в окрестностях Мячкова. Некоторые особенности нижних его частей можно наблюдать в окрестностях Коробчеева.

## Мячковская группа месторождений

Отдельные месторождения мячковской группы расположены по обоим берегам р. Москвы, в 40—50 км к юго-востоку от г. Москвы, считая по реке, и в 10 км к югу от ст. Быково Московско-Рязанской ж. д. (фиг. 1).

Сводный разрез мячковского горизонта в окрестностях Мячкова приведен в табл. 1.

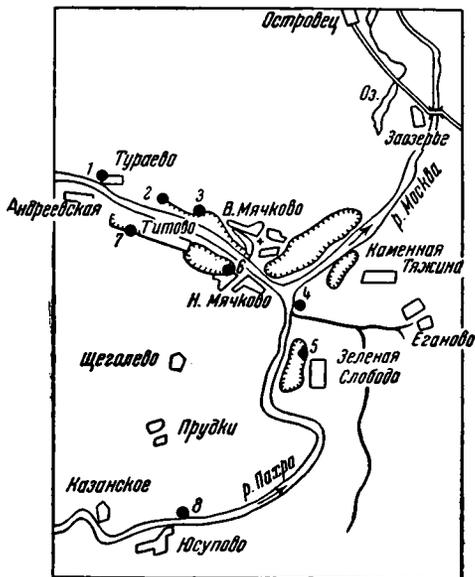
Изучению подверглись главным образом известняки, имеющие крупные отдельности и перспективные для получения плитчатого камня, пригодного для сооружений.

Размеры монолитов этих известняков сильно колеблются, что может быть поставлено в связь с переменной толщиной и однородностью литологического состава пластов (глинисто-мергелистые прослойки). Монолиты крупного, размера до 1 м и более, происходят из толстоплитчатых шламмовых и детритусовых известняков «красненький» и «могильник». Менее крупные блоки дают толстоплитчатые же известняки «лыска» с кремнистыми конкрециями и плиты — известняки «поясник», переслоенные мергелями. Ничтожные по размерам плитки получают из тонко переслаивающихся с мергелями известняков — «мертвая плюсна» и «гарнаша». Шламмово-афанитовые известняки «шарша I и II» толстослоистые, неравномерного сложения (участками плотные, участками пористые) характеризуются отдельностью разного размера. Последняя может быть сопоставлена с неодинаковой механической прочностью пород: прочные верхнемячковские (600—800 кг/см<sup>2</sup>) являются более монолитными, чем слабые тяжинские (294 кг/см<sup>2</sup>) (табл. 2).

Доломиты, иногда тонкоплитчатые (Титово), обычно представлены толстоплитчатыми до 0,3 м толщиной (В. Мячково) и глыбовыми до 0,5 м в поперечнике разностями (ст. Пески). Из доломитов Песковского известково-алебастрового завода был добыт накануне Великой Отечественной войны монолитный камень для постамента размером 0,75 × 0,75 × 1,25 м, сохранившийся на территории завода до последнего времени.

Часть месторождений мячковской группы почти утратила практическое значение для открытого способа разработок, поскольку запасы на площадях с наименьшей вскрышей уже исчерпаны. Другие месторождения, например Верхне-Мячковское, Тяжинское (с участком Зеленая слобода), Титовское и Юсуповское, пока еще недостаточно изученное по свойствам камня, являются перспективными.

По данным Н. А. Плотниковой, можно выделить следующие структурные группы известняков: 1) органогенно-обломочные из отдельных, иногда окатанных обломков организмов и известняков до 2 мм в поперечнике, сцементированных скудным количеством диагенетического кальцита;



Фиг. 1. Обзорная карта окрестностей с Мячкова.

Карьеры: 1 — Туровский, 2 — Мосжилнаба, 3 — Верхне-Мячковский, 4 — Тяжинский, 5 — Зеленая Слобода, 6 — Нижне-Мячковский, 7 — Титовский, 8 — Юсуповский.

Сводный разрез отложений мячевского горизонта в окрестностях Мячкова  
(по материалам МГГУ)

Возраст	Пачки пластов	Циклы	Породы	Мощность, м
C <sub>3</sub> <sup>0</sup>	21	—	Конгломераты из гальки известняков в пестрой глине, иногда с тонкими прослоями детритусовых известняков	0.8
	20		Известняки шламмово-афанитовые, неодинаковой плотности брекчиевидные, с характерной волнистой (шершавой) поверхностью выветривания «шарша I»	1.0
	19		Толща переслаивания тонкослоистых (0.05—0.2 м) мергелей и известняков, главным образом детритусовых, внизу доломитизированных — «Зеленка», «Гни-ляк» и пр.	2.17
	18		Доломиты разных оттенков желтого цвета, крепкие, звонкие, плитчатые — «свинья»	1.0
	17		Известняки органогенно-обломочные, с окатанными обломками, богатые мелкими фораминиферами, плотные и крепкие, с блестками кальцита в свежем изломе, частью толстоплитчатые, «горошек»	0.6
	16	V	Конгломераты из гальки известняка в пестрой глине	0.2
C <sub>2</sub> <sup>4</sup>	15		Известняки шламмовые, частью мелкофораминиферовые, с тонкими мергелистыми пропластками, тонкоплитчатые (0.03—0.20 м), трещиноватые — «гарнаша». Обычно отделяются от ниже лежащих известняков пропластком глины 0.01 м	0.6
	14		Известняки шламмовые, криноиднофораминиферовые, малоподобные, пачкающие, с крупными конкрециями кремня (до 1.00×0.6×0.4 м) и окремнелого известняка (2.0×1.5×0.5 м), выступающими в виде лысин, крупноблочные — «лыска». Отделяются от ниже лежащих известняков прослоем глины толщиной 0.01 м	1.5
	13		Известняки детритусово-шламмовые, мелкозернистые, с отдельными пустотками по фауне, крепкие, внизу более толстоплитчатые (0.3 м), вверху трещиноватые (Титово) и тонкоплитчатые (0.1 м) разрушенные (Тяжвно). Залегают слоями — поясами, иногда с включением мелких кремневых конкреций, разделенными тонкими (0.03—0.05 м) мергелистыми пропластками — «поясник»	1.5

Таблица 1 (окончание)

Возраст	Пачки пластов	Циклы	Породы	Мощность м
С <sub>2</sub> <sup>4</sup>	12	IV	Толща переслаивания глин (0.02 м), мергелей и детритусовых известняков мергелистых и чистых (0.10—0.15 м) — «аналога»	0.4
	11		Известняки органогенно-обломочные, с окатанными обломками, фузулинидовые, разной зернистости и плотности — «горох»	0.5
	10	III	Известняки шламмовые, криноидно-фораминиферовые, мелкозернистые, массивные, толстоплитчатые — «красненький»	1.2
	9		Известняки мелкодетритусовые, криноидно-фораминиферовые, частью слегка мергелистые, переслоенные мергелями, тонкоплитчатые (0.10—0.15—0.25 м) — «мертвая плюшна»	0.6
	8		Конгломераты из гальки шламмово-афанитовых известняков (до 0.10×0.06×0.03 м) в пестрой глине	0.2
	7	II	Известняки шламмово-афанитовые, местами конгломератовидные, со скоплениями фауны в пористых участках и иногда с пропластками серо-зеленых мергелей (0.01—0.2 м) — «шарша II». Отдельность мелкоплитчатая и неправильно-призматическая. При ударе молотком рассыпаются в щебенку с поперечником 5—10 см	2.5
	6		Глина пестрая, слоистая, с невыдержанными пропластками грубодетритусовых известняков	0.15
	5		Известняки мелкодетритусовые, плитчатые (0.02—0.10 м) — «плюшна»	0.5
	4		Известняки мелкодетритусовые, криноидно-фораминиферовые, толстоплитчатые, шедшие на могильные плиты — «могильник»	0.6
	3		Известняки органогенно-обломочные, фузулинидовые — «горох нижний»	0.5
	2		Известняки шламмовые, местами доломитизированные, часто наблюдаемые на дне карьеров — «донник»	1.8
	1	Доломиты светлые, серо-желтые, мелкозернистые, с отдельными пустотами от фауны	2.0	

Пласты разных горизонтов сводного разреза: верхние (21—13) видны в карьере, а также пройдены шурфами (12—9) у кладбища близ сел. Верхнее Мячково и нижние (13—2) обнажены Тяжинским карьером правого притусьевского берега р. Москвы. В карьере между деревнями Андреевская ближе к Титово повторяются пласты средней части (18—6) сводного разреза.

## Монолитность известняков и доломитов Мячковской группы месторождений

Пласты известняков	Мощность пластов, м	Размеры монолитов, м
«Горошек» — В. Мячково, Титово	0.6	Плитчатая отдельность размером до $0.3 \times 0.3 \times 0.5$ (В. Мячково)
«Могильник» — Тяжино	0.6	Плиты толщиной 0.15—0.25 при длине до 1 и более
«Мертвая плюшна» — Тяжино, Титово	0.6	Плитки толщиной 0.01—0.10 и 0.10—0.25
«Лыска» — В. Мячково, Титово	1.5	Блоки $0.3 \times 0.3 \times 0.5$
«Красненький» — Тяжино	1.2	Плиты толщиной 0.25, с поперечником до 1 м и более
«Поясник» — Тяжино, Титово	1.5	Вверху мелкообломочный, разбортный, внизу более крупнообломочный, переходящий в плиты до $0.3 \times 0.7$ м; преобладают размеры 0.1 м толщиной и 0.2 м длиной
«Гарнаша» — В. Мячково, Титово	0.6	Плитки толщиной 0.10—0.15 и 0.03—0.20
«Шарша I» — В. Мячково	1.0	Две плиты, разбитые вертикальными трещинами на монолиты $0.12 \times 0.12 \times 0.25$ и $0.40 \times 0.40 \times 0.50$
«Шарша II» — В. Мячково, Тяжино	2.5	Большие глыбы, разделенные трещинами, заполненными голубоватым мергелем (В. Мячково)  Мелкие плитчатые и неправильно призматические куски  Угловатые обломки размером около 0.05—0.10
Доломиты «свинья» — В. Мячково, Титово		Три плиты толщиной 0.4, 0.4 и 0.5 м, нарушенные трещинами отдельности  Пласты толщиной 0.1—0.15 м, разбитые на плитки размером $0.15 \times 0.25 \times 0.10$

2) органогенно-детритусовые, состоящие из угловатых, обычно хорошо распознаваемых органических обломков размером 1.5—0.1 мм; 3) органогенно-шламмовые, сложенные из перетертых в процессе водного переноса и измененных до неузнаваемости органических обломков обычно менее 0.1 мм в поперечнике и 4) афанитовые, бедные остатками организмов или почти лишенные их.

Условия образования известняков разных структурных групп еще не вполне ясны. Представление о принадлежности органогенно-обломочных известняков с окатанными обломками к отложениям мелкого моря со значительным влиянием волнений, достигавших дна бассейна, согласуется со сгустковым характером этих известняков и следами жизнедеятельности сине-зеленых водорослей, наблюдаемыми под микроскопом.

Отсутствие терригенных примесей указывает на значительную удаленность участков их накопления от периферии бассейна.

Органогенно-детритусовые известняки, переслаивающиеся с мергелями, характеризуют море с периодическим привносом терригенных материалов и более слабым влиянием волнений.

Органогенно-шламовые известняки являются обычно отложением более удаленной от берега и глубоководной части моря с более устойчивым физико-химическим режимом. Не исключено хемогенное происхождение афанитовых известняков.

Первичные структурные особенности известняков в значительной степени маскируются неравномерной, послонной перекристаллизацией, которая может быть поставлена в связь с их обводнением. Известняки «шарша», «горошек», «поясник», «красенький» и «мертвая плюшня», покрывающие водоупорные горизонты (глинистые конгломераты, мергелистые толщи и глины) перекристаллизованы обычно более сильно, чем подстилающие их известняки «лыска» и «могильник» (см. табл. 1). Интересно появление тонких полнокристаллических структур в афанитовых участках известняков «шарша I», табл. IV, фот. 8.

Зернистость кристаллического кальцита в известняках варьирует: преобладает пелитоморфный (0.005 мм), крипто- (0.005—0.01 мм) и микрокристаллический (0.01—0.25 мм) кальцит; более редко встречается кальцит мезо- (0.25—0.75 мм) и макрокристаллический ( $>0.75$  мм).

Вторичный кальцит обычно распределяется беспорядочно среди основной пелитоморфной карбонатной массы, иногда концентрируясь в отдельных участках и образуя пятнистую структуру (табл. III, фот. 6—7), а в отдельных случаях образует связную основу, как бы каркас с промежутками, занятыми изолированными участками пелитоморфного известняка или обломками организмов (табл. II, фото 5 — скелетная структура). Между этими типами структур наблюдается ряд переходов. В пределах этих вторичных структурных групп содержание микрокристаллического кальцита в цементе известняков колеблется от 15 до 30% в случае скелетной структуры и доходит до 50% в пятнистой структуре.

Вторичные структуры в известной мере предопределяются первичными. Органогенно-обломочные известняки с окатанными обломками и относительно крупными промежутками между частицами благоприятствуют циркуляции растворов и образованию скелетной структуры (табл. II, фото 5). Тонкопористые шламовые известняки способствуют образованию вторичной пятнистой структуры (табл. III, фото 6 и 7). Мелкофораминиферовые разности известняков дают вторичные структуры, переходные к скелетным («гарнаша» Титовского и отчасти «лыска» Верхнемячковского карьеров).

По своему химическому составу известняки разных типов довольно близки и отличаются главным образом содержанием  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$  (обычно существенно глиноземистые) и  $\text{MgO}$  каждого в отдельности, как правило, меньшим 1% у шламово-афанитовых и иногда значительно больше — у детритусовых разностей. У испытанных известняков количество  $\text{MgO}$  обычно не превышает 2%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0.5% и  $\text{SiO}_2$  — 2.5%. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  редко выходит за пределы 0.3% (табл. 3). Следует отметить, что, просматривая химические анализы в фондах МГГУ, мы убедились в наличии ошибок, часто допускаемых при определении этих окислов ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ , повышенное содержание  $\text{MgO}$  у шламово-афанитовых известняков и пр.).

Удельный вес этих известняков близок к удельному весу чистого кальцита (2.715), и приводимые иногда в отчетах как более высокие (2.76), так и более низкие (2.22) удельные веса вызывают сомнения в методике их получения.

Объемный вес в среднем оказывается, по испытаниям, проведенным лабораторией Института геологических наук, более низким, а пористость

и механическая прочность более высокими, чем это отмечается лабораториями соответствующих трестов, что связано с тщательностью изготовления кубиков в лаборатории ИГН.

Особо плотные и прочные известняки происходят из группы органогенно-обломочных с окатанными обломками («горошек», Титово), наиболее пористые — из группы органогенно-шламмовых («поясник») и самые низкопрочные — из группы органогенно-детритусовых («могильник») (см. сводные табл. 24—26).

**Органогенно-обломочные известняки.** Органогенно-обломочные известняки — серые, иногда с легкими желтыми оттенками, богатые фораминиферами, брахиоподами, иглокожими, одиночными кораллами, мшанками и прочими органическими остатками, заметно перекристаллизованы, имеют шероховатый излом и характерный песчанниковидный облик. Сложение то относительно мелкозернистое и плотное («горошек»), то более крупнозернистое и пористое («горох»). Под микроскопом различаются соприкасающиеся обычно округленные остатки организмов и обломки известняков, состоящие из тончайшего агрегата кальцита, и цемент из диагенетического крипто- и главным образом микрокристаллического кальцита с одиночными ромбоэдрами доломита. Характерен слабо прозрачный карбонат кальция, то обволакивающий обломки

Таблица 3

**Химические анализы известняков, доломитизированных известняков и доломитов (в %)**

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO <sub>2</sub>	2.10	2.56	2.20	0.64	0.82	3.35	8.98	0.10	10.62	16.60	4.57	1.71	2.17
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	Следы	Следы	—	Следы	0.19	Следы	Следы	Следы	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	0.45	0.22	0.25	0.50	1.52	1.74	0.81?	7.96	1.70	1.68	1.21	1.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.15	0.20	0.05	0.15	0.17	—	0.59	0.56	8.94	0.52	0.34	0.27
MgO	0.98	1.80	1.40	—	0.43	1.60	1.13	2.71?	10.13	6.33	16.14	15.96	19.07
CaO	52.72	50.57	52.22	—	54.45	51.87	46.19	51.65?	34.17	33.48	32.61	33.95	31.05
Потеря при прокаливании	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	43.02	44.31	43.30	42.50	42.88	39.41	—	43.74	33.60	29.96	41.57	44.60	45.33
	0.22	0.18	0.20	—	0.10	0.88	—	0.16	1.80	1.90	2.02	0.96	—
Сумма	99.74	100.02	99.74	—	99.33	98.80	—	99.76	99.03	98.91	99.11	98.73	99.45

1. Известняки органогенно-обломочные плотные «горошек» (обр. 11с); Титово. Аналитик М. А. Шешковская.
2. Известняки органогенно-обломочные пористые «горох» (обр. 47с); Тяжино. Аналитик М. А. Шешковская.
3. Известняки мелкодетритусовые, плитчатые «плюшна» (обр. 3с); Тяжино. Аналитик М. А. Шешковская.
4. То же, толсто плитчатые («могильник» обр. 1с); Тяжино. Аналитик М. А. Шешковская.
5. То же (обр. 117); Тяжино. Данные В. И. Плотниковой.
6. Известняки мелкодетритусовые, слегка мергелистые, тонко плитчатые «м. плюшна» (обр. 112); Тяжино. Данные В. И. Плотниковой.
7. Известняки шламмово-детритусовые, толсто плитчатые, третий облицовочный пласт (обр. 235); Коробчево. Ю. А. Розанов (1936).
8. Известняки шламмово-афанитовые «шарша II» (обр. 114); Тяжино. Данные В. И. Плотниковой.
9. Известняки доломитизированные, мергелистые, толща переслаивания с мергелями; Верхнее Мячково. Данные В. И. Плотниковой (1946).
10. Известняки доломитизированные кремнисто-железистые. Толща переслаивания с мергелями; Верхнее Мячково. Данные В. И. Плотниковой.
11. Доломиты. Толща переслаивания с мергелями. Титово. Данные В. И. Плотниковой.
- 12—13. Доломиты «свинья»; Титово. Данные В. И. Плотниковой.

**Примечание.** Проверочными определениями установлено отсутствие магнетизма в составе тяжинских шламмово-афанитовых известняков «шарша II» (анализ 8).

в виде каемок или заполняющий пустоты внутри фораминифер, то выступающий в виде самостоятельных скоплений (сгустков) с признаками жизнедеятельности сине-зеленых водорослей (табл. I и II, фото 1 и 5).

Крупнозернистые разности «горох» Тяжинского и Титовского карьеров образованы преимущественно фузулинидами с более редкими мелкими фораминиферами, неправильно разбросанными криноидеями и обломками раковин брахиопод. В образцах Тяжинского карьера отмечаются пелициподы и гастроподы с кальцитом и доломитом в полостях раковин, а в образцах Титовского карьера — обломки мшанок и иногда трилобитов. В порах последних образцов встречается халцедон. Результаты подсчета под микроскопом дают следующую картину (табл. 4).

Таблица 4

**Органогенно-обломочные известняки «горох»**

Составные части	Содержание объемн. %	Поперечный размер, мм	
		от — до	среднее
Обломки организмов . . . . .	70—65	0.05—2.0	0.6
Цемент . . . . .	15—20	0.01—0.2	0.04
Халцедон . . . . .	до 3—4	0.10—2.0	До 1.0
Поры . . . . .	12—18	0.02—1.0	0.2

По крупнозернистости кальцит, слагающий известняки «горох», распределяется таким образом:

	%
Пелитоморфный кальцит . . . . .	70—65
Криптокристаллический . . . . .	Мало
Микрокристаллический . . . . .	15—20
Мезокристаллический . . . . .	Отдельные зерна
Макрокристаллический . . . . .	То же
Поры . . . . .	15

Кальцит пелитоморфный слагает преобладающую часть обломков организмов; крипто- и микрокристаллический — цемент известняков и редкие перекристаллизованные участки раковин; мезо- и макрокристаллический кальцит образует остатки иглокожих.

В мелкообломочном известняке «горошек» Титовского карьера распознаются частицы органического происхождения с преобладанием мелких фораминифер и иглокожих над фузулинидами, брахиоподами, мшанками и остракодами. Часть остатков сильно перекристаллизована, до неузнаваемости замещена кальцитом и несет следы обволакивания водорослями.

В порах местами наблюдаются кварц и глауконит.

Результаты микроскопического подсчета даны в табл. 5.

Таблица 5

**Органогенно-обломочные известняки «горошек»**

Составные части	Содержание объемн. %	Поперечный размер, мм	
		от — до	среднее
Обломки организмов . . . . .	65—60	0.05—2.0	0.3
Цемент кальцитовый . . . . .	25—30	0.01—0.2	0.04
Кварц . . . . .	Следы	—	0.05
Глауконит . . . . .	Следы	0.05—0.1	0.07
Поры . . . . .	8—10	0.02—0.4	0.1

По крупнозернистости кальцит разделяется следующим образом:

Пелитоморфный . . . . .	65—60
Криптокристаллический . . . . .	Следы
Микрокристаллический . . . . .	25—30
Поры . . . . .	8—10

Таким образом, несмотря на то, что общий состав этих двух известняков почти совпадает, количество микрокристаллического кальцита в последнем возрастает в полтора или два раза вследствие более сильной перекристаллизации этого известняка.

**Органогенно-детритусовые известняки.** Среди рассматриваемых известняков различают детритусовые (обычно мергелистые и доломитизированные), с преобладающим поперечником обломков до 1.5 мм, которые тонко переслаиваются с мергелями (пачка 19), и мелкодетритусовые, отчасти чистые толстоплитчатые «могильник» и также «плюшна», отчасти слегка мергелистые тонкоплитчатые «мертвая плюшна» с прослойками мергелей и грубодетритусового известняка.

Мелкодетритусовые известняки представлены в Тяжинском карьере серыми, реже зеленоватыми и желтоватыми разностями с землистым изломом, содержащими членики криноидей, остатки брахиопод, гастропод и других раковин. Они сложены, как видно под микроскопом, мелкими (0.1—1.0 мм) неокатанными обломками организмов, сцементированными кальцитом (табл. 1, фото 2).

Среди обломков распознаются мелкие фораминиферы, фузулиниды, иногда со скоплением окислов железа в отдельных камерах, и иглокожие, по преимуществу криноидеи в виде монокристаллов кальцита разного размера, часто переполненные непрозрачными точечными (железистыми) выделениями, брахиоподы и мшанки, как в предыдущих случаях, частично замещенные халцедоном. Наблюдаются «сферы», представляющие, вероятно, остатки водорослей.

Поры обычно мелкие, размером от 0.02 до 0.3 мм, и распределены неравномерно. Иногда встречаются более крупные, до 1 мм в поперечнике, которые располагаются по слоистости.

Распределение кальцита по величине зерна ясно из данных табл. 6.

Таблица 6

Размеры зерен кальцита детритусовых известняков тяжинского карьера

Кальцит	Пласты		
	мертвая плюшна	плюшна	могильник
Пелитоморфный . . . . .	35	30	50
Криптокристаллический . . . . .	10	Следы	5
Микрокристаллический . . . . .	25 + 10 *	35 + 25	(15 — 20) + 5
Мезокристаллический . . . . .	10	10	5—10
Поры . . . . .	10	5	10

\* Содержание микрокристаллического кальцита диагенетического (в цементе) и органогенного (в обломках).

**Органогенно-шламмовые известняки.** Органогенно-шламмовые или шламмовые известняки «гарнаша», «лыска», «поясник» и «красенький», белые мелоподобные, часто пачкающие, с фораминиферами, иглокожими, остракодами, мелкими гастроподами, иногда кораллами (редкими в известняках «красенький» и более многочисленными в известняках «поясник»), а также с пустотами от выщелачивания фораминифер.

нифер и раковин пелеципод («поясник», «лыска» Титовского карьера), сходны между собою по составу. Они сложены из тончайшего, трудно определяемого или неопределяемого органогенного шламма с преобладающим поперечником до 0.1 мм, среди которого выделяются своими более крупными размерами отдельные остатки организмов, частью наблюдавшиеся макроскопически. Породы сцементированы кальцитом с зернами различного размера (табл. 7), как у известняков детритусового типа (табл. I, фото 3).

Отличия заключаются главным образом в относительном содержании определяемых остатков организмов, в характере отдельных пор, иногда заполненных вторичным кальцитом, и в степени перекристаллизации, о которой можно судить по развитию микрокристаллического кальцита. Последний то образует отдельные пятна и прожилки, то как бы пропитывает породу, сосредоточиваясь в промежутках между мелкими фораминиферами и обуславливая переходы к скелетной структуре.

Таблица 7

Зернистость кальцита шламовых известняков

Кальцит	№ ш л и ф а						
	1	2	3	4	5	6	7
Пелитоморфный . . . . .	65	55	30	70	25	20—25	35—40
Криптокристаллический . . . . .	Следы	Следы	10—15	Следы	Следы	10	10
Микрокристаллический . . . . .	20 + 5 *	(25 + 5)	(35—40) + 10	20	40 + 10	45—50	40
Мезокристаллический . . . . .	—	—	—	—	—	5	—
Макрокристаллический . . . . .	—	—	—	—	—	—	5—10
Поры . . . . .	10	15	10	10	25	15	5—10

1 — гарнаша, Верхнее Мячково; 2 — гарнаша, Титово; 3 — красенький, Титово, Тяжино; 4 — лыска, Верхнее Мячково; 5 — лыска, Титово; 6 — поясник, Титово; 7 — поясник, Тяжино.  
\* Содержание микрокристаллического кальцита диагенетического (в цементе) и органогенного (в обломках).

Под микроскопом известняки «красенький», типично шламовые с мелкими фораминиферами, фузулинидами, обломками иглокожих и брахиопод, створками остракод и остатками трилобитов размером 1—4 мм, характеризуются изолированными и частью сообщающимися пустыми порами различной формы 0.02—0.2 до 0.6 мм в поперечнике (среднее 0.1 мм), сгруппированными по слоистости и иногда пятнами (см. табл. V, фото 9).

Особенностью известняков «поясник» с полусферами, сифонниковыми водорослями и иногда парными створками остракод является высокая перекристаллизация, а также крупная (0.02—0.3 до 1.2 мм, в среднем 0.2 мм) и равномерная пористость пород. Поры округлые и частью угловатые.

Известняки «гарнаша», со сферами и полусферами, на Титовском карьере преимущественно мелкофораминиферовые (шл. 10), отличаются по содержанию и размеру раковин фузулинид, обломков иглокожих, остракод и брахиопод, то многочисленных и мелких (до 1.5 мм), то более редких и крупных (до 6 мм), частично замещенных халцедоном. Поры округлые и неправильные с поперечником 0.02—1.0 мм (среднее 0.1 мм).

Известняки «лыска» близки к рассмотренным титовским известнякам: отчасти к известняку гарнаша, отчасти к пояснику, от которых отличаются главным образом более низкой перекристаллизацией пород. Они характеризуются изометрическими округлыми и угловатыми порами (размерами от 0.02 до 0.5 мм) неодинакового среднего поперечника — от 0.1 мм в первом случае до 0.3 мм — во втором. Кальцит в цементе мелкофораминиферовых разностей распределен пятнами, с которыми связаны участки скелетных вторичных структур.

**Шламмово-афанитовые известняки.** Шламмово-афанитовые известняки, происходящие из Верхне-Мячковского и Тяжинского карьеров, светлосерые и белые неоднородного сложения, образованы чередованием участков плотных, с раковистым фарфоровидным изломом и окружающих их пористых с микрофауной.

Известняки «шарша I» брекчиевидные, с угловатыми плотными участками, тонко перекристаллизованы. Их плотные участки сложены крипто- и микрокристаллическим кальцитом, заполняющим поры, с редкими обломками иглокожих и брахиопод. Более рыхлые участки отличаются обилием круглых и овальных пор, напоминающих пустоты от растворения фораминифер, мелкие формы которых наблюдаются здесь совместно с остатками криноидей.

Известняки «шарша II» Тяжинского карьера, местами конгломератовидные, образованы неправильными участками: сливными, содержащими редкие остатки раковин и пустотки, образовавшиеся за счет фауны пелиципод, и более пористыми с небольшими линзами и скоплениями фауны, а также пустотами, иногда заполненными кальцитом. Под микроскопом наблюдается пелитоморфный кальцит с подчиненным количеством (20—30%) крипто- и микрокристаллического кальцита, развивающегося отдельными пятнами и заполняющего почти нацело мелкие поры первичной структуры. Отдельные свободные поры имеют в поперечнике от 0.02 до 1.0 мм.

Характерна высокая чистота химического состава этих известняков.

**Доломитизированные известняки.** Эти известняки, происходящие из толщи переслаивания с мергелями (Верхнее Мячково), представлены детритусовыми разностями, отчасти серыми и светложелтыми мергелистыми, отчасти лиловыми железистыми, довольно богатыми фауной.

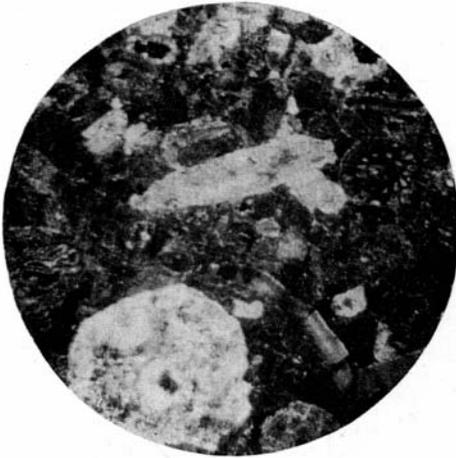
Как обнаруживается под микроскопом, известняки из пачки 19 имеют микрослойное строение и на 75% состоят из органических обломков: криноидей в виде микрокристаллов кальцита до 1.5 мм в поперечнике, брахиопод, остракод, сверлящих водорослей и др., сцементированных железистым, главным образом микрокристаллическим, доломитом с примесью глинистых частиц.

Подсчет по величине зерна дает следующую картину:

	Содержание %
Микрокристаллический кальцит . .	60
Мезокристаллический » . .	10
Макрокристаллический » . .	5
Железисто-доломитовый цемент . .	20—25

Для химического состава этих известняков характерно содержание до 16.60% SiO<sub>2</sub>, до 7.97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до 10.13% MgO, до 45.47% CaO. Железистые разности содержат до 8.94% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

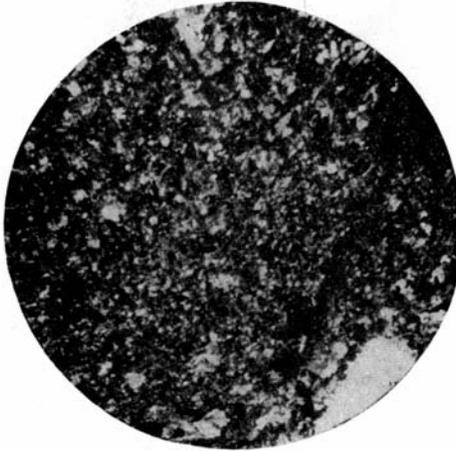
**Доломиты.** Доломиты различных оттенков желтого цвета подстилают верхнюю толщу переслаивания известняков и мергелей и представлены крепкими и звонкими, с раковистым изломом, породами то



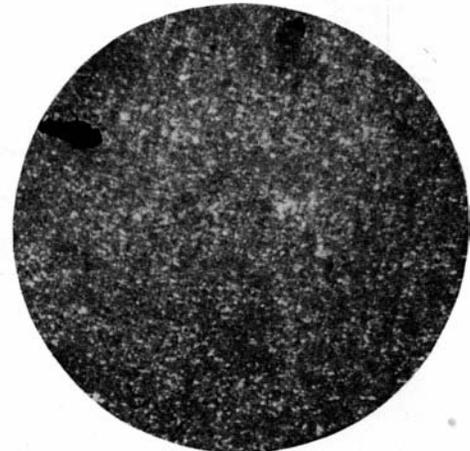
1



2



3



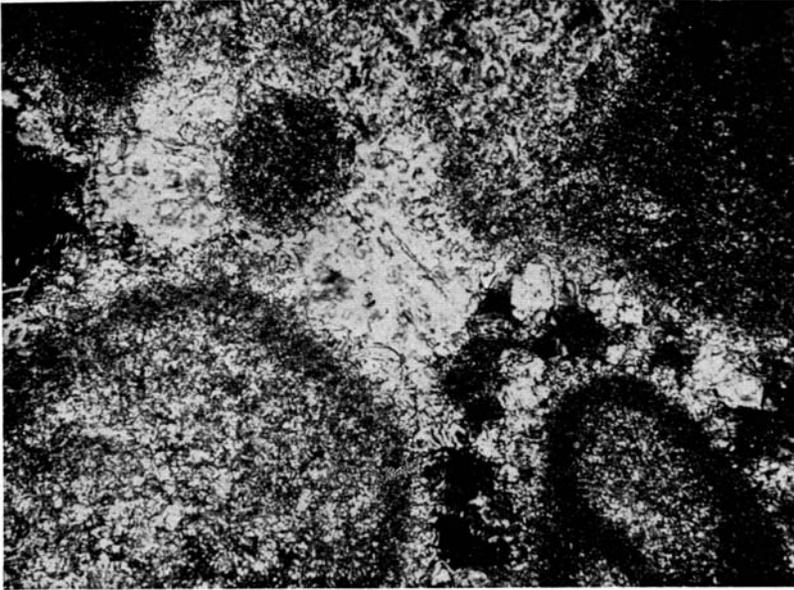
4

*Фото 1.* Органогенно-обломочные известняки «горох»; Титово. Фузулиниды и мелкие фораминиферы, сгустки темного пелитоморфного карбоната, кальция, иглокожие, замещаемые халцедоном; остатки брахиопод и пелелипод; подковообразные обломки щита трилобита и другие органические остатки. Цемент кальцитовый, микрокристаллический. Увеличение 10, николи ×

*Фото 2.* Мелко-органогенно-детритусовые известняки «могильник»; Тяжино. Фораминиферы, плохо сортированные остатки иглокожих, мелкие угловатые обломки брахиопод и других организмов. Цемент кальцитовый, пелитоморфный и частью микрокристаллический. Увеличение 10, николи ×

*Фото 3.* Органогенно-пламмовые известняки «лыска»; Верхнее Мячково. Мелкие неопределимые и трудно определяемые обломки организмов, среди которых выделяются своими более крупными размерами отдельные фораминиферы, иглокожие и другие органические остатки. Цемент кальцитовый; пелитоморфный и частью микрокристаллический. Увеличение 10, николи ×

*Фото 4.* Афанитовые участки известняков «шарша II»; Тяжино. Кальцит пелитоморфный, спятнами крипто-и микрокристаллического кальцита. Увеличение 10, николи ×



*Фото 5.* Скелетная структура органогенно-обломочных известняков «горох»; Тяжино. Микrokристаллический кальцитовый цемент и округлые обломки организмов с заметной темной краевой каемкой, несколько перекристаллизованные. Увеличение 240, николи ×

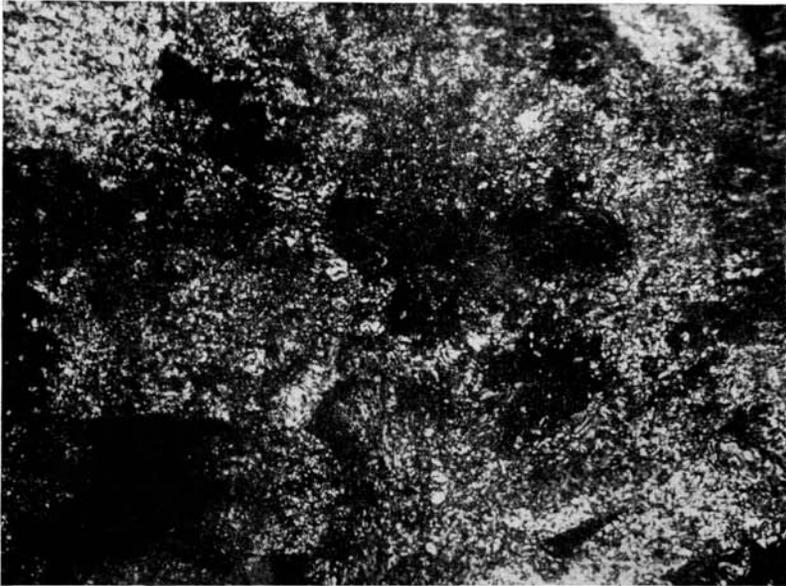
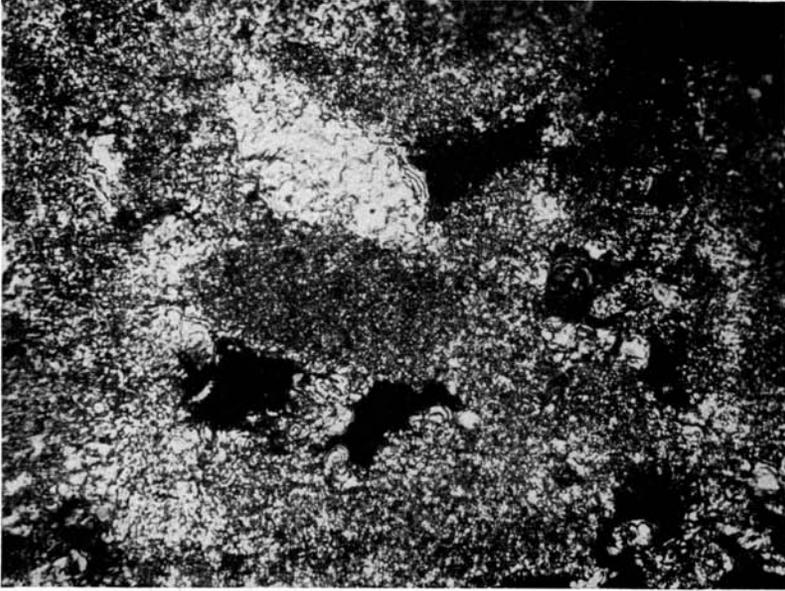


Фото 6—7. Пятнистая структура известняков: шламовых «поясник» и детритусовых «мертвая плюсна»; Тяжино. Светлые агрегатные пятна микро- и криптокристаллического кальцита среди темного пелитоморфного карбоната кальция. Отдельные мезокристаллы органических остатков (7). Увеличение 240, николи X

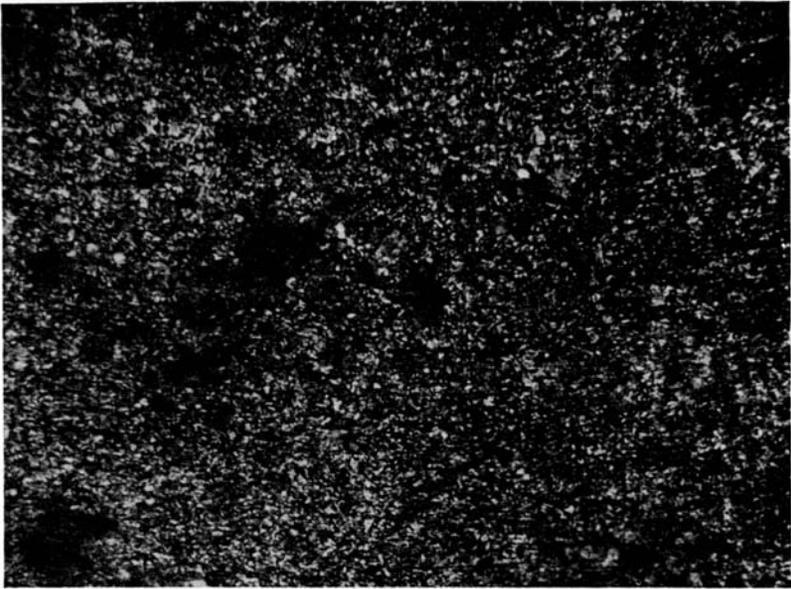


Фото. 8. Криптокристаллическая структура афанитовых участков известняков «шарша I».  
Криптокристаллический кальцит с отдельными более крупными зернами и пятнами микрокристаллического кальцита. Увеличение 240,  
николи ×

Пористость шламовых известняков «красненский», взятых на карьерах и из старинных построек (фото 9 и 10). Увеличение 250.  
Николи X.

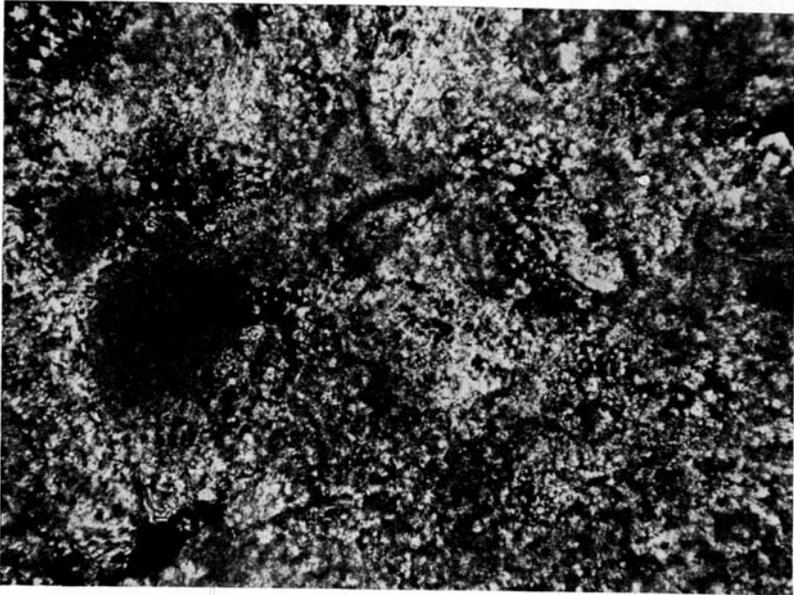


Фото 9. Известняк с отдельными изометрическими пустыми микропорами, значительно перекристаллизованный; Титово.

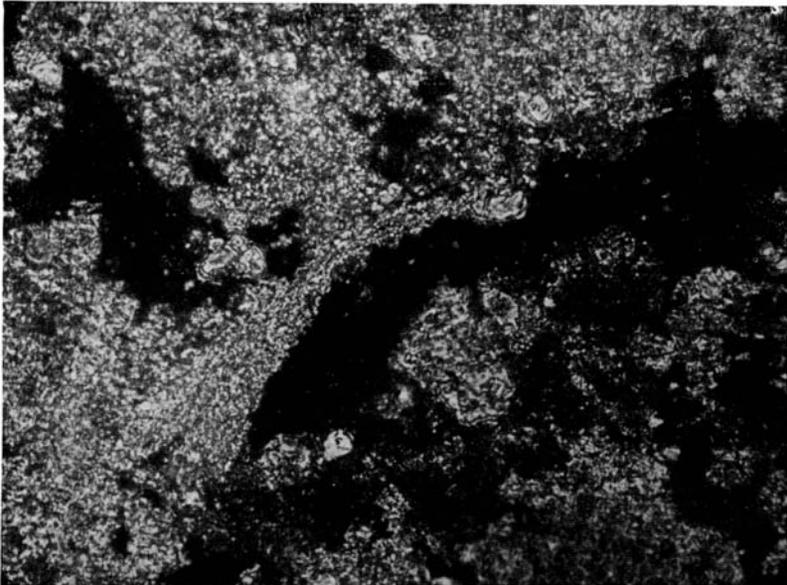


Фото 10. Известняк из кронштейна, выступающего наружу. Отдельные изометрические поры посредством узких щелевидных пор превращены в сообщающиеся. По составу и характеру перекристаллизации тождествен известнякам Тяжинского карьера.

тонкопористыми (Титовский карьер), то ноздреватыми (Верхне-Мячковский карьер).

Под микроскопом доломиты отличаются по относительному количеству избыточного кальцита, то цементирующего многочисленные криptomикрoкpисталлические зерна доломита (диспергентная структура), то образующего значительные выделения среди сплошной существенно пелитоморфной массы доломита (синдетическая структура).

Содержание кальцита, по данным пересчета химических анализов на минералогический состав, достигает 16% в шл. 7 и 11% в шл. 10, относительно богатым и мелкими пятнами бурых окислов железа. Неравномерно и группами встречаются отдельные поры (до 5%), величиной от 0.02 до 0.2 и 2.5 мм, частично заполненные вторичным кальцитом. Характерный в скрепленных николях пятнистый облик части доломитов обусловлен неодновременностью погасания кальцита в различных участках шлифа.

Типовые анализы доломитов и доломитизированных известняков приведены в табл. 3.

Степень доломитизации обычно не выдержана, и эти доломиты связаны рядом переходов с доломитизированными известняками.

### Коробчевская группа месторождений

Коробчевская группа расположена на левом берегу р. Оки, в 5—6 км к востоку от ст. Голутвин Московско-Рязанской ж. д. и состоит из трех карьеров около дер. Коробчево, в 2 км от р. Оки.

В настоящее время разрабатывается на бут и облицовочный камень карьер треста «Передвижка и разборка зданий» при Моссовете, разведанный МГРТ в 1932 г. Карьером вскрыта под наносами (около 0.5 м) и щебенкой известняка (около 1.5 м) толща белых с желтыми оттенками известняков. Они частью доломитизированы, иногда переходят в доломиты и переслаиваются с мергелями. Видимая в обнажениях мощность карбонатной толщи около 10 м.

В составе толщи, сверху вниз, А. А. Мамуровский выделяет пять пластов известняков, представляющих интерес для получения облицовочных камней с отдельностью крупного размера. Верхние три пласта, принадлежащие к низам мячковской свиты, отделены коралловыми известняками (мощностью около 2 м) с линзами кремня от нижележащих, относящихся, по видимому, уже к верхам подольской свиты. Эти пласты следующие:

1) Известняки белые с желтым оттенком, мелкозернистые, с блестками кальцита, довольно плотные, но не очень крепкие; содержат раковины фораминифер, обломки брахиопод и кораллов, членики криноидей. Залегают плитой с тонким глинистым прослоем в основании. Мощность 0.7—0.8 м.

2) Известняки светложелтые с черными точечными включениями, участками пористые. Залегают плитой, разбитой трещинами на глыбы. Мощность 0.6—0.7 м.

3) Известняки белые, с желтым оттенком, с черными точечными включениями, плотные и крепкие, толстоплитчатые. Мощность 0.5—0.6 м.

Увязка отдельных пластов по выработкам затруднена большим непостоянством состава и свойств слагающих пород, наблюдаемым иногда в породах одного и того же горизонта. По химическому составу эти породы являются известняками, обычно несколько окремненными и доломитизированными. Содержание примесей варьирует в широких пределах:  $\text{SiO}_2$  — 0.36—11.50%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0.06—5.98% и  $\text{MgO}$ —0.25—18.46%.

Трещины в этих пластах, по данным А. А. Мамуровского, вертикальные, с ровными поверхностями, имеют простирание в первом и втором пласте

315—320° и 235—240°, пересекаясь под углом около 80°, а в третьем пласте 280—285° и 220—223°, пересекаясь под углом около 60°. Трещины отдельности нижележащих пластов носят другой характер и отличаются неровными, бугристыми поверхностями.

Породы третьего пласта, издавна распиливавшиеся на плиты, дают отдельные каменные монолиты размерами от 2×3×0.6 м и в некоторых случаях даже 5×6×0.6 м.

Для выяснения возможности использования в качестве строительного и облицовочного камня были подвергнуты физико-механическому исследованию практически наиболее интересные известняки Мячковской группы месторождений и месторождения Коробчево. Результаты излагаются ниже.

### **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОД**

Кроме общей физико-механической характеристики пород, приведенной в настоящей работе на основании как лабораторных испытаний ИГН, так и обильных фондовых материалов МГГУ по стандартным методам, мы считаем необходимым критически рассмотреть некоторые спорные методические вопросы, без разрешения которых в настоящее время трудно оценивать устойчивость карбонатных пород.

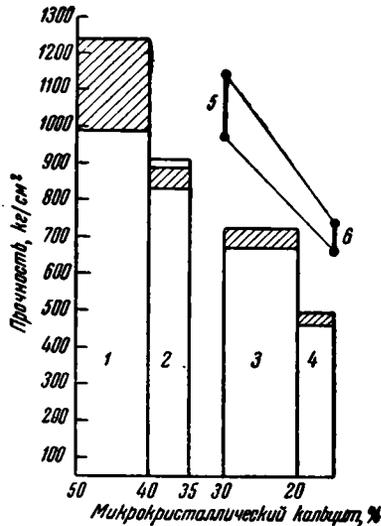
#### **Механическая прочность**

Временное сопротивление сжатию мячковских пород колеблется в широких пределах — от 150—250 до 650—850 кг/см<sup>2</sup> у известняков и от 397—428 до 472—492 кг/см<sup>2</sup> у доломитов. Колебания обусловлены как различием в структуре пород, так и весьма неодинаковой пористостью их. На механическую прочность пород первоначальный генетический тип структуры оказывает лишь косвенное влияние, способствуя развитию той или иной вторичной структуры при перекристаллизации. Как указывалось выше, обломочная первичная структура известняков способствует возникновению скелетной структуры микрокристаллического кальцита, а детритусовая и шламмовая — пятнистой. В пределах этих структур механическая прочность хорошо увязывается со степенью перекристаллизации известняков и доломитов, которую мы характеризуем как процентное содержание микрокристаллического кальцита для цемента известняков и как преобладающий размер зерен для доломитов. С целью исключить влияние пористости, которая сильно затемняет указанную закономерность, мы пользуемся в этом случае так называемой приведенной прочностью породы, рассчитанной на совершенно плотную, лишенную пор породу. Формула для расчета приведенной прочности имеет лишь приближенное значение, так как исходит из представления о шарообразных частицах равной величины, равномерно сжатых со всех сторон. Вряд ли это представление полностью применимо к нашему случаю, но качественное изменение прочности, при различной пористости, эта формула иллюстрирует достаточно хорошо. На диаграмме фиг. 2 отчетливо видно, что при равной степени перекристаллизации породы со скелетной вторичной структурой обладают повышенной прочностью (фиг. 2 и 3).

Таким образом, можно считать, что приведенная прочность для мономинеральных пород является характеристикой силы структурного сцепления зерен минерала.

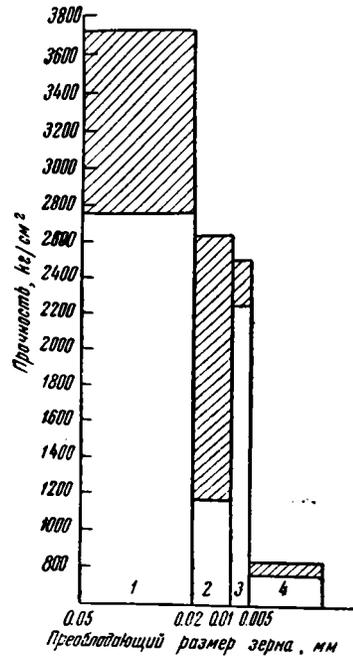
#### **Потеря прочности при размокании**

Для большинства горных пород характерна потеря прочности при насыщении их водой. Сам по себе процесс насыщения достаточно сложен и будет рассмотрен ниже. Здесь необходимо указать, что приводимые



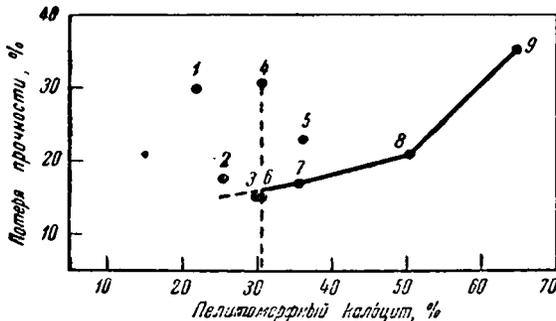
Фиг. 2. Приведенная механическая прочность мячковских известняков пятнистой структуры в зависимости от степени перекристаллизации (микрокристаллический кальцит в процентах).

1 — поясник; 2 — лысна, краснеющий; 3 — мертвая плюшна, плюшна, гарнаша; 4 — лысна, могильник; 5 и 6 — известняки скелетной структуры: горошек и горох. Заштрихованы претечи колебаний приведенной прочности.



Фиг. 3. Приведенная механическая прочность доломитов мячковой и верхней части подольской свит в зависимости от степени перекристаллизации (преобладающий размер зерен).

Доломиты из месторождений: 1 — Дубенки, 2 — Домодедово, 3 — Пески, 4 — Верхнее Мячково и Татово.



Фиг. 4. Потери прочности мячковских известняков пятнистой структуры при размокании в зависимости от количества пелитоморфного кальцита (к табл. 8).

цифры потери прочности при размокании носят лишь относительный характер, поскольку процесс насыщения (и размокания) известняков далеко не дошел до конца. Мы можем сравнивать полученные величины только для известняков в пределах однородных структурных групп. Из мячковских известняков лучше других охарактеризована группа с детритусово-шламмовой первичной структурой и пятнистой структурой вторичного пелитоморфного кальцита. Размокание пород этой группы тесно связано с количеством пелитоморфного кальцита. При содержании его до 30% эту закономерность выявить не удастся вследствие маскирующего действия других факторов. При содержании пелитоморфного кальцита более 30% потери прочности известняков при размокании возрастают соответственно увеличению количества пелитоморфного кальцита.

Эту закономерность легко проследить по данным табл. 8 и фиг. 4.

Таблица 8

**Потери прочности шламмовых и детритусовых известняков, с пятнистой структурой вторичного кальцита при водонасыщении в зависимости от содержания пелитоморфного кальцита**

№ по пор.	Пласты	Карьер	Механическая прочность образцов		Потеря прочности	Содержание пелитоморфного кальцита	Степень насыщения
			сухих	влажных			
			кг/см <sup>2</sup>		%		
1	Поясник	Титовский	199	139	30	20—25	75.5
2	Лыска	»	212	177	17	25	65.0
3	Красенький	»	269	230	15	30	64.5
4	»	Тяжинский	260	180	31	30	61.0
5	Поясник	»	188	144	23	35—40	34?
6	Плюшна	»	246	209	15	30	59.3
7	М. Плюшна	»	308	255	17	35	66.0
8	Могильник	»	151	119	21	50	71.8
9	Гарнаша	Верхне-Мячковский	273	184	33	65	76.5

Для потери прочности известняков со скелетной вторичной структурой не удастся выявить закономерности вследствие малого числа полученных образцов (табл. 9).

Таблица 9

Пласты	Карьер	Механическая прочность образцов		Потеря прочности	Содержание пелитоморфного кальцита	Степень насыщения
		сухих	влажных			
		кг/см <sup>2</sup>		%		
Гарнаша	Титовский	342	221	35	55	55.0
Горошек	»	794	679	14	60	77.3
Горох	»	319	242	24	70	84.5

### Водонасыщение известняков

Предыдущими работами Лаборатории физико-механических исследований (Залесский и др., 1941) уже отмечена сложность и длительность процесса водонасыщения некоторых горных пород (табл. 8 и 9). В послед-

ней графе таблицы приведена степень насыщения породы водой, т. е. количество пор, заполненных водой, в процентах от общей пористости. Эти таблицы составлены по данным Н. А. Плотниковой, полученным стандартной методикой испытаний.

Вследствие того, что водонасыщенность породы в значительной мере предопределяет морозоустойчивость и другие свойства, мы провели ряд экспериментов, характеризующих процесс водонасыщения типовых образцов. В качестве примера приводим динамику процесса водонасыщения известняка «красенький» Тяжинского карьера (обр. № 632) и известняка «второго облицовочного слоя» Коробчеевского карьера (обр. № 662). Приводимая ниже табл. 10 составлена на основании средних данных, полученных из 9—12 образцов; следовательно, можно думать, что влияние случайных факторов сравнительно невелико.

Таблица 10

Средняя влагоемкость известняков при разных способах насыщения  
(в %)

Способ водонасыщения	Обр. 632		Обр. 662	
	Объемн. вес — 2.02, пористость — 25.23		Объемн. вес 2.12, пористость 21.5,	
	влагоем- кость	степень насыще- ния	влагоем- кость	степень насыще- ния
Насыщение по данным МГУ . . . . .	5.60	44.8	6.2	61.1
Капиллярное насыщение 3 часа . . . . .	6.3	49.0	5.42	53.5
То же, 1 сутки . . . . .	—	—	6.67	66.0
Кипячение 4 часа, насыщение 1 сутки . . . . .	10.55	85.0	9.48	93.8
Вакуум 3 часа, » 1 » . . . . .	11.5	89.2	9.14	90.5
» 3 » » 3 » . . . . .	11.71	94.5	9.28	91.9
» 3 » » 6 » . . . . .	—	—	9.52	94.2
» 3 » » 21 » . . . . .	11.85	95.5	9.51	94.2
» 3 » » 5 м-цев . . . . .	12.13	97.0	9.45	93.1
Свободное насыщение по методике ИГН 45 суток . . . . .	12.39	99.2	9.48	93.2
Принудительное насыщение по методике ИГН 3 суток . . . . .	12.64	100.1	—	—

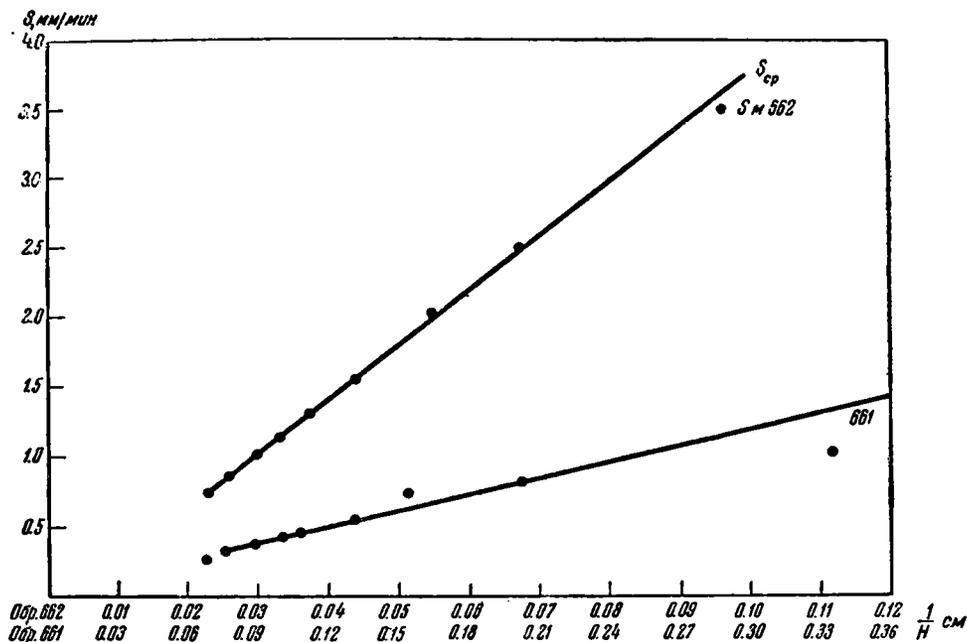
Насыщение под вакуумом производилось при 0.1 мм рт. ст. в течение 3 час., после чего образцы быстро заливались обезгаженной водой, и вакуум снимался.

Из этой таблицы ясно следует, с какой тщательностью и обдуманностью условий следует проводить водонасыщение образцов для получения удовлетворительных результатов. Следует помнить, что пузырьки воздуха, защемленные в порах породы или выделившиеся из воды и закупоренные со всех сторон водяной пробкой, могут лишь постепенно растворяться в ней, сохраняясь месяцами в продолжение опытов. Поэтому важно уменьшить вероятность их образования, употребляя обезгаженную (кипяченую) воду и добавляя ее в широкий сосуд по каплям, или облегчить растворение воздуха и проникновение воды применением высокого давления (принудительное насыщение).

Обращает на себя внимание, что в обр. 662 процесс увеличения веса образца прекращается уже после 6 суток насыщения, несмотря на наличие свободных от воды пор. В этом случае, вероятно, процесс разрушения известняка водой начинает идти быстрее, чем заполнение оставшихся пор водой, хотя выкрашивания не было заметно на-глаз. Может быть, 6—7% всех пор в этом случае следует рассматривать как «закрытые поры», почти не доступные для проникновения в них воды.

При всасывании воды породой, вода в первую очередь движется по наиболее широким порам и лишь впоследствии заполняет более узкие, постепенно концентрируясь в них.

Для определения среднего действующего диаметра пор в Лаборатории ранее применялся метод фильтрации по Меджвику. В настоящей работе был применен другой метод, как более быстрый и наглядный для пористых известняков и поэтому дающий возможность получать большое количество средних данных.



Фиг. 5. Зависимость средней скорости ( $S$ ) капиллярного подтягивания от обратной высоты подтягивания  $H$  в коробчевских известняках.

662 — второй облицовочный пласт, 661 — третий облицовочный пласт.

Нами были проведены опыты по определению скорости капиллярного подъема воды известняками разной плотности. Призмы известняка сечением  $1 \times 1$  см одним концом погружались в воду и отмечалась верхняя граница смоченной зоны при наблюдении по секундомеру. Полученные результаты приведены на табл. 11 и фиг. 5.

Испытывались известняки Коробчевского карьера из третьего (обр. 661) и второго (обр. 662) «облицовочного» слоя соответственно с пористостью: 15.9 и 21.51%.

Анализируя эту таблицу, можно видеть несколько ориентированный характер пористости в обр. 662 и резкое различие в действующем диаметре пор между обр. 662 и 661. Разницу в характере пор обр. 661, в зависимости от ориентировки, установить не удалось.

Для изучения однородности одного и того же образца призму породы размером  $1 \times 1 \times 10$  см насыщали водой и затем раскалывали на кусочки около 1 см длиной; влажность каждого куска определяли отдельно. Несмотря на то, что процесс насыщения не доводили до конца, можно принять, что колебания в степени насыщенности образца в различных участках соответствуют колебаниям пористости его.

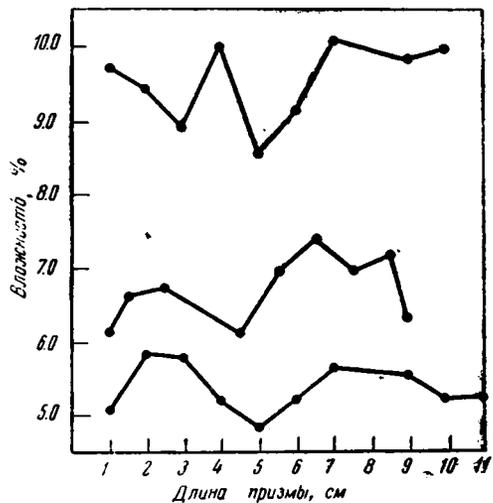
Результаты лучше всего иллюстрирует фиг. 6. Как видно, неоднородность даже соседних слоев известняка обр. 662 достаточно велика,

Высота и скорость капиллярного подъема воды в известняках

Время, мин.	Средняя высота подъема воды, мм			Средняя скорость подачи воды, мм/мин		
	обр. 662		обр. 661	обр. 662		обр. 661
	⊥ слоистости	∥ слоистости	⊥ слоистости	⊥ слоистости	∥ слоистости	⊥ слоистости
3	10.4	8.9	3.0	3.47	2.97	1
6	14.9	13.4	4.8	1.50	1.50	0.6
9	18.1	17.2	6.5	1.07	1.27	0.57
15	23.0	23.1	7.7	0.82	0.98	0.20
21	27.3	27.2	9.3	0.72	0.68	0.27
27	30.7	30.7	10.2	0.57	0.58	0.15
33	33.5	33.4	11.6	0.47	0.45	0.23
45	38.7	37.7	13.3	0.43	0.36	0.1
60	44.1	41.8	14.6	0.36	0.27	0.09
80	—	47.5	—	0.33	—	0.1
90	(58.1)	—	—	—	—	—
120	(63.5)	—	—	—	—	0.05

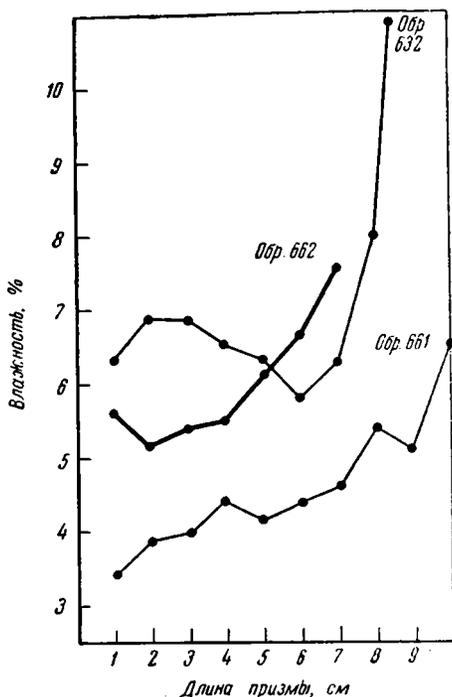
что необходимо принимать во внимание при получении средних данных. Следует обратить внимание на общий горизонтальный характер кривых, показывающий колебания влагоемкости вокруг одной средней в пределах одного образца.

Учитывая трудность процесса водонасыщения известняков, можно было бы думать, что в условиях наземной службы камня никогда не возникает высокой степени насыщения его водой. Для проверки этого положения нами были поставлены опыты по изучению миграции воды в известняке по направлению к охлаждаемой поверхности. Аналогичные опыты по отношению к пескам проводились Быковым и Каптеревым (1940) и др. Данные по миграции воды в твердых каменных породах нам неизвестны. Опыт проводился таким образом, что предварительно смоченная призма известняка размером  $1 \times 1 \times 10$  см в тонком резиновом мешочке помещалась одним концом в сосуд Дьюара с охлаждающей смесью (температура около  $-10^\circ$ ), а другой конец оставался при комнатной температуре. Через несколько суток призму разламывали на кусочки, и влажность их определяли раздельно. На охлажденном конце призмы образовывался слой прозрачного льда в несколько миллиметров толщиной. При оттаивании породы вода быстро впитывалась в нее. Мы определяли влажность как породы со льдом, так и собственно породы в холодном состоянии, для чего лед скалывали (табл. 12).



Фиг. 6. Характер распределения влажности в призмах из корбчевского известняка второго облицовочного пласта (№ 662).

Из фиг. 7 следует, что процесс конденсации воды к холодному концу протекает с большой скоростью; через трое суток охлаждаемая сторона обогащается водой примерно в два раза. На одном из образцов видно, что процесс конденсации превышает скорость капиллярного подтягивания воды из теплых слоев породы, вследствие чего может создаваться зона



Фиг. 7. Движение воды к охлажденному концу призмы известняков.

632 — красный, Тяжино; 662 — второй облицовочный пласт, Коробчеево; 661 — третий облицовочный пласт, Коробчеево.

несколько более высокой, чем даже определенная в ИГН на сравнительно небольшом (три) количестве кубиков. За это говорит частота отклонений пористости в большую сторону. Известняки представляют собой сравнительно пористую (15—25%) мелкозернистую массу с заключенными в ней отдельными плотными и довольно крупными остатками ископаемых, которые могут исказить общую картину (преуменьшить пористость).

Приведем несколько примеров, характеризующих отклонения пористости от принятого среднего результата (табл. 13).

Таким образом, мы видим, что на 20 отклонений приходится: 11 отклонений со знаком плюс, пять отклонений со знаком минус и четыре отклонения, равные нулю.

Процессы, приводящие к разрушению породы, в основном обусловлены объемом и внутренней поверхностью пор. Следует подчеркнуть, что процессы, происходящие в больших объемах, как количественно, так и качественно носят совершенно иной характер, чем происходящие в узких капиллярах и на поверхности раздела двух фаз. К изучению их приступили

местного осушения ее. При попеременном замораживании — оттаивании увлажнение холодного конца, вероятно, может протекать еще более эффективно.

В нашем случае степень насыщения холодного конца достигла для обр. 662 78.9% со сколотым льдом и для обр. 632 87.9% с учетом выделившегося льда, а для обр. 661 93.4%, т. е. превышает насыщение, которое удается получить кипячением породы в течение 4 час. и насыщением водой в течение одних суток.

### Пористость

Общая пористость мячковских известняков, определяемая принятым в ИГН физическим методом,<sup>1</sup> во всех случаях выше пористости их, определенной в результате работ геологических трестов, что связано с недостаточной точностью разработки их методик. Поэтому при изучении пористости следует или специально ее определять или ограничиваться сравнительными данными. Истинную пористость основной массы известняков надо принимать несколько

<sup>1</sup> Под «физическим» методом здесь подразумевается метод сравнения удельного веса, определенного пикнометрически в спирте, и объемного веса, определенного непосредственным измерением специальных, особо точно изготовленных кубиков породы.

Таблица 12

Разность во влажности «холодного» и «теплого» конца породы при охлаждении в течение трех суток

Условия определения	Обр. 632	Обр. 662	Обр. 661
Исходная влажность, % . . . . .	7.4	6.2	5.5
Влажность теплого конца после 3 суток . . . . .	6.36	5.56	3.39
Влажность холодного конца после 3 суток . . . . .	10.96	8.01	6.35
Теоретическая полная влагоемкость . . . . .	12.5	10.15	7.0
Исходная степень насыщения . . . . .	59.2	61.1	78.4
Степень насыщения теплого конца после 3 суток . .	50.9	54.7	48.4
Степень насыщения холодного конца после 3 суток	87.8	78.9	93.4

Таблица 13

Отклонения в пористости отдельных образцов известняка от принятой величины

Образец	Принятая пористость %	Отклонения от принятой пористости, %						
632	25.23	-0.03	-1.83	+0.37	+0.67	-0.03	+0.57	-0.03
661	15.90	+0.4	+0.4	+0.4	-0.4	0	0	—
662	21.51	+1.9	+1.44	+0.74	+0.3	+0.3	0	0

сравнительно недавно, и теория таких явлений до сих пор имеет спорный характер. При этом характер процесса определяется размером и формой пор, которые могут быть весьма разнообразны. Дифференциальное изучение пористости представляет значительные методические трудности, и в этом направлении нами были предприняты лишь первые шаги.

Таблица 14

Сравнение пористости известняков, определенной физическим и микроскопическим методом

П л а с т ы	Пористость, определенная		Разность	Количество ультрамикрорпор %
	физическим методом	микроскопическим методом		
Горошек . . . . .	5.40	8—10	0	—
Горох . . . . .	15.2—16.0	12—18	0	—
Гарнаша, Гятово . . . . .	20.00	10	10	30—50
» Верхнее Мячково . . . . .	17.00	10	7	41
Шарша I . . . . .	12.0	Единичные поры	12	Очень много
Красенький . . . . .	20.0—23.0	10	10—12	50
М. Плюшна . . . . .	15.90	10	6	38
Плюшна . . . . .	19.19	5	14	73
Лыска . . . . .	26.00	10	16	61
Шарша II . . . . .	17.00	Единичные поры	17	Очень много
Поясник . . . . .	30.7—32.6	5—10	25	82
Могильник . . . . .	22.00	10	12	55

Приводим разницу в определении пористости физическим и микроскопическим (в прозрачных шлифах) методом, которая с некоторым приближением может быть объяснена количеством ультрамикропор с диаметром менее 0.002 мм (табл. 14).

Более однотипные результаты получаются при сравнении доломитов (табл. 15).

Таблица 15

Сравнение пористости доломитов, определенной физическим и микроскопическим методом

Пласты	Месторождение	Пористость, определенная		Разность	Количество ультрамикропор %
		физическим методом	микроскопическим методом		
Подстилающий верхнюю толщу переслаивания	Верхнее Мячково, Титово	12	5—7	6	50
Нижний мергелистый	Пески	10—24	5—10	5—12	50
Нижняя часть мячковской свиты	Домодедово	19	5	14	74
Верхняя часть подольской свиты	Дубенки	10—17	5—7	5—10	50—60

По преобладающим размерам величины микроскопических пор известняки связаны с типами генетических (первичных) структур таким образом (табл. 16).

Таблица 16

Преобладающая величина пор под микроскопом в известняках различных структурных групп

Структура	Породы	Величина пор, мм		Количество пор %
		от — до	среднее	
Обломочная »	Горох	0.01—1.0	0.2	12—18
	Горошек	0.02—0.4	0.1	8—10
Дегритусовая	Плюшна, могильник	0.02—0.3 (1.0)	0.05	5—10
Шламмовая	Гарнаша, красенький, лыска, поясник	0.02—0.6 (1.2)	0.2	10—25
Афанитовая »	Шарша I и II	1.0	0.02	12—17
	Доломиты	0.02—0.2		10—20

Для определения среднего эффективного диаметра пор по скорости капиллярного поднятия была использована формула (Покровский, 1937):

$$\frac{dH}{dt} = \frac{Tr}{4\mu H}$$

Здесь  $H$  — высота капиллярного поднятия;

$t$  — время;

$\mu$  — коэффициент вязкости, равный для воды 0.01;

$T$  — поверхностное натяжение, принятое как 75 дина/см;

$r$  — средний эффективный радиус пор.

Произведя соответственные подстановки и решая уравнение относительно  $r$ , получаем:

$$r = \frac{vH \cdot 0.04}{0.075} = \frac{0.04 H^2}{0.075 t} = \frac{H^2}{0.53 t};$$

где  $v$  — скорость капиллярного подъема воды в известняках.

Отсюда находим средний эффективный диаметр пор изучаемых образцов (табл. 17), используя данные табл. 11.

Таблица 17

Средний эффективный диаметр пор известняков, определенный по скорости капиллярного поднятия

Образец	П л а с т ы	Диаметр пор, мм		Средний диаметр пор под микроскопом, мм
		⊥		
632	Красенький, Тяжино . . . . .	0.154	0.116	0.1
662	II слой, Коробчево . . . . .	0.224	0.199	0.2
661	III слой » . . . . .	0.022	—	0.01

Из контрольных кривых (фиг. 5) следует, что эта формула полностью применима к нашему случаю, а микроскопическое изучение образцов дает близкие с нею результаты.

Для определения преобладающего размера ультрамикropор (ультрапор) мы пытались применить адсорбционную методику, описанную М. А. Рабиновичем и Н. С. Фортунатовой (1928). Они помещали насыщенные водой образцы в эксикатор над разбавленной серной кислотой и определяли количество воды, оставшееся в порах адсорбента в равновесии с водяным паром заданной упругости. Для того чтобы выяснить формулу пор, мы несколько усложнили описанную методику, определяя равновесную концентрацию воды как при десорбции, так и при адсорбции паров, находя таким образом величину гистерезиса адсорбции при одной и той же упругости пара.

Не входя в детали процесса, поясним кратко сущность его. Упругость насыщенного пара над вогнутой поверхностью мениска в капилляре меньше, чем над плоской поверхностью жидкости, и по формуле Миньковского связана с радиусом капилляра такой зависимостью (Рабинович и Фортунатова, 1928):

$$V = \frac{2TS_0}{dP_0 \ln \frac{P_0}{P_1} - S_0(P_0 - P_1)},$$

где  $V$  — объем пор,

$T$  — поверхностное натяжение жидкости,

$d$  — плотность жидкости,

$P_0$  — упругость пара над плоской поверхностью,

$P_1$  — упругость пара над поверхностью мениска в капилляре,

$S_0$  — плотность пара над плоской поверхностью, или

$$V = \frac{K}{\ln \frac{P_0}{P_1}},$$

где  $K = \frac{2TS_0}{P_0 \cdot 2.303}$ .

Тщательно насыщенные водой (или высушенные) образцы (кубики размером  $2 \times 2 \times 2$  см) в нашем случае помещались в большой эксикатор, в котором находилось около 2 л 6%-ной  $H_2SO_4$ , и выдерживались там

в течение трех недель. Колебания температуры смягчались водяной рубашкой вокруг эксикатора и не превышали за все время опыта  $\pm 0.5^\circ$  при  $t = 15^\circ$ . При этом они приходили в состояние, близкое к равновесию с паром над  $H_2SO_4$ . Вес образца в равновесии с паром позволяет узнать, какой объем пор  $V_3$  при данной упругости пара заполнен водою:

$$\frac{c-a}{b-a} = \frac{V_3}{V_2} = L,$$

где  $a$  — вес сухого образца,  
 $b$  — вес пропитанного водою образца,  
 $V_2$  — общий объем пор в образце.

При температуре  $15^\circ P_0$  6%-ной  $H_2SO_4$  равна 12.74 мм, что соответствует  $P_1$ , равной 12.6 мм или максимальному радиусу заполненного водою цилиндрического капилляра объемом  $99.8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$  или приблизительно 0.0001 мм, т. е. 0.1  $\mu$ .

Небольшим количеством воды, связанной не капиллярами, а адсорбированной на поверхности образца, приходится пренебречь и рассматривать полученные числа как сугубо ориентировочные.

Для объяснения явления гистерезиса имеется несколько гипотез. Рао (Rao, 1941) предполагает, что в адсорбенте существует два типа пор: V-образные поры и поры с узкими входами, похожие на бутылки. V-образные поры заполняются и освобождаются обратимо. В порах бутылочной формы в процессе адсорбции конденсация в полости будет происходить при давлении

$$P_a = P_0 e^{-2\sigma V / r_b RT},$$

где  $r_b$  — радиус широкой полости капилляра,  
 $\sigma$  и  $V$  — поверхностное натяжение и молярный объем адсорбированной жидкости.

В процессе десорбции поры опорожняются, когда давление упадет настолько, что жидкость в горлышках делается неустойчивой, т. е.

$$P_d = P_0 e^{-2\sigma V / r_a RT},$$

где  $r_a$  — радиус горлышка поры.

После соответствующих пересчетов получим следующие результаты, к которым надо относиться лишь как к первому приближению к действительности (табл. 18).

Таблица 18

Распределение пористости (в процентах) по группам при комбинированном изучении разными методами

Диаметр пор, мм	М е т о д						адсорбционный
	физический	микроскопический	адсорбционный		по разности		
			адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция	
Образец	—	> 0.02	< 0.0002		0.02—0.0002		поры с узкими входами 0.0002 мм
661	15.90	3	2.59	3.85	10.41	9.05	1.26
662	21.51	7	0.63	2.59	13.88	11.92	1.96
632	25.23	12	1.10	3.44	12.13	9.79	2.34
661	100	18.9	16.3	24.2	65.5	57.0	7.9
662	100	32.5	2.9	11.9	64.5	50.5	9.1
632	100	47.7	4.3	13.6	48.0	38.7	9.3

Расхождение между числами, полученными при адсорбции и десорбции образцов, указывает на то, что имеется определенное количество микропор, сообщающихся с поверхностью кубика только через посредство ультрапор. При адсорбции они остаются незаполненными вследствие закупорки ультрапор водой, а при десорбции та же «водяная пробка» не дает возможности опорожниться порам более крупного диаметра.

Внутреннюю поверхность пор в кубике можно приблизительно рассчитать по формуле Вике:

$$S = 2.5 V / r,$$

где  $V$  — объем пор,

$r$  — их средний радиус.

Знание величины внутренней поверхности пор особенно важно при изучении химической устойчивости известняков.

Если вычислить средний радиус пор, исходя из количественного распределения пор различного размера, то для внутренней поверхности пор, по формуле Вике, получим такие данные (табл. 19).

Т а б л и ц а 19  
Внутренняя поверхность пор некоторых известняков

Образец	Средняя пористость, %	Средний диаметр пор, мм	Средняя поверхность, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>
661	15.90	0.02	40
662	21.51	0.06	18
632	25.23	0.10	13

**Морозоустойчивость.** Морозоустойчивость известняков, наряду с противостоянием размоканию, является важнейшим фактором, определяющим их долговечность. К сожалению, это свойство часто определяется без понимания сущности процессов морозного разрушения, что в весьма значительной степени снижает ценность этого испытания.

Процесс замерзания воды в капиллярах отличается крайней сложностью, и при изучении процесса необходимо строго соблюдать постановление условий для получения сравнимых данных. Решающими здесь являются степень насыщения и скорость охлаждения образца. Под степенью насыщения следует подразумевать отношение объема пор, заполненных водой, к общему объему пор, выраженное в процентах. Эта величина по своему смыслу близка к так называемому коэффициенту насыщения, но имеет более глубокий физический смысл, характеризуя состояние породы более объективно. Понятие замкнутых пор очень часто соответствует не физической их герметичности для воды, а лишь условиям конкретного насыщения. Степень насыщения, при которой порода начинает разрушаться (обычно резко) при замораживании, можно называть критической степенью насыщения. Среднее критическое насыщение для известняков (и для большинства пород) составляет около 80%. При меньшем насыщении оставшиеся в породе пузырьки воздуха действуют как амортизаторы давления и порода не испытывает больших внутренних напряжений при замораживании.

При повышении степени водонасыщения выше критической разрушение породы быстро возрастает соответственно возрастающему

Приводим разницу в определении пористости физическим и микроскопическим (в прозрачных шлифах) методом, которая с некоторым приближением может быть объяснена количеством ультрамикропор с диаметром менее 0.002 мм (табл. 14).

Более однотипные результаты получаются при сравнении доломитов (табл. 15).

Таблица 15

Сравнение пористости доломитов, определенной физическим и микроскопическим методом

Пласты	Месторождение	Пористость, определенная		Разность	Количество ультрамикропор %
		физическим методом	микроскопическим методом		
Подстилающий верхнюю толщу переслаивания	Верхнее Мячково, Титово	12	5—7	6	50
Нижний мергелистый	Пески	10—24	5—10	5—12	50
Нижняя часть мячковской свиты	Домодедово	19	5	14	74
Верхняя часть подольской свиты	Дубенки	10—17	5—7	5—10	50—60

По преобладающим размерам величины микроскопических пор известняки связаны с типами генетических (первичных) структур таким образом (табл. 16).

Таблица 16

Преобладающая величина пор под микроскопом в известняках различных структурных групп

Структура	Породы	Величина пор, мм		Количество пор %
		от — до	среднее	
Обломочная »	Горох	0.01—1.0	0.2	12—18
	Горошек	0.02—0.4	0.1	8—10
Детритусовая	Плюшна, могильник	0.02—0.3	0.05	5—10
		(1.0)		
Шламмовая	Гарнаша, красенький, лыска, поясник	0.02—0.6	0.2	10—25
Афанитовая »	Шарша I и II Доломиты	(1.2)		
		1.0	0.02	12—17
		0.02—0.2		10—20

Для определения среднего эффективного диаметра пор по скорости капиллярного поднятия была использована формула (Покровский, 1937):

$$\frac{dH}{dt} = \frac{Tr}{4\mu H}$$

Здесь  $H$  — высота капиллярного поднятия;

$t$  — время;

$\mu$  — коэффициент вязкости, равный для воды 0.01;

$T$  — поверхностное натяжение, принятое как 75 дина/см;

$r$  — средний эффективный радиус пор.

Произведя соответственные подстановки и решая уравнение относительно  $r$ , получаем:

$$r = \frac{vH \cdot 0.04}{0.075} = \frac{0.04 H^2}{0.075 t} = \frac{H^2}{0.53 t};$$

где  $v$  — скорость капиллярного подъема воды в известняках.

Отсюда находим средний эффективный диаметр пор изучаемых образцов (табл. 17), используя данные табл. 11.

Таблица 17

Средний эффективный диаметр пор известняков, определенный по скорости капиллярного поднятия

Образец	П л а с т ы	Диаметр пор, мм		Средний диаметр пор под микроскопом, мм
		⊥		
632	Красенький, Тяжино . . . . .	0.154	0.116	0.1
662	II слой, Коробчево . . . . .	0.224	0.199	0.2
661	III слой » . . . . .	0.022	—	0.01

Из контрольных кривых (фиг. 5) следует, что эта формула полностью применима к нашему случаю, а микроскопическое изучение образцов дает близкие с нею результаты.

Для определения преобладающего размера ультрамикropор (ультрапор) мы пытались применить адсорбционную методику, описанную М. А. Рабиновичем и Н. С. Фортунатовой (1928). Они помещали насыщенные водой образцы в эксикатор над разбавленной серной кислотой и определяли количество воды, оставшееся в порах адсорбента в равновесии с водяным паром заданной упругости. Для того чтобы выяснить формулу пор, мы несколько усложнили описанную методику, определяя равновесную концентрацию воды как при десорбции, так и при адсорбции паров, находя таким образом величину гистерезиса адсорбции при одной и той же упругости пара.

Не входя в детали процесса, поясним кратко сущность его. Упругость насыщенного пара над вогнутой поверхностью мениска в капилляре меньше, чем над плоской поверхностью жидкости, и по формуле Миньковского связана с радиусом капилляра такой зависимостью (Рабинович и Фортунатова, 1928):

$$V = \frac{2TS_0}{dP_0 \ln \frac{P_0}{P_1} - S_0(P_0 - P_1)},$$

где  $V$  — объем пор,

$T$  — поверхностное натяжение жидкости,

$d$  — плотность жидкости,

$P_0$  — упругость пара над плоской поверхностью,

$P_1$  — упругость пара над поверхностью мениска в капилляре,

$S_0$  — плотность пара над плоской поверхностью, или

$$V = \frac{K}{\ln \frac{P_0}{P_1}},$$

где  $K = \frac{2TS_0}{P_0 \cdot 2.303}$ .

Тщательно насыщенные водой (или высушенные) образцы (кубики размером  $2 \times 2 \times 2$  см) в нашем случае помещались в большой эксикатор, в котором находилось около 2 л 6%-ной  $H_2SO_4$ , и выдерживались там

в течение трех недель. Колебания температуры смягчались водяной рубашкой вокруг эксикатора и не превышали за все время опыта  $\pm 0.5^\circ$  при  $t = 15^\circ$ . При этом они приходили в состояние, близкое к равновесию с паром над  $H_2SO_4$ . Вес образца в равновесии с паром позволяет учесть, какой объем пор  $V_3$  при данной упругости пара заполнен водою:

$$\frac{c-a}{b-a} = \frac{V_3}{V_2} = L,$$

где  $a$  — вес сухого образца,  
 $b$  — вес пропитанного водою образца,  
 $V_2$  — общий объем пор в образце.

При температуре  $15^\circ P_0$  6%-ной  $H_2SO_4$  равна 12.74 мм, что соответствует  $P_1$ , равной 12.6 мм или максимальному радиусу заполненного водою цилиндрического капилляра объемом  $99.8 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup> или приблизительно 0.0001 мм, т. е. 0.1  $\mu$ .

Небольшим количеством воды, связанной не капиллярами, а адсорбированной на поверхности образца, приходится пренебречь и рассматривать полученные числа как сугубо ориентировочные.

Для объяснения явления гистерезиса имеется несколько гипотез. Рао (Rao, 1941) предполагает, что в адсорбенте существует два типа пор: V-образные поры и поры с узкими входами, похожие на бутылки. V-образные поры заполняются и освобождаются обратимо. В порах бутылочной формы в процессе адсорбции конденсация в полости будет происходить при давлении

$$P_a = P_0 e^{-2\sigma V / r_b RT},$$

где  $r_b$  — радиус широкой полости капилляра,  
 $\sigma$  и  $V$  — поверхностное натяжение и молярный объем адсорбированной жидкости.

В процессе десорбции поры опорожняются, когда давление упадет настолько, что жидкость в горлышках делается неустойчивой, т. е.

$$P_d = P_0 e^{-2\sigma V / r_a RT},$$

где  $r_a$  — радиус горлышка поры.

После соответствующих пересчетов получим следующие результаты, к которым надо относиться лишь как к первому приближению к действительности (табл. 18).

Таблица 18

Распределение пористости (в процентах) по группам при комбинированном изучении разными методами

Диаметр пор, мм	М е т о д						поры с узкими входами 0.0002 мм
	физический	микроскопический	адсорбционный		по разности		
			адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция	
Образец	—	> 0.02	< 0.0002		0.02—0.0002		
			адсорбция	десорбция	адсорбция	десорбция	
661	15.90	3	2.59	3.85	10.41	9.05	1.26
662	21.51	7	0.63	2.59	13.88	11.92	1.96
632	25.23	12	1.10	3.44	12.13	9.79	2.34
661	100	18.9	16.3	24.2	65.5	57.0	7.9
662	100	32.5	2.9	11.9	64.5	50.5	9.1
632	100	47.7	4.3	13.6	48.0	38.7	9.3

Расхождение между числами, полученными при адсорбции и десорбции образцов, указывает на то, что имеется определенное количество микропор, сообщающихся с поверхностью кубика только через посредство ультрапор. При адсорбции они остаются незаполненными вследствие закупорки ультрапор водой, а при десорбции та же «водяная пробка» не дает возможности опорожниться порам более крупного диаметра.

Внутреннюю поверхность пор в кубике можно приблизительно считать по формуле Вике:

$$S = 2.5 V / r,$$

где  $V$  — объем пор,

$r$  — их средний радиус.

Знание величины внутренней поверхности пор особенно важно при изучении химической устойчивости известняков.

Если вычислить средний радиус пор, исходя из количественного распределения пор различного размера, то для внутренней поверхности пор, по формуле Вике, получим такие данные (табл. 19).

Таблица 19  
Внутренняя поверхность пор некоторых известняков

Образец	Средняя пористость, %	Средний диаметр пор, мм	Средняя поверхность, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>
661	15.90	0.02	40
662	21.51	0.06	18
632	25.23	0.10	13

**Морозоустойчивость.** Морозоустойчивость известняков, наряду с противостоянием размоканию, является важнейшим фактором, определяющим их долговечность. К сожалению, это свойство часто определяется без понимания сущности процессов морозного разрушения, что в весьма значительной степени снижает ценность этого испытания.

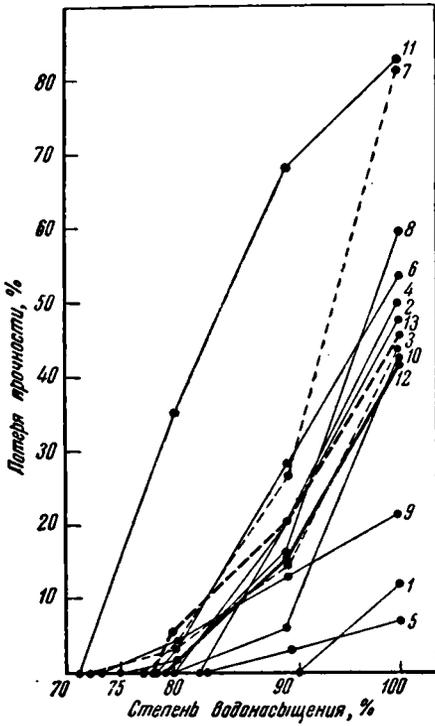
Процесс замерзания воды в капиллярах отличается крайней сложностью, и при изучении процесса необходимо строго соблюдать постоянство условий для получения сравнимых данных. Решающими здесь являются степень насыщения и скорость охлаждения образца. Под степенью насыщения следует подразумевать отношение объема пор, заполненных водой, к общему объему пор, выраженное в процентах. Эта величина по своему смыслу близка к так называемому коэффициенту насыщения, но имеет более глубокий физический смысл, характеризуя состояние породы более объективно. Понятие замкнутых пор очень часто соответствует не физической их герметичности для воды, а лишь условиям конкретного насыщения. Степень насыщения, при которой порода начинает разрушаться (обычно резко) при замораживании, можно называть критической степенью насыщения. Среднее критическое насыщение для известняков (и для большинства пород) составляет около 80%. При меньшем насыщении оставшиеся в породе пузырьки воздуха действуют как амортизаторы давления и порода не испытывает больших внутренних напряжений при замораживании.

При повышенной степени водонасыщения выше критической разрушение породы быстро возрастает соответственно возрастающему

насыщению. Это хорошо иллюстрирует семейство кривых фиг. 8, вычерченных нами на основании испытания некоторых известняков, проведенного Томасом (Thomas, 1938). Приводим также в виде примера линейную деформацию известняка Бокс-Гроунд при первом замораживании в зависимости от степени насыщения.

Степень насыщения, % . . . . .	69—74	72	80	96—100	100
Деформация при первом замораживании, $10^{-4}$ . . . . .	—0.19	—0.13	0.25	5—37	8.84

При равномерном водонасыщении ниже критического в процессе замораживания обычно наблюдается не увеличение суммарного объема образца, а некоторая его усадка.



Фиг. 8. Зависимость потери прочности известняков (по модулю упругости) при замораживании от степени водонасыщения (по Томасу, 1938).

1—11—разные типы известняков, 12—средняя кривая без № 11, 13—средняя кривая.

То, что в условиях наземной службы камня, при некоторых условиях, могут возникать местные обогащения водою выше критического (вдоль охлаждаемой стенки) даже при незначительном резерве влажности камня, показано нами в разделе о влагоемкости. На это явление не обращалось достаточно внимания.

В большинстве определений морозоустойчивости, проведенных в испытательных лабораториях при трестах, степень насыщения недостаточна и результаты испытаний получаются резко завышенными по стойкости.

В табл. 20 приведена средняя морозоустойчивость известняка «красенький» Тяжинского карьера, определенная при различной степени насыщения.

При сопоставлении морозоустойчивости мячковских известняков сходных структурных типов намечается зависимость ее от ультрапористости, с условием приведения потери прочности после 25 циклов к одной влажности. Приведенная степень потери прочности условно получена как отношение  $\frac{\% \text{ потери прочности} \times 100}{\text{степень насыщения}}$ .

Затем выявляется зависимость, которую можно проследить по данным табл. 21 и фиг. 9: с относитель-

ным увеличением ультрапористости потеря прочности от замораживания растет.

Сравнением морозоустойчивости известняков Коробчеевского и Мячковского карьеров такая зависимость не подтверждается, может быть вследствие некоторого окварцевания коробчеевских известняков, устанавливаемого химически (см. табл. 3) и наблюдаемого под микроскопом в виде кварца халцедоновой структуры, заполняющего поры.

Томас (Thomas, 1938) также отмечает особое значение ультрапористости, указывая, что после 60 циклов замораживания известняка общая пористость его увеличилась от 27 до 44.5%, т. е. в 1.55 раза. Но в то время

Зависимость морозоустойчивости от степени насыщения известняка «красненский»

Прочность волонасы- щенного из- вестняка, кг/см <sup>2</sup>	Прочность после 25 цик- лов замора- живания	Потеря прочности, %	Степень водонасыще- ния	Характер разрушения	Где испытано
180	153	15	61	Выдержал 25 циклов	МГГУ
252	148	41	98	Выкрашивания ребер и углов на 12 замора- живании и углов на 22 заморажива- нии	ИГН
—	—	—	Около 100	На 8 цикле выкроши- лось ребро и обра- зец дал глубокую трещину	ИГН

Таблица 21

Зависимость приведенной потери прочности при замораживании от относительного процента ультрапористости мячковских известняков пятнистой структуры

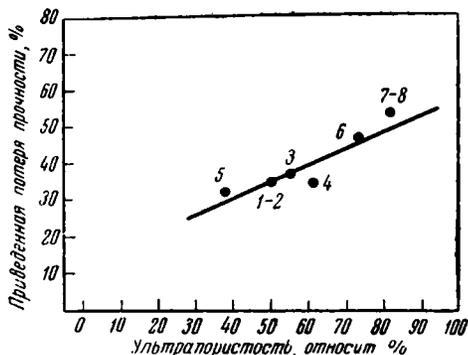
№ по пор.	П л а с т ы	Потеря прочности, %	Степень насыщения	Приведенная потеря проч- ности		Относитель- ная ультра- пористость
				%		
1	Красненский, Титово . . .	29	64.5	45	} 35	50
2	» Тяжино . . .	15	61	24.5		
3	Могильник . . . . .	27	72	37.5	} 54	55
4	Лыска, Титово . . . . .	23	65	35		
5	Мертвая плюшна . . . . .	22	66	33	} 73	38
6	Плюшна . . . . .	28	60	46.5		
7	Поясник, Титово . . . . .	4	75.5	5.3	} 54	82
8	» Тяжино . . . . .	35	34	103		

как обычная микропористость увеличилась от 13% в 2.1 раза, ультрапористость его уменьшилась от 14% в 1.55 раза, что подчеркивает особую роль ультрапористости в процессах замораживания породы.

Температура замерзания воды в капиллярах разного диаметра может значительно отличаться от нуля. Частично это может объясняться малой вероятностью образования кристаллического зародыша в малом объеме, но, как показывают исследования Федосова, Цытовича и других, часть льда в грунте переходит в воду при повышении температуры еще ниже нуля. Это может быть объяснено только равновесным понижением точки замерзания воды в капиллярах. Томас считает, что при температуре  $-6^{\circ}$  практически вся вода в известняке переводится в лед, но температура в  $-5^{\circ}$  не всегда дает полноту замерзания воды. Для полного замерзания воды необходимо выдержать образец при низкой температуре в течение нескольких часов. При повторных замораживаниях вода легче переходит в лед, чем вначале. Так, известняк с насыщением в 73% при первом охлаждении до  $-5^{\circ}$  содержал 57.6% льда, при третьем 81.9% и при

десятым 90.2%. Весьма характерно, что чем меньше степень водонасыщения, тем труднее замерзает вода в породе.

Очень важное значение для определения морозоустойчивости имеет скорость охлаждения образца. Быстрое, хотя и не очень глубокое охлаждение действует значительно сильнее медленного, хотя и более глубокого. При постепенном охлаждении известняка до  $-5^{\circ}$  в течение 23.5 час.



Фиг. 9. Приведенная потеря прочности при замораживании в зависимости от относительного количества ультрапор в мячковских известняках пятнистой структуры (к табл. 21).

максимальная линейная деформация его равнялась  $0.38 \cdot 10^{-4}$ , но при погружении параллельного образца в ванну с температурой  $-5^{\circ}$  линейная деформация его через 1 час была в 11 раз больше, т. е. составляла  $4.05 \cdot 10^{-4}$ .

Понижение модуля упругости известняка после трех медленных охлаждений выражалось в 5—10%; после одного быстрого замораживания модуль понизился до 60—82%. Из этих примеров ясно, как внимательно надо относиться к условиям замораживания образцов при испытании их на морозоустойчивость.

Из испытанных нами образцов наилучшие результаты дали известняки Коробчеевского карьера,

значительно превышающие по устойчивости известняк «красенький» Тяжинского карьера, наиболее перспективный из известняков Мячковской группы месторождений (табл. 22).

Таблица 22

Морозоустойчивость некоторых известняков Коробчеевского и Тяжинского карьеров

Образец	Пористость	Степень водонасыщения	Механическая прочность водонасыщенных образцов	Механическая прочность после 25 замораживаний	Потеря прочности %
	%		кг/см <sup>2</sup>		
632	25.23	84.6	252	148	41
662	21.51	93.7	370	365	1.3
661	15.90	87.5	498	501	0

### ИЗВЕСТНЯКИ СТАРИННЫХ ЗДАНИЙ

Изучая воздействие агрессивных факторов физического выветривания в лаборатории, интересно было сопоставить полученные результаты с данными о разрушениях, появляющихся в известняке за определенный срок службы в природных условиях. С этой целью были испытаны образцы различных частей карниза зданий, выстроенных зодчим М. Ф. Казаковым в 1776—1784 гг., т. е. простоявших более 160 лет. Полученные образцы отвалились сами в 1940—1941 гг., а частью были сняты при ремонте.

При внешнем осмотре образцов, обращает на себя внимание однообразный наклон излома деталей поддерживающей части карниза, причину которого мы видим в конструктивных недостатках постройки и механических повреждениях. Физико-механические испытания образцов, пока-

завшие достаточную еще прочность их, подтверждают этот вывод. Излом монолитов довольно ровный, серых оттенков. Замеченные выкрашивания углов носят скорее механический характер и связаны с ударами камня. Происхождение известняков, употреблявшихся на постройку, с достоверностью неизвестно. Размеры монолитов, достигающие (1.65—0.65) м × (1.20—0.50) м × (0.40—0.29) м, внешний вид и микроскопическое строение их позволяют предполагать их тождество с известняками «красенький» месторождений мячковской группы. Для известняков казаковских зданий удельный вес достигает 2.700—2.706. Средние величины объемного веса колеблются от 1.84 до 2.11, пористости — от 21.85 до 31.85. Механическая прочность сухих известняков 73—160 кг/см<sup>2</sup>; свободное водопоглощение 8.91—14.17%, принудительное 11.12—15.29%. Полный цикл 25-кратного замораживания выдерживают только единичные кубики с временным сопротивлением сжатию от 121 до 157 кг/см<sup>2</sup> (см. сводную табл. 27).

Сравнение физико-механических испытаний известняков, взятых в карьере и со здания, дает возможность судить о характере изменений, происходящих в породе во время службы в сооружении. Более сильные изменения обнаруживаются у образцов из нижних, выступающих частей карниза (обр. I, II, K<sub>3</sub> и другие в табл. 23), более слабые у образцов из укрытых верхних частей.

Общий характер изменений заключается в повышении пористости, снижении механической прочности и морозоустойчивости камня из сооружений, что лучше всего можно проследить по данным табл. 23.

Картина сильно усложняется при изучении различных частей одного камня из карниза (K<sub>5</sub>), на котором отчетливо видна неравномерность происходящих изменений.

В то время как в центральных частях камня обнаруживается повышение общей пористости (табл. V, фото 9—10) и среднего эффективного диаметра пор, наружные части камня, особенно его нижние углы, имеют более плотное строение. Последнее может быть связано с капиллярным выпотеванием растворов на солнце и с таким же передвижением растворов к поверхности камня в холодное время года. В результате последующего испарения

Таблица 23

Сопоставление свойств известняка «красенький» с известняками из карниза здания, простоявшего 160 лет

Образец	Место взятия	Механическая прочность		Пористость, %	
		кг/см <sup>2</sup>	Изменение по сравнению с обр. 632, %	Общая	Изменение по сравнению с обр. 632
632	«Красенький», Тяжино	279	—	22.61	—
II	Кронштейны	156	44	29.37	+30
K <sub>3</sub>	Поддерживающая часть карниза	162	42	26.29	+16
3	Кубики из деталей карниза	—	42	31.85	+41
I	Кронштейны	175	37	28.92	+23
K <sub>5</sub>	Поддерживающая часть карниза	183	34	26.29	+16
1	Кубики из деталей карниза	198	29	26.29	+16
2	То же	199	29	21.85	—3.5
III	Плита из-под кирпичной кладки	216	22	23.02	+2

с поверхности происходит коркообразование, впрочем неясно выраженное. Толщина уплотненной зоны достигает 5 мм. Изучение ее затрудняется еще тем, что камень в процессе службы был неоднократно покрашен известковыми красками, и последствия этих двух процессов трудно разделить.

При испытаниях на морозостойкость образцы начинают очень неравномерно разрушаться, уже с шестого-седьмого цикла, и лишь отдельные кубики выдерживают полный цикл замораживания.

Сравнение средних эффективных диаметров пор дает такую картину: обр. 632—0.116—0.154 мм в разных направлениях; внутренняя часть карниза ( $K_5$ ) — 0.127—0.169 мм; внешняя часть карниза (до 1 см с поверхности) — 0.107 мм.

Результаты стандартных физико-механических испытаний мячковских известняков и доломитов, по данным Московского геологического управления, и контрольных испытаний Лаборатории физико-механических исследований горных пород Академии Наук СССР, приведены в сводных табл. 22—25. Там же приведена, по данным Института геологических наук Академии Наук СССР, таблица испытаний известняков старинных построек М. Ф. Казакова (XVIII век).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Назначение данной работы — охарактеризовать по отдельным месторождениям карбонатные породы мячковского горизонта, не утративший своего практического значения до наших дней: известняки Мячковской группы и Коробчеевского месторождения и некоторые другие рекомендации в результате проведенного исследования для нужд высотного строительства Москвы.

Сравнение физико-механических свойств различных слоев известняков мячковской свиты позволяет считать, что известняк слоя «красенький» Мячковской группы месторождений и известняки «I и II облицовочного слоя» Коробчеевской группы обладают удовлетворительными свойствами для блочного и облицовочного камня. При правильном конструктивном использовании срок службы их в московских условиях можно считать не менее 200 лет. Практические наблюдения за поведением камня в постройках подтверждают этот вывод.

Наилучшими физико-механическими свойствами отличаются известняки Коробчеевского карьера, относящиеся к низам мячковской свиты. Полевые наблюдения подтверждают перспективность этих карьеров.

При оценке свойств известняков, сделанной в этой работе, возможно воздействие химических аггрессоров на них не принималось во внимание.

В работе показано, что даже при обычных испытаниях некоторых физико-механических свойств необходимо тщательно соблюдать условия опытов для получения сравнимых результатов. Особенно это относится к определению морозостойкости пород. При этом испытании желательнее контролировать водонасыщение образцов после каждого цикла замораживания — оттаивания. Для сокращения времени испытания не следует прибегать к особо жестким условиям его, так как получаемые при этом выводы могут не соответствовать практическим условиям службы камня.

Потерю прочности при замораживании следует оценивать по изменению модуля упругости образца, что позволит наблюдать на одном образце последовательный характер изменений, происходящий после каждого цикла замораживания.

Применение более точных характеристик для изучения камня (тщательный микроскопический анализ с учетом распределения кальцита по величине зерна, дифференциальное определение пористости и т. д.) дает возможность более уверенно говорить о связи между свойствами камня и его структурой и о характере реакции камня на то или иное воздействие.

Стандартные физико-механические испытания органогенно-обломочных и детритусовых известняков

Пласты известняков	Вес образцов			Пористость истинная, %	Приведенная механическая прочность, кг/см <sup>2</sup>	Временное сопротивление сжатию, кг/см <sup>2</sup>						Свободное водопоглощение, вес. %		Иенос на барабане Де-вала	Примечание
	удельный	объемный				воздушно-сухих образцов		водонасыщенных		после 25 замораживаний		от — до	среднее из трех определений		
		от — до	среднее из трех определений			от — до	среднее из трех определений	от — до	среднее из трех определений	от — до	среднее из трех определений				
Органогенные обломочные известняки															
«Горошек», Титово	2.76	2.58 2.65	2.61	5.40	1151	773 822	794	657 728	679	561 670	615	1.30 1.90	1.60	14.00	Выдержал 25 замораживаний
«Горох», Титово	2.73	2.25 2.31	2.29	16.00	759	301 356	319	205 260	242	151 192	177	5.40 6.30	5.90		То же
«Горох», Тяжино	2.69	2.23 2.31	2.28	15.20	673	294 301	296	246 274	260	—	—	3.90 5.10	4.40		Выдержал 20 замораживаний
Органогенно-детритусовые известняки															
«Мертвая плюшина», Тяжино	2.70	2.24 2.29	2.27	15.90	733	301 314	308	246 260	255	177 219	200	4.30 5.10	4.70		Выдержал 25 замораживаний
«Плюшина», Тяжино	2.74	2.18 2.26	2.21	19.90	703	239 253	246	192 218	209	109 192	150	3.90 4.80	4.30		
«Могильник», Тяжино	2.71	2.08 2.12	2.11	22.00	472	144 158	151	110 120	119	68? 109	87	5.70 8.80	7.50		

Стандартные физико-механические испытания известняков

Пласты, карьеры	Вес образцов			Пористость истинная, %	Приведенная механическая прочность, кг/см <sup>2</sup>	Временное сопротивление сжатию, кг/см <sup>2</sup>						Свободное водопоглощение, вес. %		Износ на барабане Де-валя	Примечание	
	удельный	объемный				воздушно-сухих образцов		водонасыщенных		после 25 замораживаний		от — до	среднее из трех определений			
		от — до	среднее из трех определений			от — до	среднее из трех определений	от — до	среднее из трех определений	от — до	среднее из трех определений					
Органогенно-шламмовые																
«Гарнаша», Верхнее Мячково	2.70	2.23 2.29	2.28	17.00	682	259 280	273	178 196	184	—	5.10 6.80	5.70	7.4	Выдержал 10—13 замораживаний		
«Гарнаша», Титово	2.69	2.13 2.17	2.15	20.00	977	260 409	342	178 253	221	109 157	4.30 5.90	5.10	—	Выдержал 25 замораживаний		
«Красенький», Титово	2.76(?)	2.07 2.12	2.08	23.90	897	260 280	269	198 246	230	123 188	6.30 7.70	7.10	—			
«Красенький», Тяжино	2.74(?)	2.17 2.20	2.18	20.00	839	246 294	260	171 192	180	123 192	5.50 5.80	5.60	—			
«Красенький», Тяжино	2.71	1.86 2.08	2.03	25.23	1140	232 365	308	229 294	252	119 192	11.80 13.07	12.39	—	Выкрашивание ребер и углов на 12-м и углов на 22-м замораживании		

«Лыска», Титово	2.71	1.91 2.0	1.94	28.00	922	198 225	212	164 188	177	109 151	137	7.80 11.70	9.40	Выдержал 25 замора- живаний
«Понсник», Титово	2.73	1.83 1.86	1.84	32.60	1244	192 205	199	128 160	139	123 151	133	10.90 13.70	11.90	То же
«Поясник», Тяжино	2.73	1.87 1.93	1.89	30.70	989	171 201	188	141 150	144	55? 137	96?	5.70 8.30	6.60	»
Органогенно- детритусовые II облицовочный, Ко- робчеево	2.70	2.07 2.14	2.12	21.51	1600	451 574	525	340 434	370	324 408	365	10.02 10.96	10.46	На 11-м за- моражива- нии слабое выкрашива- ние углов и ребер, не прогресси- рующее
III облицовочный, Ко- робчеево	2.70	2.24 2.29	2.27	15.90	1840	743 794	772	482 485	484	509 601	565	7.18 7.63	7.41	Ничтожное выкрашива- ние углов
Ш ламново- афанитовые														
«Шарша I», Верхнее Мячково	—		2.43	12	1400	600 800	700					4.40	15	
«Шарша II», Тяжино	2.76	2.26 2.32	2.28	17.00	736	294 294	294	226 268	249	164 232	191	4.50 5.50	4.90	Выдержал 25 замора- живаний

## Стандартные физико-механические испытания доломитизированных известняков и доломитов Верхне-Мячковского и Титовского карьеров

Пласты пород	Вес образцов			Пористость истинная, %	Приведенная механическая прочность кг/см <sup>2</sup>	Временное сопротивление сжатию, кг/см <sup>2</sup>						Свободное водопоглощение, вес. %		Износ на барабане Де-валл	Примечание
	удельный	объемный				воздушно-сухих образцов		водонасыщенных		после 25 замораживаний		от — до	среднее из трех определений		
		от — до	среднее из трех определений			от — до	среднее из трех определений	от — до	среднее из трех определений						
										от — до	среднее из трех определений				
Доломитизированные известняки мергелистые «зеленка» (пачка 19) Верхнее Мячково	2.71	2.42 2.44	2.43	10.00	894	465 547	492	362 431	408	319		2.50 2.80	2.60	—	Выдержал 25 замораживаний
Доломитизированные известняки мергелистые (пачка 19)	2.81	2.42 2.47	2.43	12.00	944	422 486	472	409 452	428	315 397	356	3.30 4.30	3.90	9.1	То же
Доломиты ноздреватые «свишня» (пачка 18), Верхнее Мячково	2.75	2.40 2.43	2.41	12.00	856	409 452	428	383 409	396	356 383	374	3.30 4.30	3.70	7.4	»
То же, Титово	2.77	2.39 2.45	2.42	12.00	786	370 413	397	280 297	286	273 288	283	3.90 4.50	4.20	5.7	.

Стандартные физико-механические испытания мячковских известняков («красненский») из карниза старинного здания архитектора Казакова (1776—1784 гг.)

Образцы	Вес образцов			Пористость, %	Временное сопротивление сжатию, кг/см <sup>2</sup>					Свободное водопоглощение, вес. %			Примечание
	удельный	объемный			воздушно-сухих образцов		водонасыщенных		После 25 замораживаний	свободное		принудительное	
		от — до	среднее из трех определений		от	до	от — до	среднее из трех определений		от — до	среднее из трех определений		
I — обломок нижнего камня (модульона), обрушившегося в 1940 г.	2.706	1.880 2.065	1.911	29.37	92 237	175	33 109	73	—	—	12.26	15.29	
II — обломок модульона, вынутый из карниза	2.703	1.909 2.035	1.921	28.92	104 211	156	81 215	147	—	—	11.75	14.66	
III — обрезок плиты из-под кирпичной кладки	2.704	1.982 2.175	2.081	23.02	163 265	216	117 200	166	—	—	8.91	11.22	

Образцы	Вес образцов			Пористость, %	Временное сопротивление смятию, кг/см <sup>2</sup>					Свободное водопоглощение, вес. %			Примечание
	удельный	объемный			воздушно-сухих образцов		водонасыщенных		После 25 замораживаний	свободное		принудительное	
		от — до	среднее из трех определений		от — до	среднее из трех определений	от — до	среднее из трех определений		от — до	среднее из трех определений		
K <sub>2</sub> — поддерживающая часть карниза	2.700	1.950 2.030	1.990	26.29	149 217	183	117 123	120	—	13.14 13.59	13.37		
K <sub>3</sub> — То же	2.700	1.980 2.010	1.990	27.04	160 163	162	123 185	154	—	13.90 14.45	14.17		
1 — Кубики из кронштейнов	2.713	1.910 2.110	2.000	26.29	194 206	198	—	—	157	—	—	—	Два кубика развалились на 12 и 17-м замораживаниях; третий, обнаруживший выкрашивание угла и ребер после 20-го замораживания, испытан на раздавливание
2 — То же	2.711	2.100 2.120	2.110	21.85	198 200	199	—	—	121	—	—	—	Один кубик развалился на 11-м замораживании; у другого отвалился угол на 19-м замораживании; третий с признаками трещиноватости и выкрашивания ребер после 20-го замораживания испытан на раздавливание
3 — *	2.712	1.830 1.850	1.840	31.85	147 177	162	—	—	—	—	—	—	Вынуты на 6 и 7-м замораживаниях

- Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, т. I. М., ГОИЛ, 1948.
- Быков Н. П. и Каптерев П. Н. Вечная мерзлота и строительство на ней. М., Трансжелдориздат, 1940.
- Воронин Н. Н. Памятники русской архитектуры. М., Акад. архитектуры, 1944.
- Даньшин Б. М. Геологическое строение и полезные ископаемые Москвы и ее окрестностей. М., Моск. общ. испыт. природы, 1947.
- Забелин И. Е. История г. Москвы. М., 1905.
- Залесский Б. В., Корсунский А. И. и Лапин В. В. К вопросу о долговечности некоторых разновидностей карбонатных пород Самарской Луки. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1941, вып. 58.
- Залесский Б. В., Лапин В. В. и Тер-Григорян Н. С. Влияние степени неоднородности пород на их физико-механическую характеристику. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, 1947, вып. 84.
- Иванов А. П. Средне- и верхнекаменноугольные отложения Московской губернии. Бюлл. Моск. общ. испыт. природы, отд. геол., 1926, 4 (1—2).
- Иванова Е. А. Биостратиграфия среднего и верхнего карбона Подмосковной котловины. Тр. Палеонт. инст., 1947, 12, вып. 1.
- Иванова Е. А. Основы биостратиграфии среднего и верхнего карбона Подмосковной котловины. Матер. Всесоюзн. научн.-иссл. геол. ин-та палеонт. и стратигр., сб. 5. Госгеолиздат, 1948.
- Кочетова В. И. и Плотникова Н. А. Карбонатное сырье Подольского и Мячковского горизонтов среднего карбона Московской области. М., Моск. геол. упр., 1946.
- Подмосковский каменноугольный бассейн. М.—Л., ОНТИ, 1937.
- Покровский Г. И. Исследования по физике грунтов (элементы физики дисперсных систем применительно к грунтам и почвам). М.—Л., ОНТИ, 1937.
- Рабинович М. А. и Фортунатова Н. С. Приближенное измерение абсолютной величины пор. Журн. хим. пром., 1928, 5, № 1—4.
- Розанов Ю. А. Облицовочные доломиты и известняки Коломенского района Московской области. Мин. сырье, № 6, 1936.
- Смирнов Н. Н. Петрографические исследования в Подмосковном карбоне. Центральный район. Ассоц. научн.-исслед. ин-та при физ.-мат. факульт. 1 МГУ. Тр. Инст. мин., петр. и крист., 1930, вып. 9.
- Ферсман А. Е. Из истории культуры камня в России. М.—Л., АН СССР, 1946.
- Флоренский К. П. К вопросу о путях изучения морозостойкости каменных материалов. Тр. ДорНИИ, 1950.
- Шуровский Г. История геологии Московского бассейна, ч. I. 1866.
- Рао K. S. Hysteresis in sorption. Journ. Phys. Chem., 1941, 45, № 3, 506.
- Thomas W. N. Experiments on the freeshing of certain building materials. Building Research Techn. Pap., 1938, № 17.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Е. Д. Б е л я н к и н а. Спектроскопическое исследование изверженных горных пород Кавказа и Закавказья . . . . .	1
Я. И. О л ь ш а н с к и й. Итоги экспериментальных исследований сульфидно-силикатных систем . . . . .	12
Я. И. О л ь ш а н с к и й. Растворимость сернистого железа в силикатных расплавах. Статья I. Растворимость в железистых силикатных расплавах . . .	39
Д. С. Б е л я н к и н и В. В. Л а п и н. Некоторые детали микроструктур корундовой керамики . . . . .	64
Б. В. З а л е с с к и й, В. Я. С т е п а н о в и К. П. Ф л о р е н с к и й. Опыт изучения физических свойств известняков мячковского горизонта (Мячковская группа месторождений) . . . . .	68

---

*Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Академии Наук СССР*

\*

Редактор издательства *В. С. Шейнман*  
Технический редактор *Е. В. Зеленкова*  
Корректор *А. К. Бессмертная*

\*

РИСО АН СССР № 3890. Т—03911. Издат. № 2422.  
Тип. заказ № 121. Подп. и печ. 4.V 1950 г.  
Формат бум. 70×108 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 6<sup>2</sup>/<sub>16</sub>+12 вкл.  
Уч.-изд. л. 10,3. Тираж 1500.

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

### ИСПРАВЛЕНИЯ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
47	8 сн.	0.2% S	0.2% FeS
48	23 св.	15.5% S	15.5% FeS
90	4 св.	0.002	0.02
76	Табл. 3, первая гра- фа, строки 4—7 сн.		Потери при прока- ливании

Цена 8 руб.