

Т Р У Д Ы
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

вып. 137. ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ СЕРИЯ (№ 40). 1951

М. К. Бельштерли. Определение показателя преломления методом призмы применительно к малым зернам изотропных и одноосных минералов. А. А. Леонтьева. Влияние атмосферы на вязкость железосодержащих силикатных расплавов и на линейную скорость кристаллизации твердых фаз из них. Я. И. Ольшанский. Растворимость FeS в железистых силикатных расплавах, содержащих добавки CaO, MgO, Al₂O₃.



М. К. БЕЛЬШТЕРЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ МЕТОДОМ ПРИЗМЫ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К МАЛЫМ ЗЕРНАМ ИЗОТРОПНЫХ И ОДНООСНЫХ МИНЕРАЛОВ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных оптических констант минералов является их светопреломление. Очень существенно поэтому, чтобы эта константа определялась с наибольшей точностью.

Из существующих методов определения показателей преломления весьма распространен метод иммерсии. Кроме положительных качеств, а именно: чрезвычайной простоты и возможности определять показатели преломления даже при очень малых количествах вещества, метод этот имеет и свои недостатки.

Прежде всего необходимая ориентировка зерна двупреломляющего кристалла не всегда может быть достигнута, поэтому часто определяют только приближенные значения величин светопреломления, обозначаемые N'_g и N'_p . Затем само определение показателя преломления испытуемого минерала ведется путем сравнения с показателем преломления жидкости, что влечет за собой дополнительные неточности. При определении показателей преломления высокопреломляющих минералов встречаются значительные трудности. В этих случаях применяют или высокопреломляющие растворы или же в качестве иммерсионной среды пользуются сплавами (серы и селена, пиперина и иодидов и др.), что обычно дает точность определения не свыше второго десятичного знака.

К наиболее точным методам определения показателей преломления принадлежит метод призмы (Белянкин, 1949; Dupark и Pearce, 1907; Ландсберг, 1947; Лучицкий, 1947; Соколов, 1933, и др.).

Этот метод имеет положительные особенности. Величина показателя светопреломления исследуемого вещества ни в какой мере не ограничивает возможности измерения. Показатель преломления определяется непосредственно и весьма точно. Эта методика применима как для твердых тел, так и для жидкостей. Ценна возможность определять показатель преломления высокопреломляющих жидкостей, а также жидкостей, которые сильно портят полированную поверхность полусфер и призм обычных рефрактометров.

Методом призмы может быть точно определена и другая очень важная константа, характеризующая отдельные минералы, а именно дисперсия светопреломления. Конечно, нужно помнить, что разрешающая способность призмы зависит от размеров ее основания, поэтому в маленьких

призмах она вообще будет очень слабой и тонкие особенности дисперсии светопреломления для близко расположенных спектральных линий не удастся уловить.

Несмотря, однако, на то, что указанные преимущества метода призмы по сравнению с остальными методами признаются всеми, им пользуются редко. Причина этого заключается в том, что метод призмы требует несколько больше времени, лимитируется степенью прозрачности минерала, необходимостью изготавливать призмы, а для определения N_e оптически одноосных минералов и всех показателей преломления двuosных минералов — даже ориентированные призмы.

Методом призмы пользуются недостаточно даже при определении показателей светопреломления крупных кристаллов, когда нередко можно воспользоваться естественными гранями или относительно легко приготовить из них двугранную призму; при определении же мелких кристаллов и тем более зерен к нему не прибегают совсем. Так, В. И. Лучицкий (1947) в своем руководстве по петрографии указывает: «Однако способ этот неудобен, так как для него необходимо изготавливать призмы, между тем в горных породах мы имеем дело по большей части с зернами настолько малого размера, что из них нет возможности изготовить призму».

В некоторых руководствах по кристаллооптике среди подробных описаний других методов методу призмы совсем не уделяется места.

В настоящей статье излагаются результаты наших опытов по практическому применению метода призмы для определения показателя светопреломления изотропных и одноосных минералов в малых зернах и кратко описывается техника изготовления таких призм. Приводится также краткое изложение метода призмы и измерение на гониометре преломляющего угла призмы и угла наименьшего отклонения. Что касается одноосных минералов, то в данной статье указывается только способ определения N_m , определение же второго показателя, а также всех трех показателей в двuosных минералах посвящены дополнительные исследования (Ляпунов, Островский и Пентковский, 1950).

Следует заметить, что и в таком виде метод будет иметь практическое значение, так как даст возможность определять показатель преломления некоторых изотропных и оптически одноосных минералов, обладающих высокими показателями светопреломления и часто встречающихся в мелких зернах.

Настоящая работа выполнена в Оптическом кабинете Института геологических наук Академии Наук СССР.

МЕТОД ПРИЗМЫ

Метод призмы основан на известной зависимости между величиной показателя преломления среды, из которой приготовлена призма, с определенным двугранным углом, и величиной отклонения луча, преломленного этой призмой.

На фиг. 1 представлено поперечное сечение такой призмы. Из построения видно, что луч S , проходя через призму, отклоняется от своего первоначального направления на некоторый угол B . Величина этого угла зависит от преломляющего угла призмы A , от показателя преломления N вещества призмы и от угла падения i луча на поверхность призмы.

Для данных величин существуют следующие отношения:

$$N = \frac{\sin i}{\sin r};$$

$$A = r + r';$$

$$B = (i - r) + (i' - r') = (i + i') - (r + r').$$

Когда луч внутри призмы идет параллельно ее основанию, т. е. когда $i = i'$ и $r = r'$, угол отклонения B достигает наименьшего значения. В этом случае мы имеем: $A = 2r$ и $B = 2i - 2r$ или $r = \frac{A}{2}$ и $2i = 2r + B$, откуда

$$i = \frac{A + B}{2},$$

и наконец

$$N = \frac{\sin \frac{A + B}{2}}{\sin \frac{A}{2}}.$$

Величину преломляющего угла призмы A и величину наименьшего отклонения луча B вставляем в эту формулу, которая и дает возможность определять показатели преломления вещества для различных длин волн.

Из практических соображений оказывается удобным выбирать именно такое положение, когда общее отклонение луча призмой оказывается наименьшим. Это используется для установки призмы в надлежащее положение.

В некоторых случаях удобно также ориентировать призму иначе, а именно так, чтобы луч падал перпендикулярно к одной из граней призмы, тогда $i = 0$ и $r = 0$ (фиг. 2), $A = r'$ и $B = i - A$, откуда $i' = A + B$.

Подставляя эти значения в формулу $N = \frac{\sin i'}{\sin r'}$, имеем

$$N = \frac{\sin (A + B)}{\sin A}$$

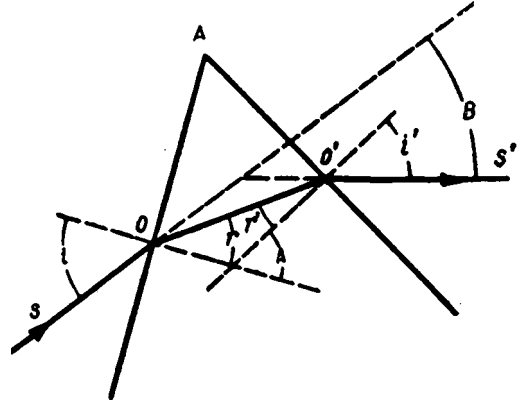
Углы A и B измеряются на однокружном гониометре.

УСТРОЙСТВО ГОНИОМЕТРА

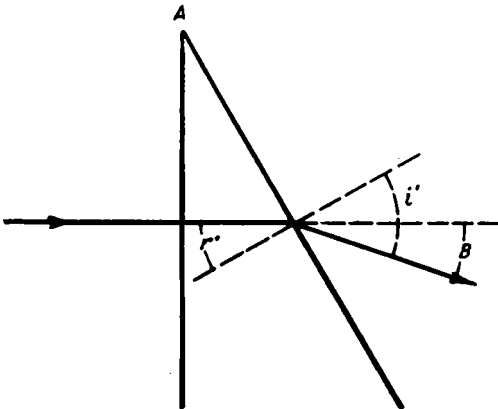
Однокружный гониометр (фиг. 3) состоит из треножного круглого штатива, на котором укреплены горизонтальный лимб 1 , вращающийся вокруг оси прибора, и две горизонтальные трубы (сигнальная 2 , или коллиматор, и зрительная 3). Оптические оси этих труб перпендикулярны к вертикальной оси вращения прибора и пересекаются с ней в одной точке.

Вращение лимба 1 отсчитывается по одному из двух нониусов с точностью обычно до $1'$ и арретирован одним из радиальных винтов (8 на фиг. 3).

С нониусами соединена зрительная труба 3 . Вращение зрительной трубы может быть арретировано винтом 6 , и тогда более точная установка зрительной трубы производится микрометрическим винтом 7 , расположенным перпендикулярно к винту 6 .

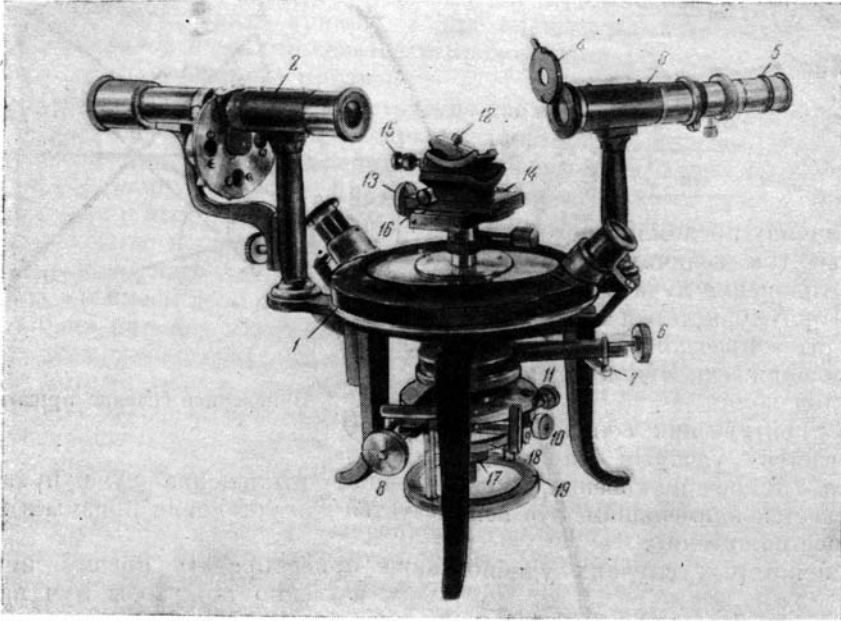


Фиг. 1. Поперечное сечение призмы



Фиг. 2. Схема преломления луча

Зрительная труба 3 состоит из окулярной части и двух объективов. Один из них неподвижный, другой представляет откидную линзу 4. При включенном положении этой линзы зрительная труба превращается в микроскоп, благодаря чему можно наблюдать изображение кристалла



Фиг. 3. Однокружный гониометр

1 — горизонтальный лимб; 2 — сигнальная труба, или коллиматор; 3 — зрительная труба; 4 — откидная линза; 5 — окуляр; 6 — винт, арретирующий зрительную трубу; 7 — микрометрический винт к винту 6; 8 — винт, арретирующий лимб; 9 — микрометрический винт к винту 8; 10 — винт, арретирующий гониометрическую головку; 11 — микрометрический винт к винту 10; 12 — кристаллоносец; 13 и 14 — винты прямых салазок; 15 и 16 — винты цилиндрических салазок; 17 и 18 — диски; 19 — штурвал

(обратное). Без откидной линзы зрительная труба установлена на бесконечность, изображения кристалла не видно, и можно наблюдать только изображение сигнала сигнальной трубы или коллиматора, отраженное от поверхности призмы или преломленное призмой.

Сигнальная труба 2 прикреплена неподвижно к штативу гониометра. На конце, обращенном к кристаллу, помещается объектив, а на противоположном конце, в главном фокусе объектива на особом револьверном приспособлении — следующие сигналы: 1) прямолинейная щель, которую можно суживать и расширять при помощи винта (максимальная ширина щели 1,5 мм); 2) щель Веббека, состоящая из двух соприкасающихся кружков, передвигаемых над круглым отверстием; 3) круглое отверстие и 4) две щели, пересекающиеся под прямым углом и наклоненные относительно вертикальной линии на 45° .

Для определения показателя преломления удобнее всего пользоваться двумя первыми щелями, особенно прямолинейной. Перед сигналом сигнальной трубы можно укреплять поляризатор при помощи винта, имеющегося на штативе.

Гониометрическая головка помещается на вертикальной оси вращения прибора. Она состоит из кристаллоносца, двух прямых или центрирующих

салазок и двух цилиндрических или юстирующих салазок. Кристаллоносец *K*, к которому пластилином или воском прикрепляется исследуемый кристалл или призма, вставляется в углубление цилиндрических салазок и закрепляется небольшим винтом.

Путем горизонтального передвижения во взаимноперпендикулярных направлениях прямых салазок винтами *13* и *14*, призма на кристаллоносце приводится на вертикальную ось вращения, т. е. центрируется.

Цилиндрические салазки также расположены перпендикулярно друг к другу. При помощи винтов *15* и *16* цилиндрических салазок кристаллоносцу, а следовательно, и кристаллу или призме придается наклон в двух направлениях, т. е. они юстируются. Центр вращения обоих цилиндрических салазок расположен в точке пересечения оптических осей зрительной и сигнальной труб с вертикальной осью гониометра.

Ось гониометрической головки входит в паз первой полой оси прибора. Головка может перемещаться в вертикальном направлении при помощи вращения диска *17*. Особым хомутиком, помещающимся под кристаллоносцем, производится закрепление вертикального перемещения при помощи ключа. Вращение гониометрической головки вокруг этой оси может быть произведено посредством диска *18* независимо от вращения лимба, если винт *10* не закреплен.

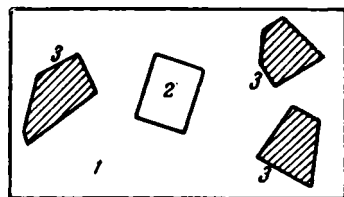
Гониометрическая головка может быть прочно соединена с лимбом закрепительным винтом *10*. После этого головка может быть повернута только вместе с лимбом при помощи штурвала *19* и угол поворота может быть определен по нониусу. Точная установка головки производится после закрепления винта *10* перпендикулярным к нему микрометрическим винтом *11*.

Устройство гониометра, его установка и проверка подробно описаны в руководствах Е. Е. Флинта (1948) и А. К. Болдырева (1930).

ТЕХНИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПРЕПАРАТОВ

Поверхность грани призмы должна представлять плоскость. Для обеспечения надлежащей неподвижности препарата в процессе шлифовки приходится искусственно увеличивать величину препарата. Способы для этого могут быть различные. Мы пользуемся следующими приемами.

На небольшую пластинку целлулоида, размером приблизительно $1 \times 0,5$ см, капаем ацетон, под действием которого целлулоид размягчается. На это место помещаем зерно нашего минерала и покрываем его такой же пластиночкой целлулоида, также предварительно размягченного ацетоном. Препарат кладем под пресс до высыхания целлулоида. Затем на стекло (лучше брать более толстое, толщиной 2—3 мм) наклеиваем канадским бальзамом, как показано на фиг. 4, приготовленный препарат и по краям—



Фиг. 4. Начальная стадия приготовления препарата для шлифовки

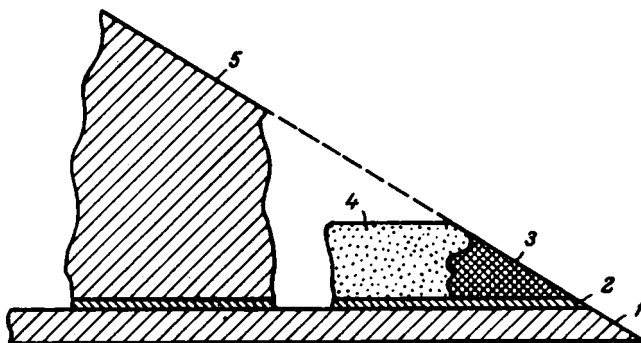
1 — предметное стекло; 2 — препарат; 3 — стеклышки

три вспомогательных кусочка стекла, толщина которых должна быть не меньше толщины препарата. В таком виде препарат шлифуем на наждачном круге. Сошлифовываем ту часть целлулоида, которая покрывает зерно, и стеклышки; затем шлифуем и само зерно с окружающим его целлулоидом.

Вследствие малого размера зерна шлифовку нужно производить с большой осторожностью, чтобы не сошлифовать зерно. Отшлифовав таким

образом одну грань призмы, полируем ее. Для соблюдения необходимого условия, чтобы грань призмы была плоскостью, следует применять безрельефную полировку. В наших опытах лучшие результаты были получены при полировке на стекле с очень малым количеством абразивного материала, а в некоторых случаях — на дереве.

Закончив полировку первой грани, снимаем целлулоид с зерном минерала с предметного стекла и наклеиваем полированную поверхность на другое предметное стекло, поближе к краю (фиг. 5). На небольшом расстоянии от препарата канадским бальзамом приклеиваем кусочек толстого стекла высотой в 1—1,5 см и шлифуем под определенным углом вторую



Фиг. 5. Конечная стадия шлифовки призмочки

1 — предметное стекло; 2 — канадский бальзам; 3 — призмочка;
4 — целлулоид; 5 — толстое стекло

грань призмы, одновременно сошлифовывая предохранительное и предметное стекла; при этом предметное стекло предохраняет край призмы от выкрашивания и завала, а толстый кусок стекла служит опорой, и затем полируем. Приблизительно определяем угол призмы прикладыванием в процессе шлифовки и полировки к ее грани угломера или прикладного гониометра.

Хорошо отполированные грани должны давать резкое и четкое (без ореола) отраженное изображение нити лампы накаливания. Отдельные царапины и даже общая некоторая тусклость граней призмы не являются помехой. Наоборот, расплывчатое (хотя бы и очень яркое) изображение нити лампы свидетельствует о неплоском характере грани. Такие полировки должны быть забракованы.

Приготовленную призму можно отделить от стекла и целлулоида. Для этого погружаем весь препарат в ацетон, в котором целлулоид и канадский бальзам растворяются. Призмочку осторожно извлекаем из раствора при помощи обыкновенной иглы, помещаем на чистое часовое стекло и снова промываем ацетоном, чтобы на ней не оставалось следов целлулоида. Последнюю промывку делаем спиртом. Все это производится под лупой с большой осторожностью, чтобы не испортить и не потерять призмы.

Можно производить измерение и не извлекая зерна минерала из целлулоидной призмы. В таких случаях лучше осторожно закрасить целлулоид, окружающий кристалл, черным лаком (экранировать).

Если мы имеем призму, представляющую агрегат мелких зерен, то показатель преломления может быть измерен только в тех случаях, когда в ребро призмы попадет хотя бы одно относительно крупное зерно минерала (0,3—0,5 мм). Эту часть ребра призмы нужно строго центрировать и юстировать, предварительно экранировав призму так, чтобы оставалось

свободным только это зерно, и на нем производить измерения. Экранировать призму можно или закрашивая ее тушью, или наклеивая на ее грани темную бумагу.

Следует еще указать на возможность измерения показателя преломления в отдельных зонах зональных кристаллов. Для этого также нужно экранировать призму и, выделив таким образом отдельную зону, производить измерение.

МОНТИРОВКА ПРИЗМЫ

Готовую призму укрепляем на кристаллоносце обычно при помощи воска или пластилина. Малые призмочки нужно предварительно приклеить к игле. Для этого от обычной швейной иглы отламываем кусок длиной 1 см, кончиком иглы набираем немного обыкновенного канцелярского клея или синдетикона. Лучше, если этот клей немного подсохнет, тогда его слегка смачиваем водой и острием иглы с клеем касаемся (под лупой)



Фиг. 6. Призма размером 1 мм, изготовленная из высокопреломляющего минерала (граната); $\times 19$



Фиг. 7. Призма размером 1 мм, изготовленная из высокопреломляющего минерала (сфалерита); $\times 19$



Фиг. 8. Призма размером 1 мм, изготовленная из высокопреломляющего минерала (шеелита); $\times 19$

неполированной части призмы. Приклеиваем призму так, чтобы ребро ее было параллельно оси иглы (при некотором навыке это достигается легко). Иглу с приклеенной к ней призмой вставляем в пластилин (удобнее, чем в воск), помещенный на кристаллоносце (фиг. 6—8). Часто легче даже предварительно поместить иглу в пластилин на кристаллоносце, а затем наклеивать призму на иглу. Пинцетом придаем игле в пластилине такой наклон, чтобы ребро было по возможности параллельно оси кристаллоносца, что значительно облегчает юстировку.

Вместо применяемого в данной работе при изготовлении призмочек целлулоида можно пользоваться любой из прозрачных пластических масс.

ИЗМЕРЕНИЕ ПРЕЛОМЛЯЮЩЕГО УГЛА ПРИЗМЫ А

Призма укрепляется на кристаллоносце так, чтобы ребро ее было приблизительно вертикально. При закреплении кристаллоносца нужно следить, чтобы одна из граней призмы была перпендикулярна к одному из винтов цилиндрических салазок. При таких условиях легче производить юстировку призмы.

Центрировка призмы. Освещая призму боковым светом и наблюдая ее через зрительную трубу при включенной откидной линзе, приводим ребро призмы при помощи плоских салазок к кресту нитей. Для этого поворачиваем гониометрическую головку таким образом, чтобы один из винтов плоских салазок был перпендикулярен к зрительной трубе, и, действуя этим винтом, приводим ребро на вертикальную нить. Поворачиваем головку на 90° и прodelываем то же самое, действуя вторым винтом плоских салазок. Затем устанавливаем призму на нужной высоте, наблюдая в зрительную трубу за тем, чтобы призма приходилась на уровне горизонтальной нити окулярного креста.

Юстировка призмы. Продолжая освещать призму боковым светом, выполняем сначала более грубую юстировку. Для этого, вращая головку диском 18, последовательно ставим обе грани в положение, параллельное оптической оси зрительной трубы, и, действуя винтами цилиндрических салазок, ставим грани призмы параллельно вертикальной нити окулярного креста. Исправлять наклон той грани, которая была установлена перпендикулярно к одному из винтов цилиндрических салазок, надо именно этим винтом, пользуясь другим винтом исключительно для установки другой грани призмы. Операцию последовательно повторяем до тех пор, пока обе грани, а следовательно и ребро призмы, не будут установлены вертикально. Обычно ребро при этом несколько отходит в сторону от вертикальной нити; это исправляется при помощи винтов плоских салазок.

Точная юстировка выполняется следующим образом. Зрительная труба устанавливается под углом около 90° к сигнальной трубе и закрепляется в этом положении винтом 6. Включается осветитель сигнальной трубы. Наблюдая в зрительную трубу при включенной откидной линзе, вращаем гониометрическую головку за диск 18 до тех пор, пока не получим наиболее сильного отблеска от грани. Выключаем откидную линзу. Если предварительная юстировка была произведена удовлетворительно, то после выключения откидной линзы в поле зрения зрительной трубы появляется изображение сигнала, отраженного от грани. Степень совершенства полировки грани определяет качество сигнала. Обычно изображение сигнала лежит либо ниже, либо выше горизонтальной нити окулярного креста. Точная юстировка состоит в том, чтобы осторожной работой винтов цилиндрических салазок добиться строгого совпадения середины изображения сигналов, отраженных от обеих граней, с горизонтальной нитью окулярного креста. При этом необходимо строго придерживаться последовательности применения винтов цилиндрических салазок, указанной выше для более грубой установки.

Точная юстировка считается законченной, когда при вращении гониометрической головки отраженные изображения сигналов от обеих граней проходят через поле зрения зрительной трубы точно по горизонтальной нити окулярного креста, оставаясь симметричными по отношению к ней. Очевидно, что ребро измеряемого угла в таком случае строго параллельно вертикальной оси вращения и соответственно перпендикулярно к плоскости, проходящей через оптические оси обеих труб.

Измерение угла А. Наиболее распространенный способ измерения преломляющего угла призмы состоит в следующем. Зрительную и сигнальную трубы располагают приблизительно перпендикулярно друг к другу и закрепляют в таком положении. Головку гониометра вращают при помощи штурвала до того момента, когда сигнал, отраженный от одной из граней призмы, совмещается с вертикальной нитью зрительной трубы. Закрепляют винт 8 и микрометренным винтом 9 производят более точную наводку (вертикальная нить должна делить сигнал пополам). По любому из нониусов берут отсчет. Освободив винт 8, поворачивают штурвалом

гонометрическую головку до появления сигнала, отраженного от второй грани призмы, также совмещают ее с вертикальной нитью коллиматора и берут отсчет по тому же нониусу. Разница между двумя показаниями нониуса является углом между перпендикулярами к двум граням призмы, т. е. дополнением к измеряемому преломляющему углу призмы A .

Для большей точности лучше брать отсчеты по обоим нониусам и затем выводить среднее арифметическое из этих отсчетов.

ИЗМЕРЕНИЕ УГЛА НАИМЕНЬШЕГО ОТКЛОНЕНИЯ B

Направляем сигнальную трубу к источнику монохроматического света, например к натровой лампе. Оставляя закрепленными винты 6 и 8 , освобождаем винт 10 и, не нарушая юстировки призмы, поворачиваем гониометрическую головку. При этом призме придается такое положение, чтобы вертикальная плоскость симметрии призмы была приблизительно перпендикулярна к оптической оси сигнальной трубы. Таких положений может быть два: ребро призмы находится вправо от наблюдателя и влево от него. Чтобы получить более точные данные, следует использовать оба эти положения.

Рассмотрим первое положение — ребро справа. Быстрее и легче улавливать преломленный сигнал сначала невооруженным глазом, приближая его как можно ближе к освещенному ребру призмы. Смотря сквозь это ребро, находим вправо от сигнальной трубы преломленное изображение сигнала. Вращая головку гониометра в обе стороны на небольшие углы, замечаем, что преломленный сигнал не остается неподвижным, а перемещается вправо и влево.

Медленно вращаем головку гониометра и, следовательно, поворачиваем призму так, чтобы преломленный сигнал приближался к сигнальной трубке. Наконец, изображение сигнала остановится и затем при дальнейшем вращении призмы будет перемещаться в обратном направлении. Место остановки и будет соответствовать наименьшему отклонению луча.

Закрепляем головку гониометра в положении наименьшего отклонения сигнала, открепляем винт 6 , направляем зрительную трубу на изображение преломленного сигнала и совмещаем его с вертикальной нитью трубы. Открепляем головку гониометра, освобождая винт 10 , и, медленно вращая ее в обе стороны, наблюдаем в зрительную трубу за движением сигнала. В нашем случае мы должны наблюдать наименьшее отклонение вправо; следовательно, в поле зрения зрительной трубы мы фиксируем крайнее правое положение сигнала. Закрепляем винты 6 и 10 и микрометренным винтом 7 уточняем совмещение вертикальной нити зрительной трубы с сигналом. Берем отсчет по нониусу.

Чтобы измерить угол наименьшего отклонения луча, теперь следует, открепив винт 6 , установить зрительную трубу на продолжение сигнальной трубы, т. е. в положение «противостояния». Рекомендуется при этом несколько ослабить свет монохроматора. Закрепив винт 6 , уточняем при помощи микрометренного винта 7 совмещение вертикальной нити зрительной трубы с сигналом сигнальной трубы. Берем второй отсчет. Разность двух отсчетов определяет величину угла B .

Для более точного определения следует повторить все измерения, повернув призму в положение — ребром влево от сигнальной трубы, и из двух этих отсчетов взять среднее арифметическое. (В табл. 2 при совпадении обоих отсчетов приводится одно число, а при расхождении результатов — оба, чтобы нагляднее была видна ошибка.)

РАЦИОНАЛЬНАЯ ВЕЛИЧИНА ПРЕЛОМЛЯЮЩЕГО УГЛА A ПРИЗМЫ

С приближением угла A к своему максимальному значению величина угла B также будет стремиться к максимуму, а следовательно, максимального значения достигнут и углы $\frac{A+B}{2}$ и $\frac{A}{2}$, не превышая, однако, 90° . Как известно, чем ближе величина угла к 90° , тем ближе синус угла к единице и тем менее будут сказываться ошибки, полученные при определении углов для вычисления величины показателя светопреломления. Эти вычисления дают тем более точный результат, чем меньше отличаются значения угла A от его возможной максимальной величины.

При изготовлении призм следует помнить условие, при котором луч может пройти через призму, т. е. при котором он не претерпевает полного внутреннего отражения: это возможно тогда, когда преломляющий угол призмы больше удвоенной величины предельного угла преломления (синус предельного угла равен $\frac{1}{N}$). Принимая A равным или меньшим двум предельным углам, получим синус $\frac{A}{2} \leq \frac{1}{N}$. Так, при $N = 2$, преломляющий угол призмы не должен превышать 60° .

Для случая нормального падения луча на грань, синус $\frac{A}{2} \leq \frac{1}{N}$, и в предыдущем примере преломляющий угол призмы не должен превышать 30° .

Это часто мешает использованию природных граней минералов, так как в большинстве случаев они пересекаются под углом, превышающим указанные выше условия.

ВЫЧИСЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Получив таким образом величины A и B , подставляем их в формулу

$$N = \frac{\sin \frac{A+B}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$$

и вычисляем величину показателя светопреломления.

Точность измерения угла наименьшего отклонения изменяется в зависимости от величины преломляющего угла призмы. Н. Колачковская (Kołaczkowska, 1925) приводит ряд измерений, произведенных ею на призмах из плавикового шпата с различными преломляющими углами. При определении показателя светопреломления ошибка при большом преломляющем угле призмы будет незначительна даже в случае малопроектируемых минералов.

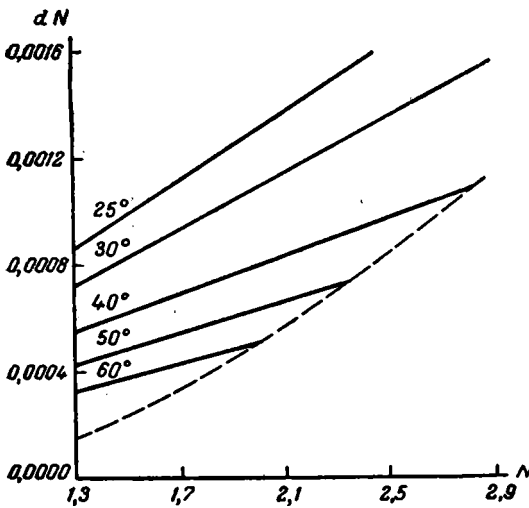
Для того чтобы наиболее точно определить показатель преломления методом призмы, нужно иметь призмы с преломляющим углом, наиболее близким к его максимально возможной величине.

На это же указывает Хей (Heу, 1934), подчеркивая, что ошибки в определении показателя преломления являются результатом ошибок при определении преломляющего угла призмы. С уменьшением угла призмы ошибки быстро растут, несколько увеличиваясь также у веществ с большим показателем преломления, в то время как ошибки, получающиеся при определении наименьшего угла отклонения, уменьшаются с увеличением показателя преломления. Хей приводит таблицу, иллюстрирующую эту закономерность (табл. 1).

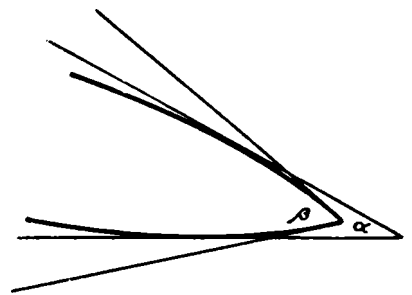
Результативная ошибка в определении показателя преломления

Преломляющий угол призмы A°	Показатель преломления N	Изменение показателя преломления		
		при ошибке для преломляюще: о угла A призмы, равной $\frac{1}{3}'$	при ошибке для угла наименьшего отклонения B , равной $1'$	при одновременных ошибках: для A , равной $\frac{1}{3}'$ и для B , равной $1'$
60	1,4	0,00007	0,00021	0,0003
	1,5	0,00009	0,00019	0,0003
	1,75	0,00015	0,00015	0,0003
30	1,5	0,00035	0,00038	0,0007
20	1,5	0,00079	0,00076	0,0015

Ферберн и Шепард (Fairbairn a. Sheppard, 1945) приводят диаграмму (фиг. 9), которая иллюстрирует ошибки d в определении показателя преломления при различных значениях N . Вычисления сделаны для углов призмы в 25, 30, 40, 50 и 60°. Диаграмма основана на неточности измерения в $\pm 1'$ преломляющего угла призмы и наименьшего отклонения.



Фиг. 9. Диаграмма, иллюстрирующая ошибки в определении показателя преломления, при различных значениях N



Фиг. 10. Углы преломления призмы

Фигура дает суммарную максимальную предполагаемую ошибку. Для данного показателя наибольшая точность достигается при употреблении призмы с большим углом. Пунктирной кривой указан предел величины угла призмы для данного показателя. Например, для $N = 2$ предельным углом призмы будет 60°. Практически предельный угол меньше, так как количество прошедшего света при скользящем падении значительно понижается по сравнению с отраженной частью.

Искривление граней призмы особенно сказывается при измерении малопрозрачных минералов. При неровных гранях призмы за величину преломляющего угла принимается величина, соответствующая среднему положению всей более или менее искривленной поверхности грани призмы, что соответствует, например, углу α на фиг. 10. У малопрозрачных минералов преломляющий угол может быть измерен только близ самой вершины угла (благодаря малой толщине минерала в данном месте), где величина угла может быть больше α и равна новой величине β . В таком случае величина показателя преломления получается больше действительной.

В. Фойгт (Voigt, 1881), подробно исследовавший влияние кривизны поверхности призмы на точность определения показателя светопреломления, отмечает, что поверхность призмы часто получается выпуклой и эта выпуклость обычно ближе к ребру призмы и менее заметна дальше от ребра. На больших призмах кривизна поверхности обычно меньше, чем на малых.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Чтобы установить опытным путем практическую степень точности определения на малых призмах, изготовлялись призмы из серии минералов. При этом из одного и того же образца минерала делались призмы разных размеров: одна большая, обычного размера с ребром длиной от 5 мм и более, и несколько малых призм. Для этого минерал измельчался и просеивался через сито, в результате чего выделялись фракции размером 1—1,5, 0,5, 0,3 и 0,2 мм, из которых и выбирались зерна для изготовления призмочек описанным выше способом. Все призмы для исследования изготовлены в шлифовальной лаборатории Института геологических наук Академии Наук СССР К. И. Фроловой.

Одновременно с призмами приготавливались шлифы из тех же образцов. Это давало возможность установить степень однородности минерала.

Как указывалось, при определении показателей преломления обычно встречаются большие затруднения в тех случаях, когда в качестве иммерсионной среды приходится применять высокопреломляющие жидкости и сплавы. В нашей работе поэтому главное внимание было обращено на высокопреломляющие минералы.

При исследовании применимости метода призмы к малым зернам ограничили изотропными и оптически одноосными минералами, причем у последних определялась только величина N_m .

Для получения максимальной возможной точности брались призмы с ровными плоскими гранями, дающие четкие сигналы. Чтобы выявить величину возможных ошибок, измерялись также и не вполне качественные призмы. Изготавливались призмы с различными углами, но по возможности максимальными. Приблизительная величина угла определялась во время шлифовки угломером. При определении угла наименьшего отклонения отсчеты брались как с правой, так и с левой стороны. Ширина раскрытия щели сигнала была взята равной $2'$.

ОПИСАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Показатели преломления измерялись на призмах из сфалерита, касситерита, циркона, шеелита, а также из минералов с низким показателем преломления — из нефелина и кварца. Кварц был взят как образец хорошо исследованного минерала с точно определенными показателями светопреломления.

Угол наименьшего отклонения во всех случаях измерялся в натриевом свете. Величины показателей преломления приведены в сводной табл. 2.

С ф а л е р и т. 1-й о п ы т. Большая призма, длина ребра 15 мм. Измерение преломляющего угла призмы. Свет обыкновенный. Отраженный сигнал одной грани обычной ширины, т. е. 2', другой широкий, равный 4', но достаточно четкий, вполне пригодный для измерений. Преломляющий угол призмы $A = 38^{\circ}42'$.

Отсчеты для измерения угла наименьшего отклонения производились как с правой, так и с левой стороны. Оба сигнала были очень четкие. Показания правого и левого отсчетов одинаковые; угол наименьшего отклонения $B = 65^{\circ}09'$. Показатель преломления $N = 2,3758$.

2-й о п ы т. Малая призма, с ребром в 1 мм. Оба отраженных сигнала четкие, обычной ширины. Преломляющий угол призмы $A = 36^{\circ}43'$. Сигнал преломленного луча четкий. По правому отсчету угол наименьшего отклонения $B = 60^{\circ}12'$, по левому отсчету $B = 60^{\circ}11'$. Показатель преломления для правого отсчета $N = 2,3764$, отличается от показателя преломления большой призмы на шесть единиц четвертого знака в сторону увеличения. Для левого отсчета показатель преломления $N = 2,3761$ отличается также в сторону увеличения, но только на три единицы четвертого знака.

3-й о п ы т. Малая призма, размером 0,5 мм. Правый отраженный сигнал равен 3' и несколько бледнее левого, но границы его четкие. Преломляющий угол призмы $A = 42^{\circ}30'$. Угол наименьшего отклонения по отсчетам с правой и с левой сторон одинаковый и равен $B = 76^{\circ}21'$. Отличается в сторону уменьшения показателя на три единицы четвертого знака. Показатель преломления $N = 2,3755$.

4-й о п ы т. Малая призма, размером 0,3 мм. Отраженные сигналы обычной ширины, равны 2', вполне четкие. Преломляющий угол призмы $A = 47^{\circ}12'$. Отсчеты при измерении угла наименьшего отклонения с правой и левой сторон одинаковые. Сигналы очень хорошие. Угол наименьшего отклонения $B = 96^{\circ}48'30''$. Показатель преломления $N = 2,3756$, отличается от показателя преломления большой призмы на две единицы четвертого знака в сторону уменьшения.

К а с с и т е р и т. 1-й о п ы т. Большая призма, длина ребра 15 мм. Отраженный сигнал для измерения преломляющего угла призмы от одной из граней шире обычного — равен 4', резкий, хотя по краям наблюдается вуаль; для измерений вполне пригоден. Второй сигнал несколько менее резкий, обычной ширины. Преломляющий угол призмы $A = 26^{\circ}41'30''$. Преломленные сигналы четкие, обычной ширины. По отсчетам с правой и левой сторон угол наименьшего отклонения $B = 28^{\circ}24'30''$. Показатель преломления $Nm = 2,0037$.

2-й о п ы т. Малая призма, размером 1 мм. Отраженные сигналы достаточно четкие. Преломляющий угол призмы $A = 42^{\circ}42'30''$. Один из преломленных сигналов (правый) обычной ширины и четкий, другой более широкий ($4'30''$), несколько менее яркий, но четкий. По отсчетам справа угол наименьшего отклонения $B = 51^{\circ}0'$. Показатель преломления $N = 2,0037$, точно совпадает с показателем преломления большой призмы. По отсчетам слева угол наименьшего отклонения $B = 50^{\circ}57'30''$. Показатель преломления $Nm = 2,0031$, на шесть единиц четвертого знака меньше показателя большой призмы.

3-й о п ы т. Малая призма, размером 0,5 мм. Грани ровные, сигналы, отраженные от граней, четкие. Преломляющий угол призмы $A = 33^{\circ}2'30''$. Оба преломленных сигнала очень четкие. Отсчеты справа и слева одинаковые. Угол наименьшего отклонения $B = 36^{\circ}24'$. Показатель преломления $Nm = 2,0030$.

4-й о п ы т. Малая призма, того же размера 0,5 мм. При проверке качества грани призмы на нить лампы накаливания получался

расплывчатый сигнал, что указывало на завалы поверхности грани призмы. Это подтвердилось на гониометре и резко сказалось на величине ошибки показателя преломления. Преломляющий угол призмы $A = 37^{\circ}35'$.

По правому отсчету угол наименьшего отклонения $B = 41^{\circ}48'45''$. Показатель преломления $Nm = 2,0697$. По левому отсчету $B = 41^{\circ}43'$ и $Nm = 2,0658$. Обе величины показателя преломления резко отличаются от показателя преломления большой призмы.

Ц и р к о н. 1-й о п ы т. Большая призма, длина ребра 6 мм. Оба отраженные сигнала очень четкие, обычной ширины. Преломляющий угол призмы $A = 45^{\circ}9'30''$. Преломленные сигналы как с правой, так и с левой стороны очень четкие. По правому отсчету угол наименьшего отклонения $B = 50^{\circ}17'30''$; показатель преломления $Nm = 1,9271$. По левому отсчету $B = 50^{\circ}16'30''$; показатель преломления $Nm = 1,9268$.

2-й о п ы т. Малая призма, размером 1,5 мм. Оба сигнала очень четкие. Преломляющий угол призмы $A = 34^{\circ}17'$. Оба преломленных сигнала четкие. Отсчеты как справа, так и слева одинаковые. Угол наименьшего отклонения $B = 34^{\circ}55'$. Показатель преломления $Nm = 1,9266$, отличается от показателя преломления большой призмы на две-три единицы четвертого знака.

3-й о п ы т. Малая призма, размером 1 мм. Сигналы правой и левой граней хорошие, четкие. Преломляющий угол призмы $A = 35^{\circ}7'$. Преломленный сигнал с правой стороны несколько менее четкий. По правому отсчету угол наименьшего отклонения $B = 35^{\circ}59'30''$; показатель преломления $Nm = 1,9275$, на четыре единицы больше показателя преломления большой призмы. По отсчету слева угол наименьшего отклонения $B = 35^{\circ}38'$; показатель преломления $N = 1,9269$.

4-й о п ы т. Малая призма, размером 0,5 мм. Отраженные сигналы хорошие. Преломляющий угол призмы $A = 47^{\circ}20'$. Оба преломленных сигнала четкие. По отсчетам с правой и с левой сторон угол наименьшего отклонения $B = 53^{\circ}20'$. Показатель преломления $Nm = 1,9270$, т. е. на одну единицу четвертого знака меньше правого замера большой призмы и на две единицы четвертого знака больше левого замера.

5-й о п ы т. Малая призма, размером 0,5 мм. Отраженные сигналы достаточно четкие. Преломляющий угол призмы $A = 48^{\circ}34'$. Угол наименьшего отклонения был измерен только с правой стороны (отклеилась и потерялась призмочка); $B = 56^{\circ}20'$. Показатель преломления $Nm = 1,9278$.

6-й о п ы т. Призма, размером 1,5 мм. При изготовлении ее образовался осколочек циркона и, таким образом, шлифовались и полировались две призмы в совершенно одинаковых условиях. Размер меньшей призмы 0,3 мм. Преломляющий угол $A = 35^{\circ}7'$. Сигналы, как отраженные, так и преломленные, четкие. Показатели преломления меньшей призмы несколько отличаются от показателей призмы размером 1,5 мм. По правому отсчету показатель преломления $Nm = 1,9273$ и по левому отсчету $Nm = 1,9268$.

Все призмы из циркона хорошо полировались и почти не давали брака.

Ш е е л и т. 1-й о п ы т. Большая призма, размером 6 мм. Отраженный сигнал одной из граней призмы имеет очень незначительный ореол. Для измерения сигнал пригоден. Преломляющий угол призмы $A = 44^{\circ}12'$. Сигналы преломленных лучей очень резкие и четкие. Отсчеты справа и слева отличаются друг от друга на $30''$. По правому отсчету угол наименьшего отклонения $B = 48^{\circ}20'30''$. Показатель преломления $Nm = 1,9207$. По отсчетам с левой стороны угол наименьшего отклонения $B = 48^{\circ}21'$ и показатель преломления $Nm = 1,9208$.

2-й о п ы т. На призмах из шеелита размером 1 мм хорошо демонстрируется точность определения показателей преломления в зависимости от качества изготовления призмы. Были изготовлены три таких призмы, две первые полировались на стекле, третья — на дереве. При проверке их

нить лампы накаливания у первой имела резкое изображение, у второй — с незначительным ореолом, у третьей — расплывчатое. Все три призмы — одинакового размера, были замерены на гониометре и дали следующие результаты.

1-я призма, размером 1 мм. Оба отраженных сигнала резкие, четкие. Преломляющий угол призмы $A = 36^{\circ}11'30''$. Преломленные сигналы тоже четкие. По правому отсчету угол наименьшего отклонения $B = 37^{\circ}5'$; показатель преломления $Nm = 1,9212$. По левому отсчету $B = 37^{\circ}5'30''$; показатель преломления $Nm = 1,9210$.

2-я призма, размером 1 мм. Оба отраженных сигнала четкие, но превышают обычную ширину, достигая 6'. По средней линии отраженного сигнала преломляющий угол призмы равен $A = 33^{\circ}48'$. Преломленные сигналы расплываются. По правому отсчету средней линии угол наименьшего отклонения $B = 33^{\circ}57'$; показатель преломления $Nm = 1,9223$. По левому отсчету $B = 34^{\circ}10'$ и $Nm = 1,9227$. Разница показателя преломления по сравнению с большой призмой равна от 0,0014 до 0,0019 в сторону увеличения.

3-я призма, размером 1 мм. Грани искривлены (фиг. 8). Отраженные сигналы нечеткие, расплывчатые. Преломляющий угол призмы по средней линии сигналов $A = 42^{\circ}25'30''$. Сигналы преломленного луча нечеткие. Замеры брались по средней линии, точность которой установить трудно, тем не менее цифры по правому и левому отсчетам получились очень близкие, но резко отличные от показателя преломления большей призмы.

Угол наименьшего отклонения по правому отсчету $B = 48^{\circ}20'30''$, показатель преломления $Nm = 1,9673$. По левому отсчету $B = 48^{\circ}21'$ и $Nm = 1,9675$. Разница по сравнению с показателем преломления большой призмы сказалась даже на втором знаке после запятой. Сигналы с ореолами указывают на плохое качество призмы. Такие призмы нужно браковать, не затрачивая время на их измерение.

3-й опыт. Призма, размером 0,5 мм. Отраженные сигналы от обеих граней хорошие, четкие. Преломляющий угол призмы $A = 45^{\circ}14'$. Преломленные сигналы тоже оба четкие. Угол наименьшего отклонения как по правому, так и по левому отсчету $B = 49^{\circ}59'$. Показатель преломления $Nm = 1,9205$, очень незначительно отличается от показателя преломления большой призмы в сторону уменьшения. Все призмы размера меньше 0,5 мм получались с плохими сигналами.

Г р а н а т. Первые опыты с гранатом не дали хороших результатов. Несмотря на то, что сигналы получались хорошие, четкие, величины показателей преломления сильно колебались. При рассмотрении шлифа под микроскопом гранат оказался зональным; повидимому, призмы были из разных зон.

1-й опыт. Большая призма незонального граната, размером 7 мм. Преломляющий угол призмы $A = 43^{\circ}52'$. Все сигналы, как отраженные, так и преломленные, четкие. Угол наименьшего отклонения по отсчетам справа $B = 39^{\circ}38'$ и по отсчетам слева $B = 39^{\circ}37'30''$. Показатель преломления по первым отсчетам $N = 1,7827$ и по вторым $N = 1,7825$.

2-й опыт. Малая призма, размером 1 мм. Все сигналы очень хорошие, четкие. Преломляющий угол призмы $A = 45^{\circ}25'$.

Угол наименьшего отклонения по правому отсчету $B = 41^{\circ}33'$; показатель преломления $N = 1,7828$. По левому отсчету $B = 41^{\circ}32'$ и $N = 1,7823$. Оба показателя преломления очень близки к показателю преломления большой призмы, но первый отличается в сторону увеличения, в то время как второй — в сторону уменьшения.

3-й опыт. Малая призма, размером 0,5 мм. Отраженные сигналы обычной ширины, четкие. Преломляющий угол призмы $A = 53^{\circ}52'30''$.

Преломленные сигналы также четкие. Отсчеты справа и слева дали одинаковые результаты. Угол наименьшего отклонения $B = 53^{\circ}51'$. Показатель преломления $N = 1,7828$.

4-й о п ы т. Малая призма, размером 0,2 мм. Грани призмы очень ровные и отраженные сигналы очень четкие. Преломляющий угол призмы $A = 50^{\circ}31'30''$. Преломленные сигналы также обычной ширины и четкие. По отсчетам с правой стороны угол наименьшего отклонения $B = 48^{\circ}30'30''$; показатель преломления $N = 1,7823$. По отсчетам слева угол наименьшего отклонения $B = 48^{\circ}32'$; показатель преломления $N = 1,7826$. Обе полу-

Таблица 2

Показатели преломления *

Минерал	Размер ребра призмы, мм			
	5 и более	1—1,5	0,5	0,3
Сфалерит	2,3758	2,3764 2,3761	2,3755	2,3756
Касситерит (<i>Nm</i>)	2,0037	2,0037 2,0031	2,0030	—
Циркон (<i>Nm</i>)	1,9271 1,9268 —	1,9266 1,9275 1,9269	1,9270 1,9278	— 1,9273 1,9268
Шеелит (<i>Nm</i>)	1,9207 1,9208 —	1,9223 1,9227 1,9212 1,9210	1,9205 —	— —
Гранат	1,7827 1,7825	1,7828 1,7823	1,7828	1,7823** 1,7826
Кварц (<i>Nm</i>)	1,5443 1,5445	1,5444 1,5442	1,5442 1,5444	1,5442
Нефелин (<i>Nm</i>)	1,5394 1,5387	1,5377	1,5396 1,5400	

* При совпадении величин правого и левого отсчетов приводится общий результат, в случае расхождения — верхняя величина для правого отсчета, нижняя — левого.

** Размер ребра призмы 0,2 мм.

ченные величины мало отличаются от показателя преломления большой призмы.

К в а р ц. У всех призм кварца, как большой, так и малых, очень хорошие четкие сигналы, поэтому и величины показателей светопреломления близки друг другу.

1-й о п ы т. Большая призма, размером 10 мм. Преломляющий угол призмы $A = 44^{\circ} 14'$. Угол наименьшего отклонения по правому отсчету

$B = 26^{\circ}52'$; показатель преломления $Nm = 1,5443$. По левому отсчету: $B = 26^{\circ}53'$ и $Nm = 1,5445$.

2-й опыт. Малая призма, размером 1 мм. Преломляющий угол призмы $A = 40^{\circ}37'$. Угол наименьшего отклонения для правого отсчета $B = 24^{\circ}12'30''$. Показатель преломления $Nm = 1,5444$. Для левого $B = 24^{\circ}12'$ и $Nm = 1,5442$.

3-й опыт. Малая призма, размером 0,5 мм. Преломляющий угол $A = 35^{\circ}2'$. Угол наименьшего отклонения для правого отсчета $B = 20^{\circ}21'30''$ и показатель преломления $Nm = 1,5442$. Для левого отсчета $B = 20^{\circ}22'$ и $Nm = 1,5444$. Величины показателей преломления двух последних призм в точности совпали.

4-й опыт. Малая призма, размером 0,3 мм. Качество призмы очень хорошее. Сигналы весьма четкие. Преломляющий угол призмы $A = 36^{\circ}34'$. Угол наименьшего отклонения по правому и левому отсчетам одинаковый; $B = 21^{\circ}23'$. Показатель преломления $Nm = 1,5442$.

Нефелин. Плохо поддавался полировке. Отраженные сигналы от всех призм несколько расплывчаты и не совсем ясные. Для вычисления показателя преломления взяты средние величины углов из нескольких отсчетов.

1-й опыт. Большая призма, размером 14 мм. Преломляющий угол призмы $A = 41^{\circ}43'30''$. По правому отсчету угол наименьшего отклонения $B = 24^{\circ}44'$, показатель преломления $Nm = 1,5394$. По левому отсчету $B = 24^{\circ}46'$, $Nm = 1,5387$.

2-й опыт. Малая призма, размером 1 мм. Преломляющий угол призмы $A = 37^{\circ}15'$. Преломленные сигналы тусклые и расплывчатые. Средняя величина угла наименьшего отклонения $B = 21^{\circ}33'$. Показатель преломления $Nm = 1,5377$, резко отличается от показателя преломления большой призмы.

3-й опыт. Малая призма, размером 0,5 мм. Отраженные сигналы неяркие, но довольно четкие. Преломляющий угол призмы $A = 41^{\circ}40'$. По правому отсчету угол наименьшего отклонения $B = 24^{\circ}44'$; показатель преломления $Nm = 1,5396$. По левому отсчету $B = 24^{\circ}45'$, $Nm = 1,5400$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Метод призмы применим для определения показателя преломления в малых зернах минералов. Область применения метода в описанном виде ограничивается определением показателя преломления изотропных и Nm одноосных минералов. Следует, впрочем, иметь в виду, что ряд высокопреломляющих минералов относится именно к этой группе.

Практический предел размера ребра призмы 1 и 0,5 мм, хотя в отдельных случаях изготавливались и измерялись призмы значительно меньших размеров — 0,3 и 0,2 мм.

Зависимость между размером призмы и отклонением величины показателя преломления (в сторону уменьшения или увеличения) не установлена.

Точность измерений показателя преломления зависит от качества изготовления призмы.

Следует отметить, что на шлифовку, полировку и монтировку малых призм требуется несколько больше времени, чем на обработку и монтировку больших призм. Сами же измерения малых призм требуют тех же навыков, что и измерения больших призм и, следовательно, такого же количества времени (около полчаса на одну призму).

ЛИТЕРАТУРА

- Белянкин Д. С. Кристаллооптика. М., Госгеоллиздат, 1949, 13—14.
- Болдырев А. К. Кристаллография. Л., Кубуч, 1930, 87—97.
- Ландсберг Г. С. Общий курс физики, т. 3. Оптика. 2-е изд. 1947.
- Лучицкий В. И. Петрография, т. 1. М.—Л., Госгеоллиздат, 1947, 61—72.
- Ляпунов А. А., Островский И. А. и Пентковский М. В. Определение главных показателей преломления двусного кристалла в произвольно-ориентированной призме. Зап. Мин. общ., 1950, ч. 79, № 2, 103—112.
- Соколов А. П. Физический практикум. М.—Л., ГОНТИ, 1933, 343—349.
- Флинт Е. Е. Практическое руководство по геометрической кристаллографии. М.—Л., Госгеоллиздат, 1948, 124—132.
- Duрагс L. et Реарсе F. *Traité de technique minéralogique et pétrographique.* 1907, 1, 25—27, 369—380.
- Fairbairn H. W. a. Sheppard C. W. Maximum error in some mineralogic computations. *Amer. Min.*, 1945, 30, 11—12, 683—686.
- Неу М. N. On the accuracy of mineralogic measurements. *Min. Mag.*, 1934, 23, № 144, 495—500.
- Коласzkowka M. Uwagi o wyznaczeniu współzynnika załamania światła metoda przyznatu. *Arch. Min. Tow. Nauk. Warszaw.*, 1945, 1, 9—27.
- Vogt W. Ueber den Einfluss einer Krümmung der Prismenflächen auf die Messungen von Brechungsindices und über die Beobachtungen des Herrn Calderon an ber Zinkblende. *Zs. Kryst.*, 1881, 5 113—130.

А. А. ЛЕОНТЬЕВА

**ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРЫ НА ВЯЗКОСТЬ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ
И НА ЛИНЕЙНУЮ СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ТВЕРДЫХ ФАЗ ИЗ НИХ****ВВЕДЕНИЕ**

Исследование вязкости и кристаллизации силикатных расплавов обычно производится в воздухе. В этих условиях расплав обогащается кислородом воздуха и возрастает степень окисления его, которую можно характеризовать величиной отношения $Fe_2O_3 : FeO$.

При измерениях вязкости железосодержащих силикатных расплавов, например расплавов базальтов с суммарным содержанием окислов железа около 10%, на кривой температурной зависимости вязкости, полученной в окислительной атмосфере, наблюдается в области температур от 1180 до 1140° резкий подъем, обусловленный развитием твердых фаз, главным образом магнетита. Температурная кривая вязкости расплавов такого типа имеет характерный вид кривой для короткого стекла.

Известно, что степень окисления базальтовых лав в интрателлурических условиях и только что излившихся на поверхность земли ниже степени окисления закристаллизованных изверженных пород. На это указывают химические анализы естественных базальтовых стекол, в которых содержание закиси железа достигает 12,5%, а отношение $Fe_2O_3 : FeO$ снижается до 0,10 (Норре, 1940).

В одной из предыдущих работ (Леонтьева, 1949) были проведены опыты по кристаллизации в воздухе базальтового расплава, полученного с разной степенью окисления, что достигалось восстановительной плавкой исходной породы в более или менее сильно восстановительных условиях.

В настоящей работе кристаллизация базальтовых стекол была проведена в нейтральной атмосфере (с целью сохранения исходной величины отношения $Fe_2O_3 : FeO$ в расплавах). Параллельно были проведены измерения вязкости расплавов в атмосфере азота и воздуха.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве исходных материалов применялись базальты, которые плавилась в восстановительной атмосфере криптольной печи для получения однотипных расплавов с разной степенью окисления, что достигалось регулированием притока воздуха. Расплав выливался на никелевую пластинку

и закаливался на воздухе с обдувкой. Полученное стекло анализировалось и характеризовалось отношением $Fe_2O_3 : FeO$.

Изменение степени окисления проявлялось резко на свойствах кавказского базальта, вследствие чего он и был исследован более подробно.

В табл. 1 приведены величины отношения $Fe_2O_3 : FeO$ для различных стекол, сплавленных из кавказского базальта.

Таблица 1

Величина отношения $Fe_2O_3 : FeO$ в стеклах из кавказского базальта

№ стекла	1	2	3	4
$Fe_2O_3 : FeO$	4,40	1,04	0,23	0,09

Кристаллизация стекол 1 и 4 в воздухе была проведена ранее (Леонтьева, 1949).

Степень окисления и химический анализ исходного кавказского базальта приведены в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав кавказского базальта (в %) и степень его окисления

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	H_2O	Σ	$Fe_2O_3 : FeO$
54,40	1,70	17,76	2,44	7,29	0,08	5,44	8,24	4,18	1,24	0,04	0,02	99,84	0,33

Кристаллизация в нейтральной атмосфере была проведена также для ранее исследованного базальта 17 (Леонтьева, 1947). Степень окисления исходного базальта 17 была равна 0,41, стекла, исследованного в предыдущих опытах, 0,67 и стекла, кристаллизация которого проведена в настоящей работе, 0,48.

Во время отжига для получения кристаллических фаз и во время измерения вязкости расплавов отношение окислов железа, вообще говоря, изменялось. Однако это изменение было относительно небольшим, особенно в опытах по кристаллизации, когда максимальная выдержка не превышала 1 часа. Более сильное окисление расплава получалось после измерений вязкости, продолжавшихся 4—5 час. Кинетика окисления расплавов базальтового типа была исследована Кеннеди (Kennedy, 1949). Из кривых кинетики следует, что за время наших опытов по определению вязкости окисление расплава не могло быть значительным. Те же кривые показывают, что расплав, содержащий в начале измерений вязкости большое количество FeO , и в конце опыта будет содержать его относительно больше, так как при выдержках в течение 4—5 час. эти кривые не пересекаются.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

Измерения вязкости расплавов были проведены методом определения скорости движения шарика с противовесом. По этому методу шарик, погруженный в расплав, перемещается в нем на определенное расстояние, обычно на 1 см; погружаясь или, наоборот, поднимаясь из расплава.

Последний вариант метода, примененный Энделлем и сотрудниками (Endell, Müllensiefen u. Wagemann, 1932) и Л. И. Корчемкиным (1945), был использован в настоящей работе. Наиболее надежные результаты измерений данным способом получаются для значений вязкости от 10^2 до 10^5 пуазов со средней ошибкой отдельного измерения $\pm 7\%$. Этот интервал совпадает с интервалом значений вязкости, определенных по методу вращающегося цилиндра М. П. Воларовичем (1941) и сотрудниками для расплавов горных пород.

Небольшой платиновый шарик, диаметром 6 мм, подвешивался на платиновой проволоке, толщиной 0,5 мм, связанной с нитью, перекинутой через небольшой легкий блок. Трение в блоке не превышало 30—40 мг. На другом конце нити подвешивалась легкая чашка, на которую накладывался разновес. Уравновешенный в расплаве шарик приводился в движение перегрузком, положенным на чашку.

При тех скоростях перемещения (от 0,03 до 0,25 см/сек), которые задавались шариком, и соответствующих числах Рейнольдса движение шарика относительно расплава было ламинарным. Поэтому вычисления вязкости основывались на законе Стокса: $P \cdot 981 = 6\pi\eta r v$, где P — перегрузок в граммах, η — вязкость в пуазах, v — скорость в см/сек и r — радиус шарика в сантиметрах.

Как известно, непосредственные вычисления вязкости по этой формуле с введением поправок Ладенбурга на отношение радиусов шарика и тигля и на глубину погружения подвеса, дают результаты, сильно отличающиеся от результатов измерения вязкости тех же расплавов, произведенных по методу вращающегося цилиндра. Вследствие этого приходится прибегать к градуировке прибора по жидкостям с известной вязкостью.

Вязкость вычисляется по формуле $\eta = K \frac{P}{v}$, где P — перегрузок в граммах, v — скорость движения в см/сек. Коэффициент K зависит от вязкости и, следовательно, от отношения P/v . Для нахождения графической зависимости между K и P/v производится градуировка прибора, позволяющая по известной вязкости и известной величине отношения P/v определять значения K . Откладывая затем по одной оси значения K , а по другой — значения P/v , получим некоторую кривую, с помощью которой, зная из опыта отношение P/v для испытуемой жидкости, можем определить для нее соответствующее значение K . Перемножая эти величины, получаем значение вязкости в пуазах.

Вязкость расплавов измерялась в большинстве случаев два раза для одного и того же образца в одинаковых атмосферных условиях. Вес перегрузка, вытягивавшего шарик из расплава, равнялся 0,5 г при высоких температурах и 2 г при низких, начиная с 1180° . Перемещение шарика не превышало 1 см и происходило равномерно с максимальной скоростью 0,2—0,3 см/сек.

Нейтральная атмосфера создавалась путем заполнения печи азотом, который вводился снизу печи. Сушка и очистка азота осуществлялись промывкой его в серной кислоте и в расплаве металлического натрия, находившегося в железной промывалке. Промывалка подогревалась в никромовой печи до 120 — 150° .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ВЯЗКОСТИ

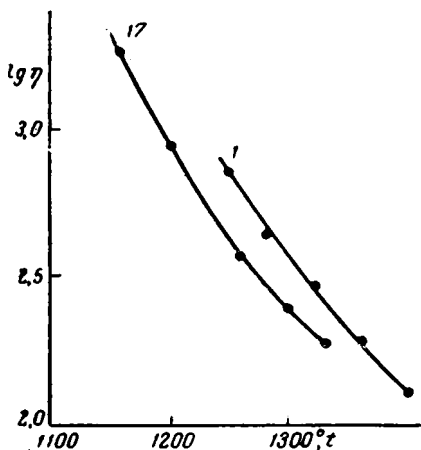
Базальтовые расплавы, для которых и измерялась вязкость, были получены из оливиновых базальтов, вязкость которых выше вязкости базальтов, не содержащих оливина, как показали измерения методом вращающегося цилиндра, произведенные М. П. Воларовичем (1934).

В табл. 3 приведены результаты измерения вязкости базальта 17 в воздухе, а на фиг. 1 представлены температурные кривые вязкости этого базальта и оливинного базальта 1, измеренного М. П. Воларовичем. Как обычно, по оси абсцисс отложена температура в °С, по оси ординат — логарифм вязкости.

Вязкость базальта 1, как следует из кривых на фиг. 1, примерно в 1,5 раза больше вязкости базальта 17. Энергия активации вязкого течения для этих базальтов, вычисленная в интервале высоких температур до 1250°, равна $5,6 \cdot 10^4$ м. кал. для базальта 1 и $4,8 \cdot 10^4$ м. кал. для базальта 17. Отношение этих величин, равное 1,2, близко к отношению их вязкостей

1,5, что по формуле вязкости, предложенной А. А. Леонтьевой (1946), может указывать на приблизительное равенство и одинаковый температурный ход удельного объема расплавов этих двух базальтов.

Как будет показано ниже, при описании опыта по кристаллизации,



Фиг. 1. Сравнение результатов измерения вязкости базальта 17 с измерениями оливинного базальта 1 по методу вращающегося цилиндра

Таблица 3

Вязкость оливинного базальта 17
 $Fe_2O_3 : FeO = 0,48$

t, °С	η, пуазы	lg η
1330	186	2,2695
1300	250	2,3979
1260	361	2,5575
1200	885	2,9469
1160	1785	3,2516

расплавы базальта 17 были очень мало «чувствительны» к изменению атмосферы. Поэтому ввиду трудностей измерения высоковязких расплавов, вязкость базальта 17 в азоте не измерялась. Была измерена вязкость для стекол из кавказского базальта 2, 3 и 4. Стекло 1 с очень высоким отношением $Fe_2O_3 : FeO$, полученное при плавке породы в горне ВИМС, было израсходовано ранее на опыты по кристаллизации (Леонтьева, 1949). Результаты измерений в воздухе приведены в табл. 4—6, в азоте — в табл. 7 и 8.

Таблица 4

Вязкость расплава 2 в воздухе
 $Fe_2O_3 : FeO = 1,04$

t, °С	η, пуазы	lg η
1345	196	2,2923
1300	275	2,4393
1260	452	2,6551
1200	975	2,9890
1160	2120	3,3263
1125	4807	3,6819

Приведенные в таблицах результаты измерений вязкости расплавов 2, 3 и 4 показывают, что воспроизводимость результатов этих опытов вполне удовлетворительная. Из кривых температурной зависимости вязкости этих расплавов следует (фиг. 2 и 3), что экспериментальные точки хорошо укладываются на плавную кривую. На этих графиках, как обычно, по оси абсцисс отложена температура, по оси ординат — логарифм вязкости.

Температурная кривая для расплава 2, по данным табл. 4, совпала с кривой для расплава 3, хотя можно было ожидать, что на низких темпе-

Вязкость расплава 3 в воздухе

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 0,28$$

1-е измерение			2-е измерение		
t, °C	η , пуазы	lg η	t, °C	η , пуазы	lg η
1320	238	2,3766	1350	175	2,2430
1310	254	2,4048	1325	220	2,3424
1300	325	2,5119	1300	293	2,4669
1250	473	2,6749	1245	525	2,7202
1200	980	2,9912	1200	993	2,9970
1170	1543	3,1884	1180	1430	3,1553
1170*	1165	3,2467	1155	2379	3,3764

* Выдержка в течение еще 20 мин. после первого измерения.

Таблица 6

Вязкость расплава 4 в воздухе

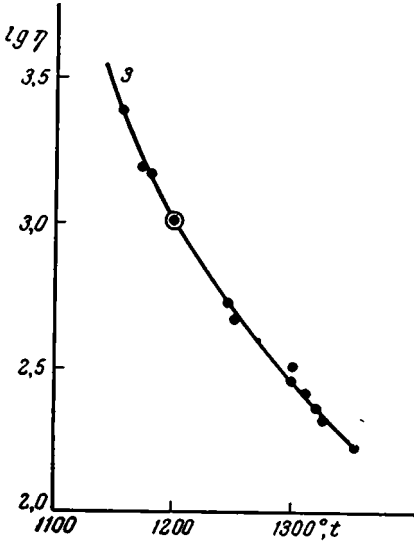
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 0,09$$

1-е измерение			2-е измерение		
t, °C	η , пуазы	lg η	t, °C	η , пуазы	lg η
1375	179	2,2529	1365	201	2,3032
1345	215	2,3324	1320	279	2,4456
1300	303	2,4814	1280	396	2,5977
1255	511	2,7084	1240	624	2,7952
1240	600	2,7782	1200	1034	3,0145
1200	870	2,9395	1160	1772	3,2485
1200	1086	3,0358	1120	3250	3,5119
1180	1472	3,1679			
1180	1374	3,1380			
1140	2565	3,4091			
1140	2461	3,3911			

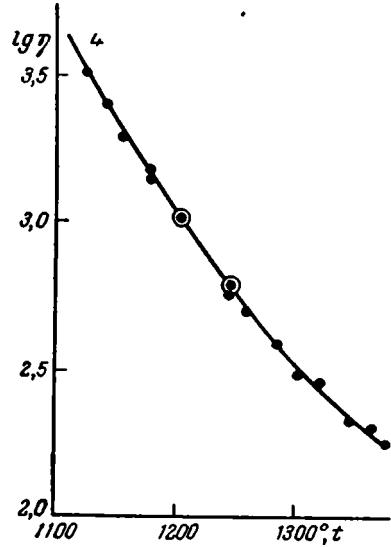
ратурах эта кривая пойдет несколько выше кривой 3 вследствие большей гетерофазности расплава, вызываемой более интенсивной кристаллизацией магнетита. Некоторое значение при этом мог иметь метод измерения вязкости. Как известно, присутствие твердой фазы в расплаве сильнее влияет на вязкость его при больших скоростях течения, которые получаются, например, в приборе с вращающимся цилиндром. При малых скоростях течения, вызываемых движением небольшого шарика, влияние твердой фазы на вязкость расплава должно быть меньше и не должно так резко сказываться на температурных кривых. С другой стороны, возможно, что только очень резкое изменение степени окисления вызывает заметное изменение вязкости расплава, состав которого в основном остается неизменным, и что начиная со степени окисления 0,23 (в данном случае) дальнейшее ее увеличение практически не влияет на вязкость расплава в воздухе. Сильное же понижение степени окисления расплава, до 0,09 (расплав 4), вполне определенным образом отражается на температурной кривой.

На фиг. 4 нанесены кривые температурной зависимости вязкости для расплавов 3 и 4. Эти кривые пересекаются, причем кривая 4 идет выше

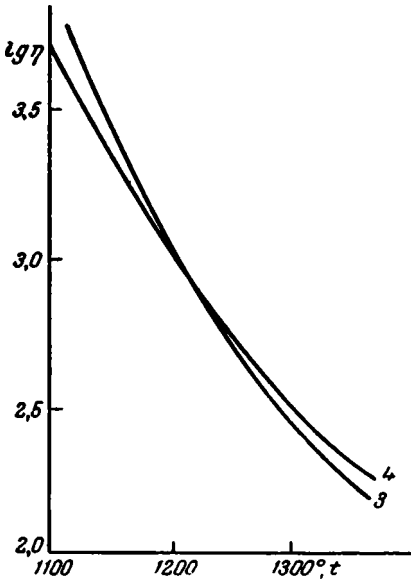
кривой 3 при высоких температурах и ниже ее — при низких. Следует заметить, что разница в значениях вязкости для расплавов 3 и 4 в областях расхождения кривых выходит далеко за пределы ошибок опыта, достигая в среднем 20—22%.



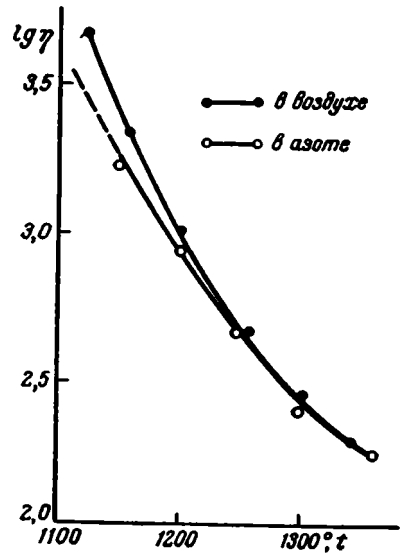
Фиг. 2. Температурная кривая вязкости расплава 3



Фиг. 3. Температурная кривая вязкости расплава 4



Фиг. 4. Температурные кривые вязкости расплавов 3 и 4 в воздухе



Фиг. 5. Температурные кривые вязкости расплава 2 в азоте и в воздухе

Понижение вязкости расплава 4 на низких температурах связано главным образом с уменьшением числа центров кристаллизации магнетита в расплаве, обогащенном окисью железа.

Повышение же вязкости при высоких температурах можно истолковать как результат увеличения концентрации двухвалентных катионов железа

в расплаве. Этот эффект вполне аналогичен повышению вязкости расплавов горных пород, которое наблюдали М. П. Воларович и Р. С. Фридман (1938) при добавках окиси магния, не превышающих 10%.

Результаты измерения вязкости базальтовых расплавов в атмосфере азота, вообще говоря, должны расходиться с результатами измерения вязкости их в воздухе. Нейтральная атмосфера над расплавом препятствует его окислению и в области кристаллизации уменьшает кристаллизационную способность окислов железа в виде магнетита. Кривые температурной зависимости вязкости базальтов, измеренные в воздухе, особенно методом вращающегося цилиндра, круто поднимаются вверх, начиная примерно с 1150°. В атмосфере азота кривая вязкости должна подниматься медленнее и расплав должен удлиниться.

Это и наблюдалось для всех расплавов кавказского базальта и особенно отчетливо для расплава 2 со степенью окисления 1,04.

В табл. 7 и 8 приведены результаты измерения вязкости расплавов 2 и 4. На фиг. 5 представлены кривые температурной зависимости для расплава 2 в воздухе и азоте.

Таблица 7

Вязкость расплава 2 в азоте
Fe₂O₃ : FeO = 1,04

t, °C	η, пуазы	lg η
1365	171	2,2330
1325	216	2,3345
1300	248	2,3945
1255	466	2,6684
1200	935	2,9708
1150	1750	3,2430

Таблица 8

Вязкость расплава 4 в азоте
Fe₂O₃ : FeO = 0,09

t, °C	η, пуазы	lg η
1360	182	2,2601
1325	246	2,3909
1305	302	2,4800
1255	544	2,7356
1220	758	2,8797
1205	855	2,9320
1160	1700	3,2305
1115	3455	3,5385

Как показано на фиг. 5, обе температурные кривые, в азоте и в воздухе, совпадают, в пределах ошибок опыта, до 1250°. Ниже 1250° они расходятся, и кривая в азоте идет ниже кривой в воздухе, причем расхождение в значениях вязкости, взятых по кривым, доходит до 50%.

Наиболее близкие значения вязкости в азоте и в воздухе получены для расплава 4, в котором понижение вязкости в области температур ниже 1250° доходит всего в среднем до 13%.

Измерения вязкости расплавов, приготовленных из одного и того же исходного базальта, но имеющих разную степень окисления, показывают, что вязкость их понижается в нейтральной атмосфере и что понижение вязкости возрастает с увеличением степени окисления расплава. Эти результаты хорошо согласуются с результатами кристаллизации соответствующих базальтовых стекол в воздухе и азоте.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСПЛАВОВ В НЕЙТРАЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Кристаллизация базальтовых расплавов в атмосфере азота проводилась путем отжига небольших кусочков стекла (весом от 0,5 до 1,0 г) в узкой трубчатой платиновой печи. Образцы выдерживались в маленьких неглазурированных фарфоровых тиглях, помещенных в среднем участке печи. Азот вводился внизу под тигель.

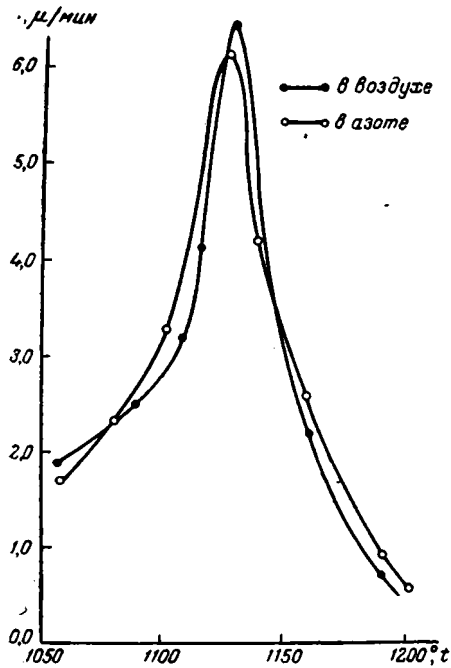
Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, касавшейся образца.

Из отожженных при определенных температурах и закаленных образцов изготовлялись шлифы. Размеры кристалликов в шлифах определялись с помощью измерения их окулярным микрометром микроскопа. Частное от деления среднего размера кристаллов определенной фазы на время выдержки давало линейную скорость кристаллизации фазы при данной температуре. Эта скорость выражалась, как обычно, в микронах в минуту ($\mu/\text{мин.}$).

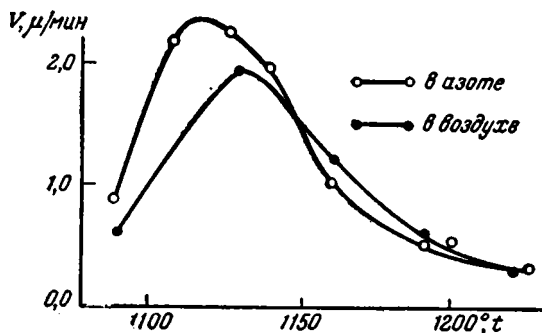
Результаты опытов изображались графически в виде кривых температурной зависимости линейной скорости кристаллизации (л. с. к.) твердых фаз, причем по оси абсцисс откладывалась температура в $^{\circ}\text{C}$, по оси ординат — линейная скорость кристаллизации V в $\mu/\text{мин.}$ Кривые температурной зависимости имели, как это обычно наблюдается для силикатов, острый максимум на оптимальной температуре роста и располагались в довольно узком температурном интервале (примерно в пределах 150°).

Кристаллизация базальтового стекла 17 в азоте дала результаты, совпадающие в пределах ошибок опыта с результатами, полученными ранее, при кристаллизации того же базальта в воздухе (Леонтьева, 1947).

Пироксен представляет в этом базальте фазу, ведущую кристаллиза-



Фиг. 6. Температурные кривые л. с. к. пироксена в базальте 17 в азоте и в воздухе



Фиг. 7. Температурные кривые л. с. к. оливина в базальте 17 в азоте и в воздухе

цию, так как хотя он и выделяется вместе с оливином, но кристаллизуется с наибольшей линейной скоростью кристаллизации (л. с. к.).

Температурные кривые л. с. к. для пироксена и оливина в базальте 17 представлены на фиг. 6 и 7. Как показано на фиг. 6, л. с. к. пироксена практически одна и та же при кристаллизации его в воздухе и в азоте.

Температурные кривые л. с. к. плагиоклаза в азоте и воздухе совпадают друг с другом и здесь не приводятся.

Магнетит в нескольких опытах совершенно отсутствовал в шлифах. В тех же случаях, когда л. с. к. магнетита могла быть измерена, она совпадала с ее значениями, определенными при тех же температурах в закристаллизованных в воздухе образцах.

Наибольшее увеличение л. с. к., выходящее за пределы ошибок опыта, и смещение максимума температурной кривой в сторону более низких

температур, можно заметить только на кривой кристаллизации оливина (фиг. 7).

Базальтовое стекло 17 оказалось, таким образом, мало чувствительным к изменению атмосферы печи. Это обусловлено, очевидно, тем, что окислы железа в базальте 17 не кристаллизуются самостоятельно при высоких температурах, а выделяются в виде пироксенов и оливинов. Магнетит в нем редок даже при кристаллизации в воздухе, вследствие чего можно предположить, что большая часть окисного железа входит в пироксен. Условия кристаллизации двух- и трехвалентного железа в этом базальте не могут, таким образом, привести к интенсивному выделению их в виде окислов, поэтому и понижение парциального давления кислорода в атмосфере печи мало влияет на результаты кристаллизации стекол из этого базальта.

Влияние атмосферы заметнее сказывается на кристаллизации стекол из кавказского базальта. Как сказано выше, из этого базальта были приготовлены стекла с разной степенью окисления (см. табл. 1).

Опыты по кристаллизации стекол 1 и 4 были проведены ранее (Леонтьева, 1949) в воздухе. В атмосфере азота были кристаллизованы стекла 3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 0,23$) и 4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 0,09$).

Для кавказского базальта характерно сильное развитие плагиоклаза как в исходной породе, так и в плавленных из нее стеклах. Кристаллизация остальных фаз в нем подчинена кристаллизации плагиоклаза. При изменении отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ от 0,1 до 4,4, в плавленных из кавказского базальта стеклах плагиоклаз всегда оставался ведущей кристаллизацию фазой, так как он выделялся при высоких температурах, раньше пироксена, и рос с наибольшей скоростью.

Температурный интервал кристаллизации пироксенов оставался одним и тем же для всех случаев кристаллизации кавказских стекол, причем максимум л. с. к. его получался на одной и той же температуре — при 1090° . Небольшое увеличение максимальной л. с. к. его, с 2,4 до 3 мм, было обнаружено при кристаллизации стекла 4 в нейтральной атмосфере.

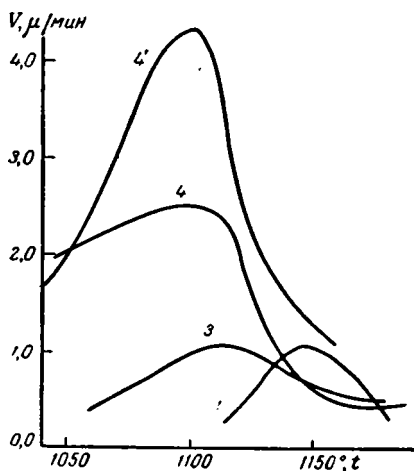
Число центров кристаллизации магнетита и оливина и л. с. к. последнего, как было показано в предыдущей работе (Леонтьева, 1949), очень сильно зависит от степени окисления стекла. Замена воздуха азотом в рабочем пространстве печи вызвала значительное повышение л. с. к. оливина и несколько меньшее, но лежащее вне ошибок опыта, возрастание максимальной л. с. к. плагиоклаза.

На фиг. 8 и 9 приведены кривые температурной зависимости л. с. к. для оливина и для плагиоклаза в стеклах 1, 3 и 4. Для упрощения графика на этих фигурах даны только плавные кривые, построенные по экспериментальным данным. Кривые отмечены номерами, соответствующими номерам стекол в табл. 1. Кривая 4' получена при кристаллизации стекла в нейтральной атмосфере.

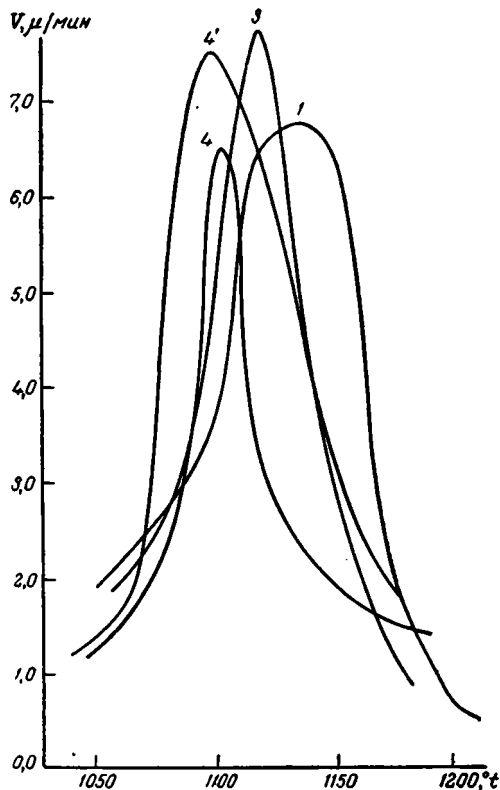
Обе серии кривых имеют две особенности: 1) смещение максимума л. с. к. в сторону более низких температур с увеличением содержания закиси железа в стекле, 2) повышение л. с. к. вблизи максимума или увеличение интервала кристаллизации в атмосфере азота.

То же самое смещение максимума л. с. к. было установлено ранее (Леонтьева, 1949) для стекол 1 и 4 при кристаллизации их в воздухе. Этот эффект связан с изменением состава и строения расплава и, следовательно, его свойств, в частности с изменением вязкости. Как было показано ранее (Леонтьева, 1941), между л. с. к. фаз V в силикатных стеклах и вязкостью η существует определенная зависимость, выражающаяся количественно уравнением $V = \frac{k}{\eta} + k_0 \lg \eta$, где k и k_0 — постоянные в области температур ниже температуры максимума на кривой л. с. к.

Положение максимума на кривых л. с. к. в синтетических силикатных стеклах из систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ соответствует вязкости в $10^4 - 10^5$ пуазов. В стеклах, плавящихся из горных пород, максимальная л. с. к. фаз получается при значениях вязкости от 10^3 до 10^4 пуазов (Леонтьева, 1943). В этих пределах значений вязкости осуществляются оптимальные условия роста кристаллов твердых фаз, что выражается максимумом на температурной кривой л. с. к. Для близких по составу расплавов, полученных как стекла 1, 2, 3, 4 из одного и того же исходного базальта, интервал оптимального значения вязкости должен быть значительно уже указанного выше (от 10^3 до 10^5 пуазов). Грубо говоря, максимальная л. с. к. определенной фазы в таких расплавах должна отвечать одному и тому же значению вязкости. Этим соображением можно воспользоваться для приблизительного вычисления оптимальной температуры кристаллизации какой-нибудь



Фиг. 8. Температурные кривые л. с. к. оливина в албетских стеклах. Кривая 4' получена при кристаллизации стекла в нейтральной атмосфере



Фиг. 9. Температурные кривые л. с. к. плагиоклаза в албетских стеклах. Кривая 4' получена при кристаллизации стекла в нейтральной атмосфере

фазы, например плагиоклаза, зная оптимальную вязкость и температуру максимума на кривой л. с. к. его в другом расплаве. Для расплава 4 максимум л. с. к. плагиоклаза в азоте и в воздухе приходится на 1100° . Значения вязкости расплава 4 при этой температуре равны $5 \cdot 10^3$ пуазов в воздухе и $4,5 \cdot 10^3$ пуазов в азоте. Для расплава 3 те же значения вязкости соответствуют температурам около 1120° ; значит, максимум на кривой л. с. к. плагиоклаза для расплава 3 должен быть приблизительно при 1120° , что и наблюдается на опыте.

По абсолютной величине л. с. к. плагиоклаза для стекол, закристаллизованных в азоте, несколько больше, чем при кристаллизации их в воздухе, вследствие уменьшения вязкости расплава в атмосфере азота в области температур отжига стекол. Увеличение л. с. к. значительно больше для оливина, чем для плагиоклаза. Так, для стекла 4 л. с. к. оливина

в азоте почти в два раза больше его л. с. к. в воздухе. Такое увеличение, вообще говоря, можно считать закономерным, так как величина л. с. к. фазы зависит не только от вязкости, но и от концентрации фазы или ее структурных элементов в расплаве, очень быстро возрастающая с возрастанием их содержания (Леонтьева, 1948).

Кристаллизация магнетита во всех стеклах протекала примерно так же, как это описано в предыдущей работе (Леонтьева, 1949). Внутри образцов магнетит не обнаруживался. Он появлялся только у границ расплава в тонких слоях, толщина которых не превышала 50—100 μ . Даже при низких температурах магнетит не давал скоплений мелкой «пыли», которые часто наблюдаются в образцах, закристаллизованных в воздухе.

Максимальная л. с. к. магнетита во всех случаях не превышала для кавказских стекол 0,12 — 0,13 μ /мин. Интервал кристаллизации его был гораздо уже, чем в базальтовых стеклах, плавящихся и закристаллизованных в воздухе, а число центров несравненно меньше. Для того чтобы дать представление о л. с. к. магнетита, в табл. 9 приведены ее значения для кристаллизации расплава 4 в воздухе и азоте и для расплава 1 в воздухе по данным предыдущей работы (Леонтьева, 1949).

Таблица 9

Линейная скорость кристаллизации магнетита

Расплав 4; $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 0,09$

$t, ^\circ\text{C}$	1170	1155	1125	1115	1105	1085	1065	1045
л. с. к.								
Магнетита в воздухе	0,008	—	0,11	0,13	0,13	0,12	0,08	0,07
$t, ^\circ\text{C}$	1180	1160	1140	1120	1100	1085	1160	1040
л. с. к.								
Магнетита в азоте	0,04	0,04	0,09	0,09	0,09	0,09	0,05	0,05

Расплав 1; $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO} = 4,4$

$t, ^\circ\text{C}$	1250	1225	1200	1170	1145	1130	1115	1100	1070	1050
л. к. с.										
Магнетита в воздухе	0,03	0,05	0,05	0,09	0,10	0,09	0,08	0,07	0,05	0,03

Из табл. 9 следует, что л. с. к. магнетита, очень низкая по абсолютной величине, не зависит от состава расплава при изменении величины отношения $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{FeO}$ от 0,09 до 4,4 и остается практически постоянной и в окислительной атмосфере воздуха, и в нейтральной атмосфере азота.

Напротив, как подтверждают лабораторные исследования и практика каменного литья, число центров кристаллизации магнетита чрезвычайно

сильно зависит и от относительного содержания окисного и закисного железа и, следовательно, от атмосферы печи во время отжига. Большое и все возрастающее с понижением температуры число центров магнетита в опытах в воздухе обуславливает свойственную базальтовым расплавам температурную кривую вязкости (кривую короткого стекла), а в закристаллизованных стеклах вызывает образование так называемой магнетитовой сетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Относительно влияния атмосферы печи на вязкость расплавов силикатов в литературе имеется очень мало сведений.

Л. И. Корчемкин (1945) определял вязкость расплавов горных пород и стекол из системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, пропуская через них водяной пар и углекислый газ, причем обнаружил понижение вязкости до 35%.

Виккерс (Vickers, 1938), заполняя рабочее пространство печи над расплавом натрово-силикатного стекла различными газами (CO_2 , H_2O , H_2 и SO_2) обнаружил значительное снижение вязкости расплава. При 1150° понижение вязкости изменялось в зависимости от атмосферы от 40% в углекислом газе до 55% в SO_2 .

Граф и Бэджер (Graff a. Badger, 1945) плавил стекло из системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ в вакууме, освобождали его таким образом от содержащихся в нем газов и затем измеряли вязкость в атмосфере углекислого газа и в воздухе, содержавшем водяной пар. Оказалось, что вязкость стекла не изменялась в пределах ошибок опыта даже после выдерживания его в течение двух недель в определенной атмосфере при высокой температуре. Результаты измерений вязкости расплавов силикатов в различной атмосфере, таким образом, противоречивы.

В настоящей работе содержание в расплаве окислов железа, выделяющихся притом в виде магнетита, обеспечивало получение определенного эффекта в нейтральной атмосфере. Особенно существенное значение для успеха опытов имело то, что кристаллизация и измерения вязкости были проведены для одного и того же базальтового расплава, но с разной степенью его окисления. Это позволило увеличить понижение вязкости расплава в нейтральной атмосфере до 50% (расплав 2) и доказать таким образом, что влияние атмосферы печи на вязкость расплавов базальтового типа несомненно существует и что оно изменяется с изменением степени окисления расплава. Измерения вязкости тех же расплавов в воздухе показали, что при значительном уменьшении в расплаве содержания Fe_2O_3 и связанном с этим понижении кристаллизационной способности магнетита, вязкость расплава, начиная с 1200° , понижается. Понижение вязкости возрастает с понижением температуры от 10% при 1175° до 20—25% при температурах около 1100° .

Оба эффекта имеют весьма существенное значение для понимания механизма текучести базальтовых лав при выходе их на поверхность земли. Непосредственные измерения температуры извергающихся лав, выполненные оптическими методами, показывают, что в большинстве случаев температура лавового потока при выходе из кратера не превышает 1200° . Состав базальтовых лав, как правило, отличается от состава закристаллизованных на воздухе пород большим содержанием закисного железа.

Как следует из полученных здесь результатов измерения вязкости, такие лавы должны быть более текучими¹, чем естественные базальтовые расплавы, и при том при температурах ниже 1200° . Если, кроме того, лава

¹ Текучесть в геологии определяется как величина, обратная вязкости: $\phi = 1/\eta$.

при поднятии в канале и во время ее излияния окружена нейтральной или восстановительной атмосферой, то подвижность или текучесть потока возрастает также вследствие влияния атмосферы, как было показано в настоящей работе измерениями вязкости в нейтральной атмосфере.

Условия, понижающие вязкость, в то же время способствуют росту фенокристов в потоках лавы. Повышенное содержание закиси железа и отсутствие возможности для окислов железа выделяться главным образом в виде магнетита создают оптимальные условия для кристаллизации оливина в оливиновых лавах. Описанные выше опыты по кристаллизации оливина показали, что л. с. к. его возрастает в нейтральной атмосфере почти в два раза против л. с. к. его в том же расплаве в воздухе. При наличии относительно небольшого числа центров увеличение л. с. к. приведет к образованию больших и хорошо развитых кристаллов оливина. В меньшей степени, но все же вне пределов ошибок опыта, возрастает л. с. к. и другой твердой фазы (плагноклаза), в том случае, когда плагноклаз ведет кристаллизацию вследствие понижения вязкости в интервале кристаллизации. При неполной кристаллизации лавового потока первые кристаллы плагноклаза могут образовать относительно крупные фенокристы.

Результаты настоящей работы показывают далее, что имеется возможность управлять путями кристаллизации окислов железа при кристаллизации тех базальтовых расплавов, в которых ведущей фазой является плагноклаз. В этих случаях предварительная плавка в восстановительной атмосфере с переводом окисного железа в закисное сильно понижает кристаллизационную способность магнетита.

Понижение вязкости, связанное с относительным увеличением закиси железа, позволяет при этом вести отжиг изделий при более низких температурах. Дальнейшее понижение вязкости в интервале кристаллизации и понижение кристаллизационной способности магнетита может быть обеспечено кристаллизацией изделий в нейтральной атмосфере.

Наконец, из результатов измерения вязкости расплавов с разной степенью окисления можно сделать определенное заключение о состоянии закисного железа в расплавах силикатов базальтового типа. Вопрос о состоянии окислов железа в расплаве не решается однозначно методом определения распределения металла в силикатном расплаве. Вычисления констант равновесия для системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ дают одни и те же числовые значения их как в предположении, что активность окисла FeO равна единице, так и в предположении, что активность катиона Fe^{2+} равна единице. Это значит, что предположение о существовании FeO в виде окисла и предположение о его полной диссоциации на ионы одинаково вероятны. Для решения вопроса необходимо иметь дополнительные сведения о состоянии расплава, полученные другими методами, например измерениями вязкости и электропроводности. Оба эти метода дают определенные указания о диссоциации FeO в силикатных расплавах из системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ с содержанием до 60—70 молекулярных процентов FeO . Для многокомпонентных расплавов, содержащих, как и базальтовые расплавы, всего около 10—15% весовых процентов окислов железа, отдельные и случайные измерения вязкости и электропроводности, описанные в литературе, также не решают вопроса о диссоциации окислов железа.

Систематические же изменения содержания закисного железа в одном и том же силикатном расплаве, подобно тому, как это было сделано в настоящей работе для кавказского базальта, позволяют обнаружить некоторое повышение вязкости при высоких температурах в расплавах, содержащих большее количество FeO . Это повышение вязкости, объясняемое упрочняющим действием малого по размеру двухвалентного катиона железа,

подтверждает теорию полной диссоциации закиси железа в силикатных расплавах.

Из изложенного выше можно сделать следующие выводы:

1. Измерениями вязкости многокомпонентных силикатных расплавов с содержанием окислов железа около 10% установлено, что относительное увеличение содержания закиси железа удлиняет расплав.

2. Нейтральная атмосфера в печи усиливает этот эффект, вызывая дополнительное понижение вязкости.

3. Особенности температурных кривых линейной скорости кристаллизации твердых фаз в нейтральной атмосфере объясняются соответствующими изменениями вязкости расплавов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- В о л а р о в и ч М. П. Применение методов исследования вязкости и пластичности в прикладной минералогии. Тр. Инст. прикл. мин., 1934, вып. 66, 44.
- В о л а р о в и ч М. П. Исследование вязкости расплавов при высоких температурах. Совещ. по вязкости жидкостей и коллоидных растворов, т. 1. М.—Л., Изд. Акад. Наук СССР, 1941.
- В о л а р о в и ч М. П. и Ф р и д м а н Р. С. О вязкости двойной системы диабаз-пикрит в расплавленном состоянии. Тр. Петр. инст. Акад. Наук СССР, 1938, вып. 12, 127.
- К о р ч е м к и н Л. И. О влиянии паров воды на вязкость расплавов горных пород и системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$. Зап. Мин. общ., 1945, ч. 74, вып. 4.
- Л е о н т ь е в а А. А. Зависимость линейной скорости кристаллизации от вязкости для стекол из системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$. Журн. физ. химии, 1941, 15, 134.
- Л е о н т ь е в а А. А. Кристаллизация расплавов некоторых горных пород в связи с их вязкостью. Зап. Мин. общ., 1943, ч. 72, № 1, 62.
- Л е о н т ь е в а А. А. К вопросу о температурной зависимости вязкости силикатных расплавов. Журн. физ. химии, 1946, 20, № 10, 1143.
- Л е о н т ь е в а А. А. Кристаллизация двух оливиновых базальтов. Зап. Мин. общ., 1947, ч. 76, вып. 3, 202.
- Л е о н т ь е в а А. А. Исследование линейной скорости кристаллизации в системе албит-анортит-диопсид. Журн. физ. химии, 1948, 22, № 10, 1205.
- Л е о н т ь е в а А. А. Влияние содержания окислов железа на линейную скорость кристаллизации твердых фаз в базальтовых стеклах. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1949, вып. 106, петр. сер., № 33.
- E n d e l l K., M ü l l e n s i e f e n W. u. W a g e m a n n K. Ueber die Viscosität von Mansfelds Kupperhochofenschlacken in Abhängigkeit von Temperatur, chemische Zusammensetzung und Kristallization. Met. u. Erz, 1932, 29, H. 17, 368.
- G r a f f W. A. a. R a d g e r A. E. Viscosity of glass as affected by dissolved gases. Phys. Rev., 1945, 70, № 3—4, 220.
- Н о р р е H. L. Untersuchungen an Basaltgläsern. Chem. d. Erde, 1940, 13, H. 2, 206.
- K e n n e d y G. C. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks. Amer. Journ. Sci., 1949, 236, № 9, 529.
- V i c k e r s A. E. The effect of atmosphere on the viscosity and surface tension of simple glass. Journ. Soc. Chem. Ind., 1938, 57, № 1, 14.

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

**РАСТВОРИМОСТЬ FeS
В ЖЕЛЕЗИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ CaO, MgO, Al₂O₃****ВВЕДЕНИЕ**

В предыдущем исследовании (Ольшанский 1950₁) была изучена растворимость сернистого железа в чисто железистых силикатных расплавах, содержащих главным образом Fe⁺². Была построена диаграмма состояния FeS — FeO — SiO₂ и выяснены некоторые черты четверной системы Fe—FeS — FeO—SiO₂. Согласно этим данным, не существует равновесия двух жидких фаз, из которых одна представляла бы собой силикатный расплав, содержащий значительное количество окислов, а другая — расплавленный сульфид, не содержащий большого избытка металла. В этих системах имеются только два типа равновесия двух несмешивающихся жидкостей:

1. Одна жидкость состоит главным образом из SiO₂ (не менее 90—95%), другая представляет собой расплав, состав которого может изменяться непрерывно от чисто силикатного до сульфидного. В соответствии с высокой температурой образования жидкости, содержащей более 95% SiO₂, равновесие таких пар несмешивающихся жидкостей может наблюдаться только при температурах около 1700°.

2. Одна жидкость — силикатный расплав, содержащий различное количество растворенного FeS, другая жидкость — расплав сульфида, сильно обогащенный избытком железа (сульфидно-металлический расплав).

Ни первый, ни второй тип расслоения не может быть причиной отделения сульфидной магмы, так как последняя дает начало сульфидным месторождениям, не содержащим избытка металла, а магма, оставшаяся после отделения сульфидов, никогда не содержит столь больших количеств SiO₂.

Соотношения коренным образом изменяются, однако, в тех случаях, когда силикатный расплав, кроме железа, содержит также кальций, магний, алюминий.

Как показали предварительные опыты, железистые силикатные расплавы, содержащие даже небольшие количества кальция, магния, алюминия или натрия (а также, вероятно, и калия), дают с сульфидами равновесные несмешивающиеся жидкости.

Более подробное изучение взаимодействия железистых силикатных расплавов, содержащих эти добавки, с сернистым железом и составляло задачу настоящего исследования. При этом имелось в виду, конечно, не

полное изучение всех возможных здесь соотношений, так как это было бы равносильно изучению по меньшей мере шестикомпонентной системы ($\text{FeS} - \text{FeO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), а разбор лишь некоторых, наиболее интересных и доступных экспериментальному изучению случаев.

Затруднения, связанные с экспериментальным изучением сульфидно-силикатных систем, были уже подробно обсуждены (Ольшанский, 1950,) и все отмеченное там полностью относится к настоящему исследованию. При этом следует учесть, что чисто экспериментальные трудности усугубляются в данном случае возросшей сложностью объекта исследования, вследствие чего стало невозможным решение некоторых вопросов, которые раньше можно было решить косвенно, на основании геометрических конфигураций диаграммы состояния.

ПЛАВКИ В ЖЕЛЕЗНЫХ ТИГЛЯХ

Так же как и в начале нашего изучения растворимости FeS в чистых железистых силикатах, первая серия опытов была проведена в железных тиглях, работа в которых исключает возможность исследования растворимости чистого FeS , так как всегда в качестве второй жидкой фазы в тигле находился не чистый расплав FeS , а насыщенный металлическим железом. Зато силикатная часть изучавшейся смеси могла в довольно широких пределах выбираться произвольно (за исключением, конечно, ограниченного содержания в ней трехвалентного железа, так как расплав приходил в равновесие с металлическим железом). Исследованием в железных тиглях нельзя было, таким образом, определить величину растворимости FeS в силикатном расплаве; можно было только установить распределение сернистого железа между сульфидно-металлическим и силикатным расплавами. Концентрация FeS в силикатном расплаве при этом должна получаться заведомо меньшей, чем концентрация, которая получалась бы в инертном тигле. Несмотря на эти ограничения, опыты в железных тиглях давали возможность получить некоторые данные о влиянии добавок CaO , MgO , Al_2O_3 на растворимость FeS в железистых силикатных расплавах, поскольку у нас уже имелись результаты таких же опытов с чистыми железистыми силикатами.

Плавки велись в железных тиглях-пробирках в атмосфере азота при 1300° . После выдержки тиглей с шихтой в печи в течение 2 час., они быстро переводились в холодильник. Устройство печи и подробности ведения плавки были уже описаны (Ольшанский, 1950). После охлаждения тигель распиливался, сульфидный слой отделялся от силикатного и производился химический анализ последнего.

Результаты, полученные описанным выше методом, могли быть, кроме того, проверены плавками, при которых насыщение силикатного расплава FeS происходило не путем длительной выдержки двух слоев несмешивающихся жидкостей в железном тигле при высоких температурах, а способом, использующим поверхностное течение сульфидно-металлического расплава по железной стенке, как это уже было изложено в указанной выше работе. Последнее очень существенно, так как результаты химических анализов двух слоев, полученных даже при быстром остывании, могут в некоторых случаях значительно отличаться от концентраций компонентов, которые фактически имели место при высоких температурах.

Влияние добавок Al_2O_3 . Для выяснения зависимости растворимости FeS в силикатных расплавах от концентрации Al_2O_3 была проведена серия плавки фаялита с различными добавками Al_2O_3 и сернистым железом, содержащим достаточное количество свободного металла, чтобы можно было пользоваться железными тиглями.

Во всех случаях в силикатную часть шихты входил фаялит, синтезированный из химически чистых реактивов, и очень чистый препарат Al_2O_3 , прокаленный при $1300-1400^\circ$. Сернистое железо готовилось из стружек железа Армко обработкой сероводородом при $700-800^\circ$. Порошок металлического железа перед введением в состав шихты восстанавливался водородом при $600-700^\circ$. Количество железа, вводимого в шихту, подбиралось опытным путем, так, чтобы не разъедался тигель. Присутствие в шихте Al_2O_3 неожиданно усложнило работу в железных тиглях: часто происходило разъедание стенок, даже тогда, когда шихта содержала достаточный избыток металлического железа. Причина такого влияния Al_2O_3 осталась невыясненной. В большинстве случаев плавке подвергалась шихта, все составные части которой тщательно перемешивались и совместно истирались в агатовой ступке.

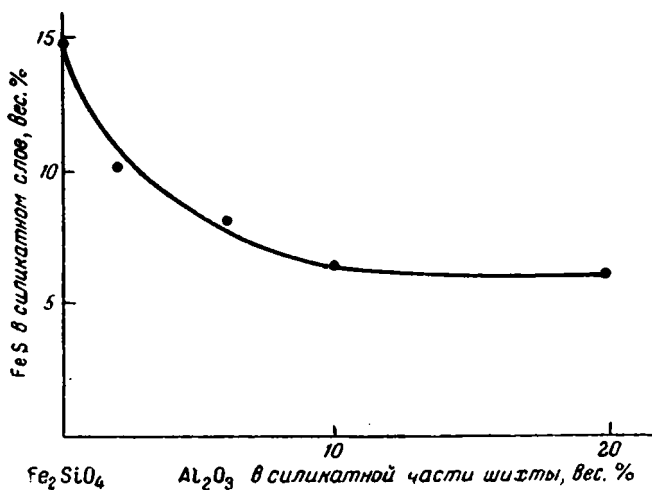
Длительность выдерживания тиглей при высоких температурах обычно составляла 2 часа. Несколько опытов было проведено при выдержке от 1 до 4 час. Эти опыты показали, что равновесное состояние в тигле устанавливается быстро, поскольку результаты плавки были одинаковыми. Кроме того, часть плавки была повторена, так что шихта не перемешивалась, а насыщалась в тигель слоями: снизу смесь металлического железа с сернистым, сверху смесь фаялита с глиноземом. Результаты этих плавки дали те же результаты, что и обычные плавки. Таким путем можно было установить достаточную воспроизводимость экспериментов и показать, что равновесное состояние двух жидких слоев в тигле достигалось как при оседании сульфидной фазы, взвешенной в силикатном расплаве (что наблюдается в том случае, когда все составные части шихты перед плавкой перемешиваются), так и при диффузии FeS в силикатный расплав, происходившей при послойном расположении сульфидной и силикатной части шихты.

Оставалось, однако, сомнительным, сохранялся ли химический состав двух слоев в тигле во время охлаждения неизменным и давал ли химический анализ уже остывшего содержимого тигля концентрацию несмешивающихся жидкостей при высоких температурах. Совпадение результатов плавки, проведенных в различных условиях, как было описано выше, еще не давало полной уверенности в этом. Действительно, так как условия охлаждения тиглей во всех опытах были одинаковыми, то во всех случаях могли происходить одинаковые изменения слоев в тигле, например: если растворимость FeS в силикатном слое уменьшается при понижении температуры, то при охлаждении тигля капельки FeS могут успеть присоединиться к сульфидному слою. Содержание FeS в силикатном слое, определенное химическим анализом остывшего сплава, будет тогда систематически меньше фактического содержания FeS при высокой температуре.

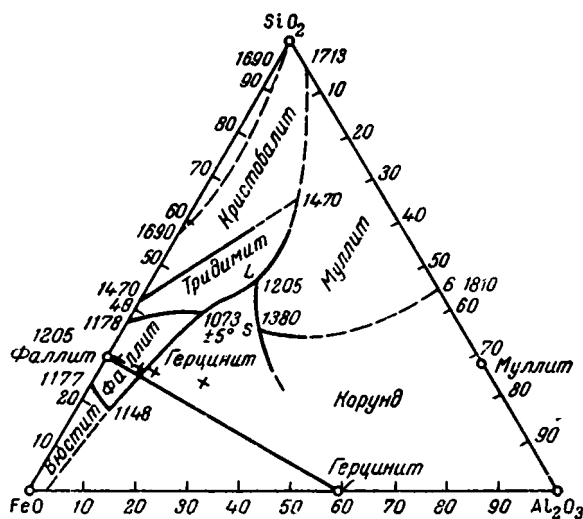
Необходимо было поэтому проверить полученные результаты методом, свободным от изложенного выше недостатка.

Такая проверка была осуществлена путем проведения плавки силикатной части шихты в отдельном тигле, наружные стенки которого смачиваются сульфидным расплавом. При этом сульфид попадает в силикатный расплав только благодаря поверхностному течению по железной стенке и изменение содержания FeS в силикатном расплаве при охлаждении исключается. Подробности этих экспериментов были уже описаны (Ольшанский, 1950₁). Проверка, проведенная таким образом для шихты, содержавшей $80\% Fe_2SiO_4 + 20\% Al_2O_3$, показала, что в условиях плавки основной серии опытов изменение в составе жидких фаз при охлаждении практически не имеет значения: содержания FeS в силикатной фазе в обычной плавке и в плавке с поверхностным течением сульфида совпали достаточно хорошо.

Результаты плавки с добавками Al_2O_3 представлены в табл. 1 и на фиг. 1. На фиг. 2 дана диаграмма состояния системы $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Белянкин и др., 1949), на которой крестиками отмечены составы силикатной части шихты проведенных плавки. Смеси, содержащие большие количества Al_2O_3 , не изучались, так как температура плавления их выше



Фиг. 1. Концентрация FeS в силикатном слое в зависимости от содержания Al_2O_3 при плавках в железных тиглях



Фиг. 2. Система $\text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

x — составы, в которых определялась концентрация FeS при плавках в железных тиглях

1300° , а экспериментирование при более высоких температурах с сульфидными расплавами в железных тиглях крайне затруднительно.

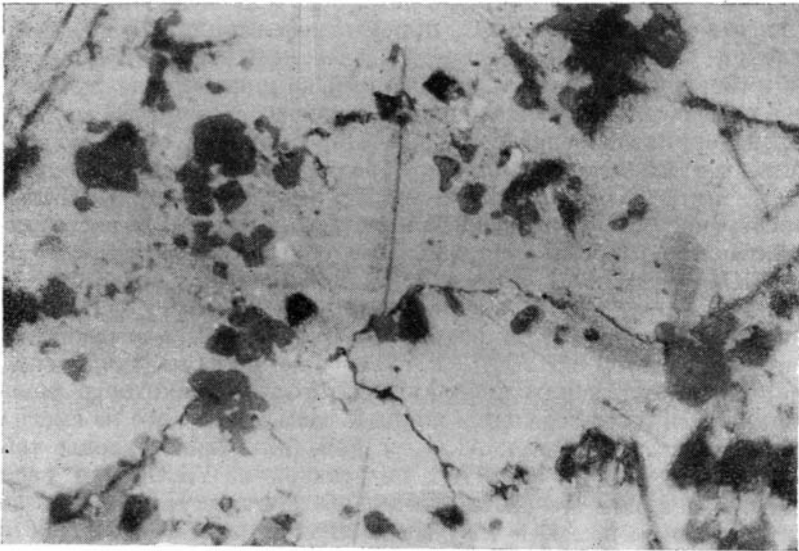
Как следует из фиг. 1, присутствие Al_2O_3 резко снижает концентрацию FeS в силикатном расплаве. Снижение растворимости особенно велико при добавлении первых порций Al_2O_3 . Прибавление его свыше 10% уже не сказывается так резко.

Плавки с добавками Al_2O_3 в железных тиглях при 1290°

Состав шихты, г				Состав силикатной части шихты, вес. %		Длительность выдержки мин.	Содержание FeS в силикатном слое, вес. %
Fe_3SiO_4	Al_2O_3	FeS	Fe	Fe_3SiO_4	Al_2O_3		
5	—	2,5	2,5	100,0	—	120	14,8
4,9	0,1	3	2	98,0	2,0	120	10,1
4,7	0,3	3	2	94,0	6,0	180	8,1
4,5	0,5	3	2	90,0	10,0	120	6,3
4,0	1,0	3	2	80,0	20,0	120	6,0
0,50*	0,125	3	2	80,0	20,0	180	5,8

* Опыт со вставным тиглем. Сульфид и силикат помещены раздельно.

Влияние Al_2O_3 , таким образом, аналогично влиянию SiO_2 , увеличение содержания которого также вызывает значительное снижение растворимости FeS. Возможно, что добавки Al_2O_3 уменьшают растворимость FeS вследствие увеличения кислотности расплава.



Фиг. 3. Аншлиф сплава шихты, состоящей из 47,0% FeS, 11,2% Fe, 33,3%, FeO, 8,5% Al_2O_3 . Темные кристаллы — герцинит, более светлые округлые выделения — эвтектика.
Аншлиф; $\times 320$

Большое сходство в поведении Al_2O_3 и SiO_2 в силикатном расплаве подтверждается и тем, что Al_2O_3 , так же как и SiO_2 , может растворяться в сульфидно-окисном расплаве. Действительно, плавка смесей FeS + FeO + Al_2O_3 в железных тиглях дала однородной сплав без всяких признаков образования несмешивающихся жидкостей. При микроскопическом изучении этого продукта в отраженном свете обнаружено присут-

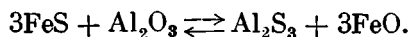
стве в нем хорошо образованных кристаллов герцинита (FeAl_2O_4), крупные выделения вюстита и эвтектики (фиг. 3). Раньше было показано (Ольшанский, 1950₂), что жидкие смеси $\text{FeS} + \text{FeO}$ в зависимости от содержания сульфида или окисла могут растворять значительные количества железа (смеси, богатые FeS) или SiO_2 (смеси, богатые FeO), причем в последнем случае в сульфидно-окисной смеси можно предполагать присутствие ионов SiO_4^{-4} , образующихся по реакции $\text{SiO}_2 + 2\text{O}^{-2} \rightarrow \text{SiO}_4^{-4}$. Теперь мы видим, что способность сульфидно-окисных смесей растворять поные вещества проявляется не только по отношению к SiO_2 , но и к Al_2O_3 , образующему, вероятно, в растворе ионы $\text{Al}_2\text{O}_4^{-2}$. Таким образом, ранее высказанное предположение о большой химической активности сульфидно-окисных смесей как растворителя металлических и ионных веществ нашло дальнейшее подтверждение.

Далее была предпринята попытка найти основные точки псевдо-тройной системы¹ $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Для этого был синтезирован герцинит. Синтез велся в большом железном тигле (вмещающем около 50 г шихты) в атмосфере азота при 1400° . Шихта составлялась из химически чистого Al_2O_3 и рассчитанной по стехиометрическим соотношениям смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$; FeO , образующийся из последней смеси, при 1400° , находится в жидком состоянии, что и облегчает образование FeAl_2O_4 .

Было синтезировано два образца герцинита: один — из шихты, рассчитанной на 10%-ный избыток Al_2O_3 (по сравнению с формулой FeAl_2O_4), другой на 10%-ный избыток FeO . Последний препарат очищался от избытка FeO путем длительного кипячения в соляной кислоте.

Интересно отметить, что в препарате, полученном из шихты с избытком Al_2O_3 , вместе со свободным Al_2O_3 присутствует герцинит с коэффициентом преломления $>1,78$, но совершенно бесцветный (микроскопическое изучение в иммерсии). Препарат, полученный из шихты, содержащей избыток FeO и тщательно отмытый от последнего, состоял из малопрозрачных зерен герцинита зеленого цвета. На основании этого можно предположить, что в последнем случае образуются твердые растворы FeO в FeAl_2O_4 , которые при низких температурах распадаются с выделением тонкодисперсного FeO , придающего кристаллам герцинита зеленую окраску и малую прозрачность. По аналогии со взаимодействием $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + \text{жидкость} (\text{FeS} + \text{FeO})$ можно было предположить, что в системе $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ происходит процесс $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{жидкость} (\text{FeS} + \text{FeO})$, в результате которого при воздействии FeS герцинит разлагается на Al_2O_3 и сульфидно-окисную жидкость. Была сделана попытка определить координаты этого невариантного равновесия методом капиллярного отделения жидкой фазы. Для этого из смеси герцинита, содержавшего избыток Al_2O_3 и FeS , были изготовлены таблетки, которые нагревались на пористых подставках из Al_2O_3 при различных температурах в атмосфере азота. Начиная с температуры 1160° и выше на пористой подставке из Al_2O_3 всегда возникал темный след жидкости, проникившей из таблетки. Найденная таким образом температура не полностью соответствует, однако, предположенному выше равновесию.

Подставка, пропитанная жидкостью, так же как и таблетка, после нагревания издавали на воздухе отчетливый запах H_2S . Последний мог быть обнаружен также и качественными реакциями. Возникновение H_2S можно объяснить взаимодействием сернистого железа с окисью алюминия:



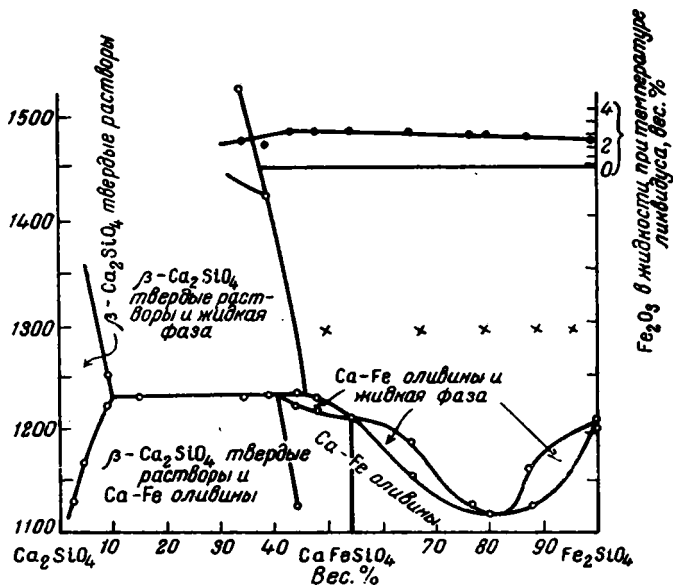
Сернистый алюминий во влажном воздухе легко разлагается с образованием сероводорода. Возникновение Al_2S_3 из FeS и Al_2O_3 может наступить,

¹ FeO и FeS являются фазами переменного состава, поэтому система $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, строго говоря, является частью четверной системы.

однако, только при образовании твердого раствора в FeS или химического соединения Al_2S_3 и FeS, потому что свободная энергия $Al_2S_3 + FeO$ больше свободной энергии $Al_2O_3 + FeS$ и реакция при наличии чистого (в виде отдельной твердой фазы) Al_2S_3 должна пойти справа налево. Согласно данным Фогеля и Гиллема (Vogel u. Hillem, 1942—1943), в системе Al_2S_3 —FeS образуется двойной сульфид, который также может обеспечить течение реакции слева направо.

Таблетка из смеси $Al_2O_3 + FeS$ тоже оставляла при 1160° на пористой подставке из Al_2O_3 пятно, издававшее на воздухе запах сероводорода.

Таким образом, систему FeS — FeO — Al_2O_3 необходимо рассматривать как взаимную, неинвариантное же равновесие, температура которого определена описанными выше опытами, отвечает реакции $FeS + \text{герцинит} \rightleftharpoons Al_2O_3 + \text{твердый раствор } Al_2S_3 \text{ в FeS} + \text{расплав}$. Это очень усложняет систему и от дальнейшего исследования ее пришлось отказаться за недостатком времени.



Фиг. 4. Система Ca_2SiO_4 — Fe_2SiO_4

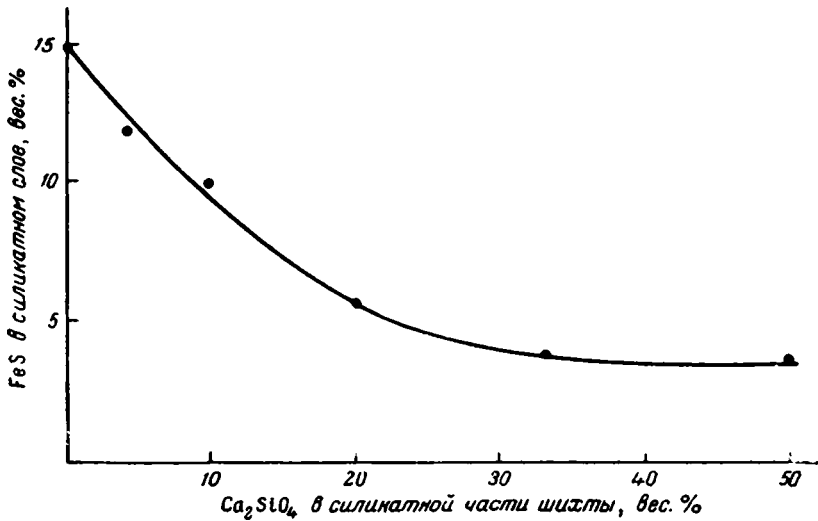
x — составы, в которых определялась концентрация при плавках в железных тиглях

Влияние добавок CaO. Силикатная часть шихты этой серии плавок составлялась из смеси Fe_2SiO_4 и Ca_2SiO_4 . Поэтому введение CaO в шихту не сопровождалось повышением основности силикатного расплава. Использование Ca_2SiO_4 представляло также удобство с экспериментальной стороны: можно было не опасаться внесения в шихту H_2O или CO_2 , чего было бы трудно избежать при использовании CaO; этого нельзя было допустить, так как присутствие воды или углекислоты вызывало бы окисление железного тигля при высоких температурах. Ca_2SiO_4 готовился из рассчитанной смеси аморфного SiO_2 и $CaCO_3$, которые после смешения и совместного истирания формовались в таблетки и обжигались в течение 4 час. при 1350° в силитовой печи, затем 3 часа при 1600° в печи с угольной трубкой и, наконец, снова 3 часа в силитовой печи при 1350 — 1400° . Последнее прокалывание проводилось для окисления небольших количеств углерода или продуктов восстановления Ca_2SiO_4 , которые могли образоваться при нагревании в угольной печи.

Опыты велись в железных тиглях так же, как при плавках смесей $Fe_2SiO_4 + Al_2O_3$, что было описано выше.

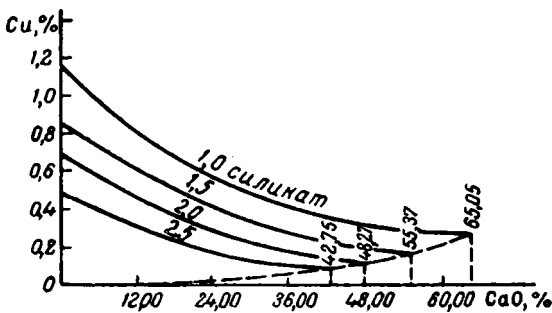
Основная серия опытов была проведена с перемешанной шихтой в тиглях-пробирках, две плавки проведены с послойным расположением шихты и одна — с использованием поверхностного течения сульфидного расплава.

Система $Ca_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$, изображенная на фиг. 4 (Белянкин и др., 1949), характеризуется наличием твердых растворов, содержащих до

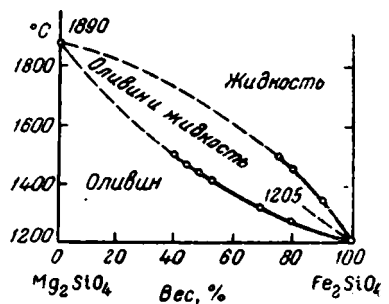


Фиг. 5. Концентрация FeS в силикатном слое в зависимости от содержания Ca_2SiO_4 при плавках в железных тиглях

60% Ca_2SiO_4 с минимумом на кривой ликвидуса при 20% Ca_2SiO_4 и 1150° . Температура плавления смесей до 50% Ca_2SiO_4 не превышает 1250° , что дало возможность вести плавки таких смесей в железном тигле.



Фиг. 6. Растворимость штейна, содержащего 30% Cu_2S (по Ванюкову)



Фиг. 7. Система $Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$

Результаты опытов сведены в табл. 2 и представлены на фиг. 5. Составы изученных силикатных смесей показаны на диаграмме фиг. 4 крестиками.

Согласно этим данным, замена Fe_2SiO_4 на Ca_2SiO_4 в силикатной части шихты вызывает уменьшение растворимости FeS.

Такое же влияние CaO наблюдал Ванюков (фиг. 6), изучавший концентрацию сульфида в шлаковых расплавах над медным штейном, содержащем 30% Cu₂S.

Таблица 2

Плавки с добавками Ca₂SiO₄ в железных тиглях при 1290°

Состав шихты, г				Состав силикатной части шихты, вес. %		Время выдержки мин.	Содержание FeS в силикатном слое вес. %
Fe ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄	FeS	Fe	Fe ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄		
5	—	3,5	2,0	100	—	120	14,7
4,8	0,2	2,5	2,5	96,0	4,0	80	11,8
4,5	0,5	2,5	2,5	90,0	10,0	120	9,9
4,0	1,0	3,0	2,0	80,0	20,0	120	5,5
4,0	1,0	4,0	1,8	80,0	20,0	120	5,5
0,50*	0,25	3	2	66,7	33,3	180	4,7
2,5	2,5	3,0	2,0	50,0	50,0	120	3,8
2,5	2,5	4,0	1,0	50,0	50,0	120	3,6

* Опыт со вставным тиглем. Силикатная и сульфидная часть шихты помещены раздельно.

Влияние добавок MgO. Добавка MgO вводилась в шихту в виде MgSiO₄, который синтезировался из MgO и SiO₂ так же, как это было описано выше с Ca₂SiO₄. Из Fe₂SiO₄ и Mg₂SiO₄ плавкой в железном тигле с мешалкой в атмосфере азота был приготовлен оливин. В системе Fe₂SiO₄—Mg₂SiO₄ (фиг. 7) образуется непрерывный ряд твердых растворов, температуры плавления которых резко возрастают с увеличением концентрации Mg₂SiO₄. Поэтому мы вынуждены были ограничиться плавками, шихта которых в ее силикатной части содержала не более 15% Mg₂SiO₄.

Результаты плавки сведены в табл. 3, из которой следует, что концентрация FeS в силикатной фазе практически не изменяется с увеличением содержания Mg₂SiO₄. Таким образом, влияние MgO на растворимость FeS резко отличается от влияния CaO.

Таблица 3

Плавки с добавками Mg₂SiO₄ в железных тиглях при 1290°

Состав шихты, г				Состав силикатной части шихты, вес. %		Длительность выдержки мин.	Содержание FeS в силикатном слое вес. %
Fe ₂ SiO ₄	Оливин, 85% Fe ₂ SiO ₄ , 15% Mg ₂ SiO ₄	FeS	Fe	Fe ₂ SiO ₄	Mg ₂ SiO ₄		
5,00	—	3,0	2,0	100	—	180	14,6
3,5	1,5	2,5	2,5	95,5	4,5	180	14,3
2,5	2,5	2,5	2,5	92,5	7,5	180	14,3
—	5,0	3,0	2,0	85,0	15,0	90	14,5
—	5,0	3,0	2,0	85,0	15,0	180	14,4

ПЛАВКИ В КВАРЦЕВЫХ И КОРУНДИЗОВЫХ ТИГЛЯХ

Поскольку плавки в железных тиглях давали возможность определить только распределение FeS между силикатным и сульфидным расплавом, насыщенным металлическим железом, необходимо было проверить

полученные результаты в опытах с сульфидами, не содержащими большого избытка железа. Для таких исследований металлургические тигли, конечно, непригодны. Однако и керамические тигли, не взаимодействующие с FeS, также не остаются достаточно инертными, так как силикатные расплавы, содержащие большие количества FeO, энергично взаимодействуют со всеми известными нам керамическими массами.

Поэтому при выборе тиглей мы вынуждены были отказаться от возможности вести исследование в инертных сосудах и остановились на использовании тиглей из кварцевого стекла и корундизовой массы (96—98% Al_2O_3).

Кварцевые тигли увеличивали в процессе плавки содержание SiO_2 , корундизовые тигли отдавали расплаву некоторое количество Al_2O_3 . Однако оба эти окисла входили в состав исходной шихты (в корундизовых тиглях исследовались расплавы, содержащие Al_2O_3), так что влияние их носило чисто количественный характер и было довольно постоянным во всех опытах. Применение других тиглей могло вызвать еще большие затруднения тем, что усложняло бы изучавшиеся системы привнесением новых компонентов.

После достаточно длительной выдержки шихты при высокой температуре в тигле образуются одна или две жидкие фазы, которые приходят к равновесию между собой и со стенками тигля.

Задачей исследования было определение концентрации FeS в верхнем силикатном слое или, точнее говоря, определение распределения FeS между двумя несмешивающимися жидкостями — силикатной и сульфидной.

Это может быть выполнено следующими двумя приемами:

1) определением путем химического анализа составов двух равновесных жидкостей,

2) проведением серии плавов с последовательным увеличением количества FeS в шихте; при этом отмечается количество FeS, при котором впервые образуется минимальный объем сульфидной жидкости.

Оба приема крайне осложняются тем, что экспериментатор изучает содержимое тигля после его охлаждения и очень трудно получить гарантию того, что остывший сплав достаточно точно воспроизводит состояние его (в смысле валового химического состава фаз) при высокой температуре.

При плавках в железных тиглях результаты определений могли быть проверены с помощью поверхностного течения сульфидного расплава, как это было описано. Воспользоваться этим способом для проверки результатов плавов в кварцевых или корундовых тиглях, к сожалению, невозможно.

Одним из решающих средств для повышения надежности опытов является возможно более быстрое охлаждение тигля, для чего была построена специальная аппаратура.

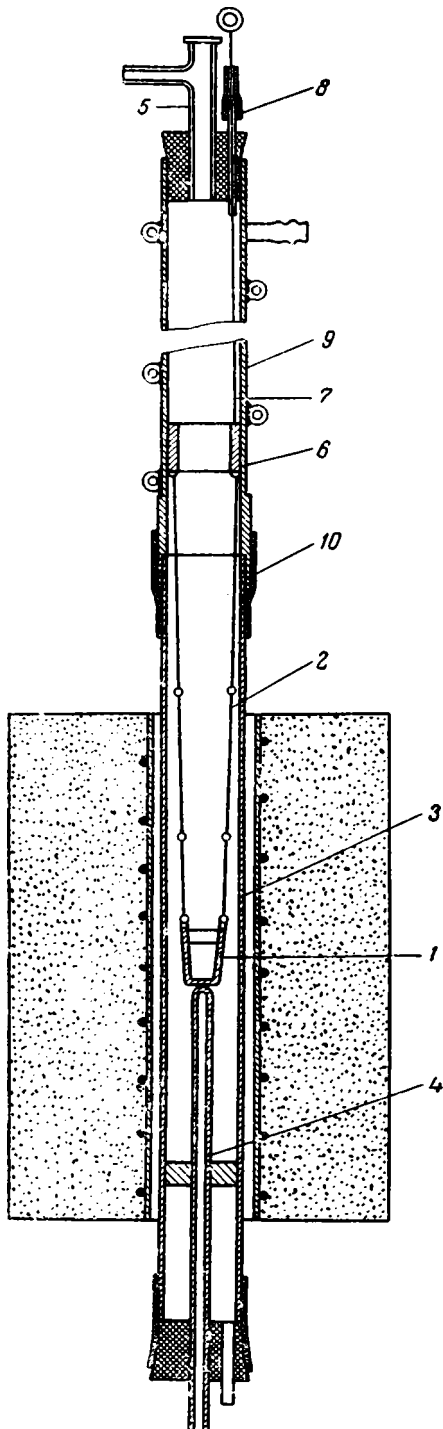
Плавки велись на установке, схема которой приведена на фиг. 8. Тигель 1 с помощью железных, никелевых или кварцевых цепочек 2 подвешивается в газонепроницаемой фарфоровой трубке 3, помещенной в вертикальную печь. Температура тигля может измеряться термопарой, защитная трубка которой 4 помещается снизу в непосредственной близости к тиглю. Можно также измерять температуру оптическим пирометром, который визируется на тигель сверху через визирную трубку 5. Цепочки, на которых подвешивается тигель, прикрепляются к шайбе 6. Последняя с помощью стального прутка 7 (диаметром 3 мм), выходящего из печи через резиновое уплотнение 8, может передвигаться вдоль медной трубки 9 (холодильник), снабженной для охлаждения медным змеевиком. Когда шайба 6 с помощью стального прутка переводится в крайнее верхнее положение, тигель 1 перемещается в холодильник 9. Азот, очищенный от следов кислорода

промывкой через сплав $K + Na$ при 170° , подается сверху через визирную трубку 5 и выводится через нижнюю пробку. Герметичность установки обеспечивается резиновыми пробками и муфтой 10, соединяющей фарфоровую трубку с холодильником.

Перед началом плавки тигель (объемом $1,5-4 \text{ см}^3$) с шихтой помещается в холодильник и одновременно с продувкой установки азотом начинается разогрев печи до температуры опыта. Пропустив через установку 5—6 л азота, тигель медленно опускают до температурного центра печи. По истечении заданного времени выдержки тигель быстро перемещают в холодильник. Таким образом, и сам процесс плавки, и охлаждение происходят в атмосфере азота. Скорость охлаждения в описанной установке большая, чем в применявшейся нами раньше, потому что одновременно с тиглем охлаждаются только легкие подвески, в то время как при установке тигля на керамическом основании охлаждение задерживалось присутствием тяжелой разогретой подставки.

Скорость охлаждения, конечно, можно было бы увеличить еще больше, погружая тигель в охлаждающую жидкость. Однако от этого решено было отказаться, потому что при сравнительно большом объеме тигля выигрши был бы небольшим, а опасность перемешивания слоев в тигле вследствие проникновения в него через трещины охлаждающей жидкости уменьшила бы надежность опыта.

На фиг. 9 схематично представлены разрезы тиглей после плавки сульфидно-силикатных смесей на описанной установке. Налюдалось четыре типичных вида остывшего сплава. В некоторых случаях сульфидная часть образовывала сидящую на дне каплю 1, не смачивающую стенки тигля и отделенную от них тонкой пленкой силиката. Верхняя силикатная часть сплава 2 совершенно свободна от крупных включений сульфида. Усадочные раковины отсутствуют (фиг. 9, а). В других случаях (фиг. 9, б) наблюдалось образование усадочной раковины 3, расположенной на

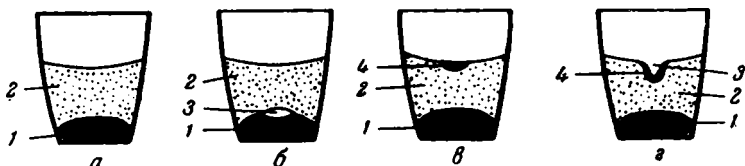


Фиг. 8. Установка для плавки в атмосфере азота

1 — тигель; 2 — пелочки для подвешивания тигля; 3 — фарфоровая трубка; 4 — защитная трубка термопары; 5 — визирная трубка; 6 — скользящая шайба; 7 — стальной прут; 8 — резиновое уплотнение; 9 — холодильник; 10 — резиновая муфта

границе между сульфидным и силикатным слоями. Часто наряду с сульфидом, скопившимся на дне, наблюдалось отделение сульфидной фазы в верхней части тигля, у самого мениска силикатного слоя (фиг. 9, *а*). В плане это сульфидное включение обычно имело форму правильного круга, расположенного центрально. Иногда все включение имело форму правильного шарового сектора, легко отделяющегося от силикатной части. Чаще, однако, включение в вертикальном разрезе имело неправильную форму и заключало в себе маленькую усадочную раковинку. На фиг. 9, *г* представлено расположение верхнего сульфидного слоя в тех случаях, когда усадочная раковина лежит на самой поверхности и ее стенки покрыты сульфидным слоем.

Объем сульфидного слоя, выделившегося в верхней части тигля, не превышал 5—10 мм³ (вес 0,02—0,04 г). В большинстве случаев объем был в несколько раз меньше указанной величины.



Фиг. 9. Схематический разрез тиглей после плавки сульфидносиликатных смесей

Возникновение верхнего («вторичного») сульфидного слоя может быть объяснено следующим образом. При охлаждении силикатного слоя, содержащего некоторое количество растворенного FeS часть последнего вследствие уменьшения растворимости с понижением температуры выделяется из расплава в виде несмешивающейся жидкости. Эта сульфидная жидкость может погрузиться на дно и присоединиться к основной массе сульфида. Возможно, однако, что нижний сульфидный слой замыкается кристаллизующимся силикатом. Тогда, если затвердевание расплава начинается со стенок и дна тигля, в то время как вторичная сульфидная фаза остается еще жидкой, может произойти поднятие капельки сульфида, находящейся на затвердевающем силикате. Если при этом температура затвердевания сульфидной фазы ниже силикатной, то сульфидная капелька будет выжата в место затвердевания последних порций силиката, т. е. в температурный центр тигля, остывающего в данных условиях.

Приведенное объяснение подтверждается следующим:

1. Сульфидная часть шихты одной из плавки содержала большой избыток железа, кристаллы которого можно было наблюдать в нижнем сульфидном слое. Верхний сульфидный слой, если бы он образовался за счет механического захвата, после затвердевания также должен был бы содержать кристаллы металлического железа, чего фактически не наблюдалось.

2. Сульфидная фаза данных плавки затвердевает при более низких температурах, чем силикатная. Действительно, сульфидная фаза верхнего слоя во всех случаях состоит, согласно микроскопическим наблюдениям, из смеси FeS + FeO (вюстит), температура плавления которых ниже 1190° (температура плавления FeS) и близка к 920° (температура эвтектики FeS + FeO). Наиболее низкие температуры плавления исследованных тройных силикатных систем лежат значительно выше: FeO — Al₂O₃ — SiO₂ 1073°, CaO — FeO — SiO₂ 1150° и FeO — MgO — SiO₂ 1178°.

3. Во всех случаях, когда происходило образование усадочной раковины, располагающейся всегда в тепловом центре слитка, около нее обнаруживалась сульфидная фаза. В ряде плавки, проведенных таким обра-

зом, что охлаждение тигля шло сверху (для чего тигель не поднимался в холодильник, а только передвигался в верхнюю часть печи), образование верхнего сульфидного слоя никогда не наблюдалось.

Таким образом выделение вторичной сульфидной жидкости может служить подтверждением значительной растворимости сульфидов в силикатных расплавах и является своего рода моделью ликвационного отделения сульфидной магмы от родоначальной.

С точки зрения экспериментальной задачи, поставленной в настоящем исследовании, описанные выше явления крайне осложняли работу. Действительно, образование верхнего сульфидного слоя свидетельствовало о том, что определяемое химическим анализом содержание FeS в остывшем силикатном слое меньше содержания его при высокой температуре. При этом не было гарантии в том, что одновременно с выжиманием части растворенного FeS в верхний слой не происходило также (и может быть более значительное) оседание его в нижний, что, конечно, могло или даже должно было происходить и в тех случаях, когда температурный центр остывавшего тигля находился внизу и верхний сульфидный слой не возникал совсем.

Количество FeS, выжимавшегося в верхний слой, само по себе было невелико по сравнению с общим количеством сульфида, остававшегося в затвердевшем силикатном слое, и могло быть учтено расчетной поправкой или присоединением верхнего сульфидного слоя к силикатному перед химическим анализом. В большинстве случаев количеством FeS в верхнем сульфидном слое, судя по его объему, можно было вообще пренебречь. Наоборот, количество FeS, успевшее присоединиться к нижнему сульфидному слою, могло иметь гораздо большее значение, поскольку сила тяжести увеличивала такую возможность. Размеры этой возможной ошибки оставались без всякой оценки и никакое увеличение скорости охлаждения тигля (размеры которого не могли быть слишком малыми) не давало гарантии в получении надежных результатов.

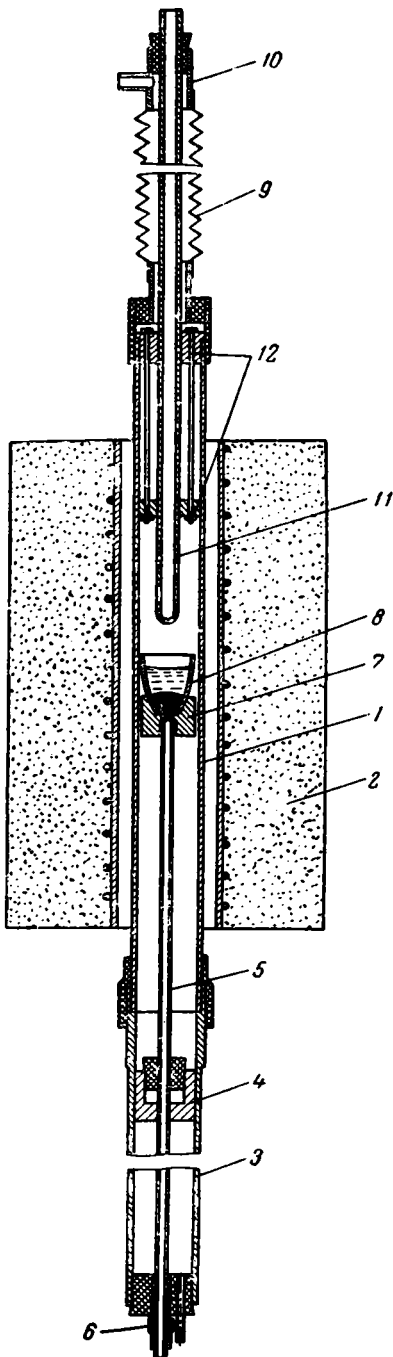
Наблюдение описанных выше явлений заставило также отказаться от определения растворимости FeS по тому наименьшему количеству сульфида в шихте, при котором в тигле уже появляется отдельный сульфидный слой. Появление такого слоя может наступить при охлаждении гомогенного расплава.

В связи со всем изложенным возникла настоятельная необходимость в разработке экспериментальных приемов, с помощью которых можно было бы проверять данные, получаемые при определении растворимости на основании химических анализов остывших слоев.

С этой целью была построена установка (фиг. 10), с помощью которой можно, не охлаждая тигель, отбирать пробу из силикатного слоя.

К фарфоровой газонепроницаемой трубке 1, установленной вертикально в печи 2, снизу на резиновой муфте присоединен холодильник 3. Холодильник представляет собой латунную трубку с напаянным меевиком. Внутри этой трубки может перемещаться втулка 4, сквозь которую проходит жестко связанный с нею защитный чехол термопары 5. Последний снизу выходит наружу через резиновое уплотнение 6, обеспечивающее герметичность установки при перемещении защитной трубки термопары, на верхнем конце которой укрепляется огнеупорная подставка 7, несущая тигель 8. При помощи этого устройства можно переводить тигель из горячей зоны печи в холодильник (или обратно,) не нарушая герметичности.

К верхней части фарфоровой трубки 1 посредством резиновой муфты и пробки присоединена гофрированная резиновая трубка 9. К верхней части последней присоединен латунный патрубок 10, в котором на резиновой пробке укреплена фарфоровая пробоотборная трубка 11 (с внутренним диаметром 8 мм).



Фиг. 10. Установка для отбора пробы из расплава при высоких температурах

1 — фарфоровая трубка; 2 — печь; 3 — холодильник; 4 — скользящая втулка; 5 — зажимный чехол термопары; 6 — резиновое уплотнение; 7 — подставка тигля; 8 — тигель; 9 — гофрированная резиновая трубка; 10 — латунный патрубок; 11 — пробоотборная трубка; 12 — железные шайбы

Пробоотборная трубка может перемещаться вдоль своей осп. При этом центральное, по отношению к трубе 1, положение ее обеспечивается двумя железными шайбами 12, скрепленными железными же тягами.

Пробоотборная трубка внизу запаяна и на высоте 15—18 мм имеет широкое боковое отверстие, в которое заливается расплав при погружении трубки в тигель. Сверху пробоотборная трубка с помощью стеклянного тройника (не показанного на чертеже) соединяется с боковым отростком патрубка 10 и присоединяется к прибору, из которого в установку подается очищенный азот. Азот отводится через трубку, проходящую через нижнюю пробку холодильника и соединенную со склянкой Тищенко, наполненной серной кислотой.

Тигель, наполненный шихтой, перед плавкой помещается в холодильник и после продувки установки азотом, которая проводится одновременно с разогреванием печи, переводится в центр ее. Во время выдержки тигля при заданной температуре пробоотборная трубка расположена над тиглем в непосредственной близости к нему и выдерживается, следовательно, при той же температуре. Для отбора пробы пробоотборную трубку опускают на несколько секунд в тигель, и верхний силикатный слой затекает в нее.

Работа велась в тиглях, вмещавших 50 г шихты. Высота сульфидного слоя была 5—6 мм, боковое же отверстие пробоотборной трубки находилось на 20—25 мм выше. Так как, кроме того, диаметр тигля у дна (≈ 25 мм) значительно превышал внешний диаметр пробоотборной трубки (12 мм), то поднятие уровня сульфидного слоя во время отбора пробы не превышало 2—3 мм. Таким образом, возможность захвата сульфидной фазы пробоотборной трубкой исключалась.

По истечении нескольких секунд пробоотборная трубка переводилась в верхнее положение, где происходило быстрое остывание пробы. Одновременно и тигель опускался в холодильник.

Тигель после опыта разбивался, силикатный слой отделялся от сульфидного и производился химический анализ их. Так же извлекалась и анализировалась проба из пробоотборной трубки. Сопо-

ставлением данных анализов силикатного слоя из тигля и из пробы можно было проверить, насколько изменяется состав силикатного слоя в процессе охлаждения. Следует иметь в виду, что охлаждение тигля в этих плавках шло значительно медленнее, чем в установке, показанной на фиг. 8, где плавки велись в маленьких тиглях, вмещавших не более 4—6 г шихты, которые к тому же значительно быстрее могли переводиться в холодильник. Таким образом, результаты определения равновесия проверялись в более жестких условиях.

Результаты плавки с отбором проб сведены в табл. 4. В одной из плавки составные части шихты не перемешивались, а помещались слоями: снизу FeS, сверху силикатная смесь. Это дало возможность проверить достижение равновесия при растворении FeS в результате диффузии. Как следует из таблицы, содержание FeS в отобранной при высокой температуре пробе и в силикатном слое, затвердевшем в тигле, практически одинаковы (графы 11 и 17). Это означает, что для расплавов, которые исследовались в настоящей работе, опасение значительного изменения концентрации в силикатной фазе во время охлаждения отпадает¹. Некоторые результаты этой серии плавки обсуждаются ниже, вместе с другими плавками.

Влияние добавок CaO при плавках в кварцевых и корундовых тиглях. Для производства плавки использовалась установка, показанная на фиг. 8. Шихта составлялась из смеси $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{FeS}$ при плавках в кварцевых тиглях и из смеси $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeS}$ при плавках в тиглях корундовых. В обоих случаях тигель не оставался инертным. В первом случае расплав обогащался SiO_2 до концентрации, близкой к насыщению, что подтверждается химическим анализом сплавов и положением их на диаграмме состояния системы FeO—CaO— SiO_2 . При плавках в корундовых тиглях в шихту заблаговременно вводилось постоянное во всех опытах количество Al_2O_3 , что значительно уменьшало взаимодействие тиглей, состоящих из почти чистого Al_2O_3 , с расплавом.

При составлении шихты необходимо было учитывать также следующее.

Сульфидная фаза, скапливающаяся на дне тигля при достаточно большом содержании FeS в шихте, не остается инертной. Она растворяет значительное количество окислов, изменяя таким образом состав силикатного слоя. Больше всего переходит в сульфидный расплав FeO, концентрация которого зависит от состава силикатного слоя. Иначе говоря, при плавках сульфидно-силикатных железистых смесей наблюдается не только распределение FeS между сульфидной и силикатной фазами, но и распределение FeO. Чем больше сульфидной фазы образуется на дне тигля, тем больше, при прочих равных условиях, будет отнято FeO от силикатной фазы. Концентрация FeS в силикатном слое зависит поэтому от количества сульфида, взятого для составления шихты. При большом избытке FeS в шихте силикатная часть расплава может измениться весьма существенно благодаря уменьшению содержания FeO и возрастанию ее кислотности (содержания SiO_2), что значительно уменьшает равновесную концентрацию FeS (в силикатном расплаве).

По этой причине шихта, содержащая слишком много FeS, часто не могла быть расплавлена даже при 1400° , хотя силикатная часть шихты, согласно данным соответствующих тройных систем, имела значительно более низкую температуру плавления.

Правильнее всего было бы поэтому производить полный химический анализ обоих слоев каждой плавки с тем, чтобы определить зависимость

¹ Результаты этой проверки нельзя, конечно, переносить на всякие исследования такого рода, так как при работе с менее вязкими расплавами или вследствие других обстоятельств изменение валового состава жидкой фазы при охлаждении может быть значительно большим.

Плавки с отбором пробы при 1240° С

№ плавки	Состав шихты г				Состав силикатной части шихты, вес. %				Время выдержки мин.	Состав пробы, вес. %					Сумма	Содержание FeS в силикатном слое тигля, вес. %	Состав сульфидной фазы в тигле, вес. %			
	Fe ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄	Al ₂ O ₃	FeS	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃		FeS	SiO ₂	FeO	CaO	Al ₂ O ₃			FeS	FeO	Fe	SiO ₂
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	28,00	—	5,60	6,40	25,0	58,3	—	16,7	60	9,97	—	—	—	—	—	9,60	72,3	26,5	1,2	Следы
2	28,00	—	5,60	5,60	25,0	58,3	—	16,7	120	9,69	—	—	—	—	—	9,39	—	—	—	—
3*	28,00	—	5,60	5,60	25,0	58,3	—	16,7	60	9,84	27,3	44,5	—	17,2	98,8	9,51	71,3	27,6	1,1	Следы
4	28,00	2,80	5,60	5,60	25,8	53,8	5,0	15,4	60	4,46	—	—	—	—	—	4,87	—	—	—	—
5	28,00	5,60	5,60	5,60	26,4	50,0	9,3	14,3	60	3,29	29,2	39,3	10,3	16,1	98,2	3,09	54,3	41,2	3,0	1,5

* Плавка шихты, расположенной слоями: снизу сульфид, сверху силикатная смесь.

распределения FeS и FeO от концентрации остальных компонентов в каждой фазе. Не располагая такой возможностью мы вынуждены были пойти по пути, менее строгому, но зато не столь трудоемкому, дававшему, однако, возможность найти основные закономерности, более точное (в количественном отношении) определение которых и не входило в задачу настоящего исследования.

Хорошим выходом из создавшегося положения было бы определение того минимального количества FeS, при котором шихта данного состава начинает отделять сульфидную фазу, для чего необходимо было бы провести для каждой силикатной смеси ряд плавов с постепенно увеличивающимся количеством FeS. Это дало бы возможность определить растворимость FeS в силикатном расплаве, не изменяя его состава. Главным препятствием для проведения таких опытов было уже описанное выше явление выжимания сульфидной фазы при затвердевании гомогенного силикатного расплава, содержащего растворенный сульфид. Плавки шихты, содержащей очень малое количество FeS, создавали, кроме того, возможность быстрого изменения состава сульфида вследствие испарения серы и обогащения его железом.

Поэтому было решено остановиться на таком составе шихты, при котором после расплавления ее сульфидная жидкость выделялась в небольшом количестве и не очень сильно изменяла состав силикатного слоя.

Это изменение, к сожалению, было неодинаковым в разных плавках, так как количество сульфидного слоя (а значит, и количество FeO в нем) зависело от избытка FeS, не растворившегося в силикате. Тем не менее, влияние различных добавок на растворимость FeS проводимыми опытами могло быть выяснено с достаточной надежностью. Разберем для примера плавки № 5, 6 и 7 в кварцевых тиглях (табл. 5). Силикатная часть шихты всех этих плавов одинакова, количество FeS разное. В плавке № 5 сульфидная жидкость не образовалась. В плавках № 6 и 7 вес сульфидной фазы по приближенной оценке составлял соответственно 0,2 и 0,6 г при концентрации в силикатном слое 7,9 и 7,4%. Разность концентраций FeS в силикатном слое (0,5%) обусловлена тем, что в плавке № 7 сульфидная фаза поглотила FeO больше, чем в плавке № 6. Однако эта разность невелика и с подобным возможным расхождением результатов разных плавов пришлось примириться. Другие плавки этой серии (кроме № 2 и 3) имели одинаковое количество FeS в шихте. При этом вес сульфидной фазы, скапливавшейся на дне, колебался от 0,30 до 0,42 г.

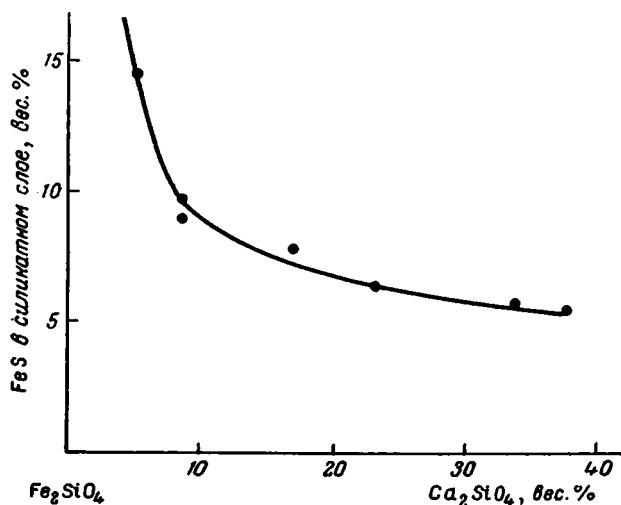
Все плавки были проведены при 1240°. Выбор этой температуры обусловлен с одной стороны, необходимостью иметь возможность изменять в довольно широких пределах состав шихты, а с другой стороны, потому, что температура опытов не могла быть слишком высокой из-за опасности испарения серы и обогащения сульфидного слоя металлическим железом. Кварцевые тигли в большинстве случаев также не могли быть использованы при более высоких температурах, так как кристаллизация стекла идет очень быстро.

Результаты плавов в кварцевых тиглях с добавками Ca_2SiO_4 представлены на фиг. 11. Как следует из этого графика, замена Fe_2SiO_4 на Ca_2SiO_4 в составе силикатной части шихты приводит к значительному уменьшению растворимости FeS.

В табл. 6 даны анализы силикатного слоя некоторых плавов этой серии. При этом все железо, определенное анализом, за вычетом количества, необходимого для образования FeS, пересчитано на FeO. Фактически, конечно, в расплаве присутствует также и Fe_2O_3 (или Fe_3O_4). Этим объясняется, почему сумма анализов в табл. 5 значительно меньше 100%. По тем же причинам сумма анализов силикатной части плавов с отбором проб также меньше 100% (табл. 4, графа 16).

Во всех случаях содержание SiO_2 после плавки увеличивается, а содержание FeO уменьшается. Увеличение процентного содержания SiO_2 вызвано главным образом растворением стенок кварцевого тигля. Некоторое увеличение содержания SiO_2 связано с переходом части FeO из силикатной в сульфидную фазу. Но эта величина не может быть значительной, так как несмотря на большое уменьшение содержания FeO в силикатном расплаве в нем одновременно появляется FeS ; об этом же свидетельствует незначительное изменение содержания CaO .

В полном соответствии с этим в плавках с отбором пробы (табл. 4), проводившихся в корундовых тиглях, содержание SiO_2 увеличивается незначительно, главным образом вследствие уменьшения FeO , переходящего в сульфидную фазу.



Фиг. 11. Концентрация FeS в силикатном слое в зависимости от содержания Ca_2SiO_4 при плавках в кварцевых тиглях

Уменьшение концентрации FeO вызвано разбавлением силикатного расплава от растворения кварцевых тиглей и переходом FeO в сульфидную фазу. Металлическое железо также переходит в сульфидную фазу с одновременным увеличением содержания трехвалентного железа в силикатном расплаве.

Полученные в настоящем исследовании экспериментальные данные недостаточны для количественного разбора всех этих равновесий. Качественное подтверждение высказанным положениям дает однако следующее.

1. В шлифах сульфидной фазы всегда видно большое количество эвтектики вюстит—пирротин (фиг. 12). Большое количество FeO обнаружено также химическими анализами сульфидной фазы плавков с отбором пробы (см. табл. 4). Среди плавков этой серии есть такие (например, плавка 5, табл. 4), в сульфидном слое которых вюстит кристаллизовался раньше пирротина (фиг. 13).

Это может произойти лишь при содержании FeO свыше 30% (см. диаграмму $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$; Одьшанский, 1950₁), что подтверждается химическим анализом (41,2% FeO , согласно табл. 4). При таком содержании FeO в сульфидной фазе, в ней в значительных количествах растворяется фаялит, кристалл которого виден на фиг. 13. В плавке № 3 табл. 4 глиф сульфидного слоя имеет микроструктуру, аналогичную показанной на фиг. 13.

Плавки с добавками Ca_2SiO_4 в кварцевых тиглях при 1240°

№ плавки	Состав шихты, г			Состав силикатной части шихты, вес. %		Длительность выдержки, мин.	Содержание FeS в силикатном слое, вес. %	Примечания
	Fe_2SiO_4	Ca_2SiO_4	FeS	Fe_2SiO_4	Ca_2SiO_4			
1	2,0	0,1	0,6	95,2	4,8	60	14,5	В тигле два слоя Сульфидный слой не образовался
2	2,0	0,2	0,2	90,9	9,1	60	8,3	
3	2,0	0,2	0,4	90,9	9,1	60	9,6	В тигле два слоя То же
4	2,0	0,2	0,6	90,9	9,1	60	8,8	
5	2,0	0,4	0,2	83,3	16,7	60	7,7	Сульфидный слой не образовался
6	2,0	0,4	0,4	83,3	16,7	60	7,9	
7	2,0	0,4	0,8	83,3	16,7	60	7,4	В тигле два слоя То же
8	2,0	0,6	0,6	76,9	23,1	60	6,4	
9	2,0	1,0	0,6	66,7	33,3	60	5,9	» »
10	2,0	1,2	0,6	62,5	37,5	40	5,47	» »
11	2,0	1,2	0,6	62,5	37,5	60	5,48	» »
12	2,0	1,2	0,6	62,5	37,5	90	5,53	» »
13	2,0	1,5	0,6	57,2	42,8	60	—	Шихта полностью не расплавилась

Таблица 6

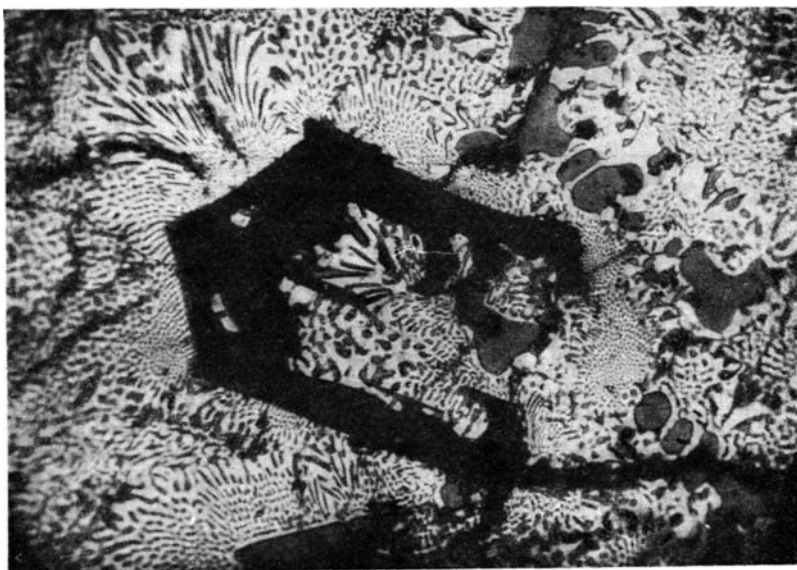
Результаты анализов силикатных слоев некоторых плавков с добавками Ca_2SiO_4

№ плавки табл. 5	Состав силикатной части шихты, вес. %			Количество FeS к весу силикатной части шихты, вес. %	Состав силикатного слоя, вес. %				
	SiO_2	FeO	CaO		SiO_2	FeO	CaO	FeS	Сумма
3	30,5	63,6	5,9	18,2	34,8	47,2	5,8	9,6	97,4
4	30,5	63,6	5,9	27,3	35,5	45,8	5,9	8,8	96,0
10	31,9	43,7	24,4	18,8	38,2	31,8	22,7	5,5	98,2

2. Переход металлического железа в сульфидную фазу из силикатной вызван следующими обстоятельствами. Использованный для плавков фаялит синтезировался в железных тиглях; расплав этого препарата очень близок к состоянию равновесия с твердым металлическим железом. В этих условиях расплавленный фаялит содержит 1—1,5% Fe_2O_3 . Если привести такой расплав в контакт с жидким сульфидом, то равновесие сдвигается в сторону образования силикатной жидкости, содержащей больше Fe_2O_3 , в то время как сульфидная жидкость несколько обогащается железом. Процесс остановится, когда активности железа в силикатном и сульфидном расплавах выравняются. CaO благоприятствует переходу железа в сульфидную фазу, так как равновесные расплавы, содержащие CaO, всегда обогащены Fe_2O_3 . Анализы сульфидной фазы, приведенные в табл. 4, подтверждают присутствие избыточного железа. Количество последнего, однако, мало, и оно входит в эвтектику (эвтектика в тройной системе $\text{Fe} + \text{FeS} + \text{FeO}$ содержит 5% Fe).

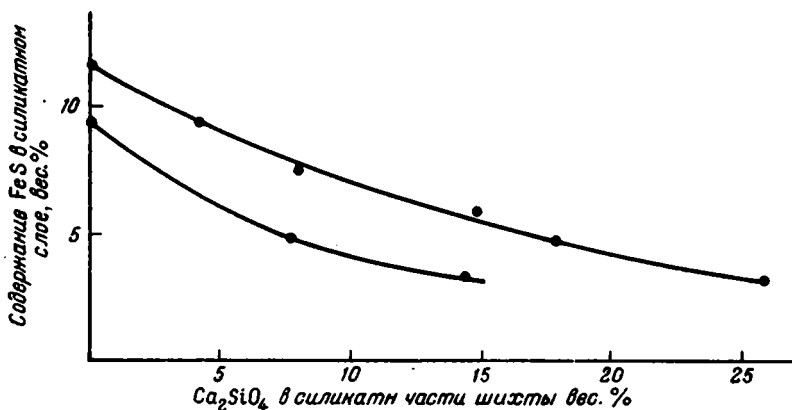


Фиг. 12. Аншлиф сульфидного слоя плавки № 6 табл. 5. Светлые округлые выделения—пирротин, тонкоструктурная часть—эвтектика, состоящая главным образом из FeS и FeO. Увел. 320



Фиг. 13. Аншлиф сульфидного слоя плавки № 5 табл. 4. Темный большой кристалл — фаялит, округлые более светлые выделения — вюстит, эвтектика. Увел. 430

Как следует из табл. 6, вместе с внесением в шихту CaO увеличивается растворимость стенок кварцевого тигля. Увеличение концентрации SiO₂ в силикатном расплаве само по себе значительно уменьшает растворимость сульфида, поэтому было бы желательно проверить действие CaO в условиях, когда внесение последнего не сопровождается значительным возрастанием кислотности расплава. Это оказалось возможным при проведении



Фиг. 14. Концентрация FeS в силикатном слое в зависимости от содержания Ca₂SiO₄ при плавках в корундовых тиглях

Нуль абсциссы для верхней кривой 87% Fe₂SiO₄, 13% Al₂O₃; нуль абсциссы для нижней кривой 83,3% Fe₂SiO₄, 16,7% Al₂O₃.

опытов в корундовых тиглях. В этих опытах в шихту всегда добавлялось постоянное количество Al₂O₃, благодаря чему взаимодействие между расплавом и стенками тигля становилось незначительным (см. табл. 4). Это давало возможность выяснять действие добавок CaO при почти постоянном количестве Al₂O₃ (вернее, при постоянном отношении FeO : Al₂O₃), без чего результаты опытов оказались бы совершенно не сравнимыми, так как влияние Al₂O₃ на растворимость FeS очень велико.

Результаты этой серии плавок сведены в табл. 7 и вместе с результатами плавки на установке с пробоотборной трубкой (фиг. 10) представлены

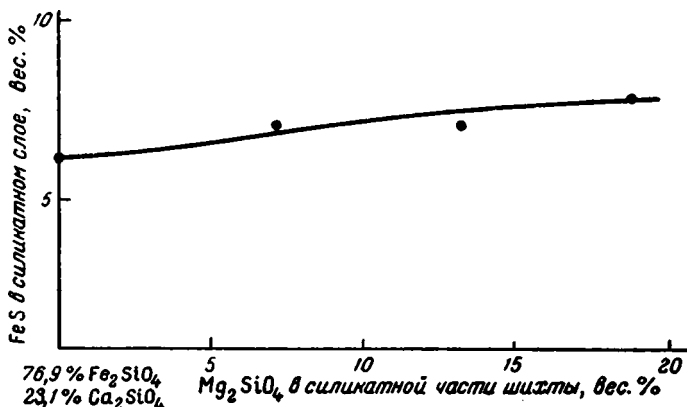
Таблица 7

Плавки с добавками Ca₂SiO₄ в корундовых тиглях при 1240°

Состав шихты, г				Состав силикатной части шихты, вес. %			Время выдержки, мин.	Содержание FeS в силикатном слое, вес. %
Fe ₂ SiO ₄	Al ₂ O ₃	Ca ₂ SiO ₄	FeS	Fe ₂ SiO ₄	Al ₂ O ₃	Ca ₂ SiO ₄		
4	0,6	—	0,8	86,9	13,1	—	45	11,7
4	0,6	—	0,8	86,9	13,1	—	60	11,2
4	0,6	—	0,8	86,9	13,1	—	90	11,5
4	0,6	0,2	0,8	83,3	12,6	4,1	60	9,4
4	0,6	0,4	0,8	80,0	12,0	8,0	60	7,5
4	0,6	0,8	0,8	74,1	11,1	14,8	60	5,9
4	0,6	1,0	0,8	71,4	10,7	17,9	60	4,7
4	0,6	1,6	0,8	64,5	9,7	25,8	60	3,2

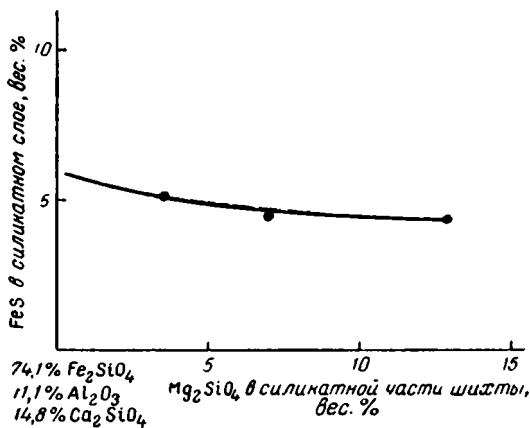
графиком на фиг. 14. Эти данные подтверждают результаты плавки в кварцевых тиглях: растворимость FeS значительно уменьшается с ростом содержания CaO в силикатном расплаве.

Влияние добавок Mg_2SiO_4 . Предварительные опыты показали, что шихта, составленная из смеси $Fe_2SiO_4 + Mg_2SiO_4 + FeS$, не могла быть расплавлена при 1240° . Влияние Mg_2SiO_4 пришлось поэтому изучать в смесях, содержавших постоянную добавку значительного количества Ca_2SiO_4 , что значительно понижало температуру плавления шихты.



Фиг. 15. Концентрация FeS в силикатном слое в зависимости от содержания Mg_2SiO_4 при плавках в кварцевых тиглях

Результаты плавки в кварцевых тиглях собраны в табл. 8. Согласно этим данным, растворимость FeS изменяется от добавок Mg_2SiO_4 незначительно. Наблюдалось даже небольшое увеличение растворимости, не намного превышающее, однако, возможные ошибки (фиг. 15).



Фиг. 16. Концентрация FeS в силикатном слое в зависимости от содержания Mg_2SiO_4 при плавках в корундовых тиглях

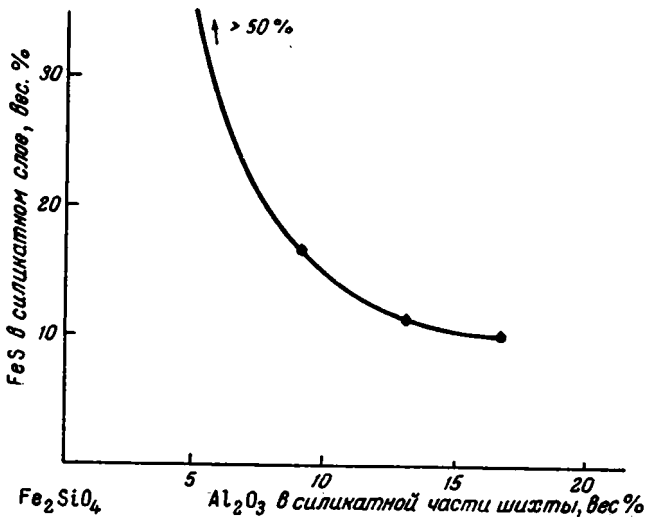
Плавки сульфидно-силикатных смесей, содержавших Al_2O_3 , в корундовых тиглях также показали незначительное изменение растворимости FeS в силикатных расплавах с изменением содержания Mg_2SiO_4 в них. В данном случае, как это следует из табл. 9 и фиг. 16, растворимость FeS с ростом содержания Mg_2SiO_4 немного уменьшается.

Влияние добавок Al_2O_3 при плавках в корундовых тиглях. При плавках смесей $Fe_2SiO_4 + Al_2O_3$, содер-

Плавки с добавками Mg_2SiO_4 в кварцевых тиглях при 1240°

Состав шихты, г				Состав силикатной части шихты, вес. %			Время выдержки, мин.	Содержание FeS в силикатном слое, вес. %
Fe_2SiO_4	Ca_2SiO_4	Mg_2SiO_4	FeS	Fe_2SiO_4	Ca_2SiO_4	Mg_2SiO_4		
2,0	0,6	—	0,6	76,9	23,1	0,0	60	6,4
2,0	0,6	0,2	0,5	71,4	21,4	7,2	60	7,4
2,0	0,6	0,4	0,5	66,7	20,0	13,3	60	7,4
2,0	0,6	0,6	0,5	62,4	18,8	18,8	30	8,2

жавших немного Al_2O_3 , отделение сульфидной фазы не наблюдалось даже при 50% FeS в шихте. Количество Al_2O_3 , при котором наступает отделение сульфидной фазы, тем меньше, чем больше содержание SiO_2 в расплаве. Образование двух жидких фаз в кварцевых тиглях наблюдается поэтому при меньших концентрациях Al_2O_3 , чем при плавках в корундовых тиглях.



Фиг. 17. Концентрация FeS в силикатном слое в зависимости от содержания Al_2O_3 при плавках в корундовых тиглях

В табл. 10 сведены результаты плавки в корундовых тиглях с добавками Al_2O_3 . Те же результаты представлены графически на фиг. 17.

Растворимость FeS, согласно этим данным, резко падает с увеличением содержания Al_2O_3 .

Таким образом, опыты, проведенные в кварцевых и корундовых тиглях, в которых можно вести плавки с сернистым железом, не содержащим большого избытка металла, дали те же результаты, что и плавки в железных тиглях.

Растворимость FeS значительно понижается с увеличением содержания CaO и Al_2O_3 , в то время как присутствие MgO в силикатном расплаве сказывается незначительно.

Плавки с добавками Mg_2SiO_4 в корундизовых тиглях при 1240°

Состав шихты, г					Состав силикатной части шихты, вес. %				Длительность выдержки, мин.	Содержание FeS в силикатном слое, вес. %
Fe_2SiO_4	Al_2O_3	Ca_2SiO_4	Mg_2SiO_4	FeS	Fe_2SiO_4	Al_2O_3	Ca_2SiO_4	Mg_2SiO_4		
4	0,6	0,8	—	0,8	74,1	11,1	14,8	0,0	120	5,9
4	0,6	0,8	0,2	0,8	71,4	10,7	14,3	3,6	90	5,1
4	0,6	0,8	0,4	0,8	68,9	10,4	13,8	6,9	120	4,4
4	0,6	0,8	0,8	0,8	64,6	9,6	12,9	12,9	120	4,5

Таблица 10

Плавки с добавками Al_2O_3 в корундизовых тиглях при 1240°

Состав шихты, г			Состав силикатной части шихты, вес. %		Время выдержки, мин.	Содержание FeS в силикатном слое, вес. %	Примечание
Fe_2SiO_4	Al_2O_3	FeS	Fe_2SiO_4	Al_2O_3			
5,00	0,25	5,00	95,24	4,76	60	~49	Образования двух слоев в тигле не наблюдалось То же
5,00	0,25	5,00	95,24	4,76	120	~49	
5,00	0,50	5,00	90,92	9,08	60	Менее 48	В тигле два слоя То же
5,00	0,40	0,80	92,6	7,4	60	16,7	
4,00	0,60	0,80	86,9	13,1	25	11,7	» »
4,00	0,60	0,80	86,9	13,1	90	11,5	» »
4,00	0,80	0,80	83,3	16,7	60	10,0	» »

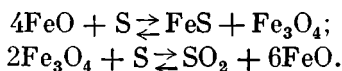
ПЛАВКИ В ПАРАХ СЕРЫ

Опасаясь испарения серы, мы избегали вести плавки с чистым FeS при температурах, превышающих 1250° . Испарение серы идет и при этих температурах, но сравнительно медленно, если пирротин не содержит большого избытка ее. Исследование взаимодействия пирротина, содержащего серы больше, чем это соответствует формуле FeS, возможно только в запаянной ампуле, предотвращающей потерю серы. Поскольку природный пирротин всегда обогащен серой, было очень интересно изучить влияние содержания серы в пирротиновом расплаве на растворимость его в расплавленных силикатах.

Несколько плавков сульфидно-силикатных смесей было проведено в ампулах из кварцевого стекла (фиг. 18). Шихта насыпалась в корундизовый тигель 1, помещенный в сосуд из кварцевого стекла 2, через верхнюю трубку 3, которая после этого запаивалась (показано на фигуре пунктиром). Одновременно сверху припаивался крючок из кварцевого стекла. Далее ампула откачивалась фарвакуумным насосом и отпаивалась у шейки 4. Шихта составлялась из смеси $Fe_2SiO_4 + Al_2O_3 + FeS + S$. Плавки велись при 1240° на установке, показанной на фиг. 8. Температура изме-

рялась платино-платинородневой терморпарой. После выдержки ампулы в печи она быстро переводилась в холодильник.

При вскрытии ампул, в которых плавилась смеси с большим содержанием серы, ощущался сильный запах SO_2 . Сера взаимодействует с окислами железа одновременно и как окислитель, и как восстановитель. Например:



На фиг. 19 представлена микрофотография аншлифа силикатного слоя, в котором видны кристаллы магнетита, что свидетельствует о значительном развитии также первой реакции.

Таким образом, каждому состоянию расплава (концентрации и температуре) соответствуют некоторые парциальные давления S и SO_2 в газовой фазе. Количественные зависимости этих взаимодействий не выяснены и изучение явлений, происходящих при плавках сульфидно-силикатных смесей, содержащих избыток серы, требует поэтому специальной и очень большой работы.

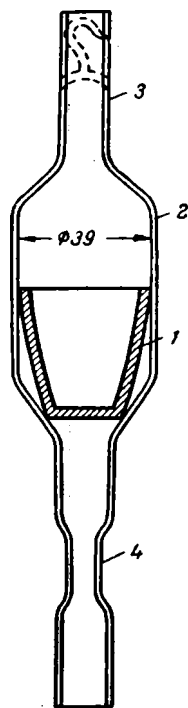
В настоящем исследовании мы ограничились немногими плавками, имея в виду получить только предварительные данные, носящие скорее качественный характер.

С экспериментальной стороны результаты, полученные в этой серии плавков, не могут считаться достаточно точными, так как концентрация FeS в силикатном слое не проверялась независимыми способами, как это было сделано в других наших исследованиях. Между тем охлаждение тигля, заключенного в ампулу, происходило недостаточно быстро. Силикатная фаза также сильно отличалась от тех, с которыми мы имели дело раньше.

Вязкость силикатного расплава, содержащего большие количества магнетита, была, возможно, слишком большой, и часть сульфида оставалась во взвешенном состоянии. В аншлифах силикатного слоя почти всех плавков этой серии видны шарообразные включения сульфида. Происхождение этих включений осталось невыясненным. Они могли остаться в жидкости вследствие большой вязкости ее или образоваться за счет уменьшения растворимости FeS при охлаждении гомогенного сульфидно-силикатного расплава. Ошибка, однако, не могла быть большой, что подтверждается достаточным совпадением результатов плавков различной длительности.

В табл. 11 собраны данные о плавках в кварцевых ампулах. Как следует из этой таблицы, растворимость FeS значительно возрастает с увеличением содержания S в сульфиде.

Анализ сульфидной фазы этой серии плавков провести, к сожалению, не представилось возможным. Сульфид плохо отделялся от силикатного расплава и не имел отчетливой поверхности раздела, поэтому отобрать надежные пробы в достаточном количестве не удалось. В аншлифах сульфидной фазы всех плавков этой серии видно, наряду с кристаллами пирротина, большое количество эвтектики $\text{FeS} + \text{FeO}$, что наблюдалось и в большинстве плавков других серий.



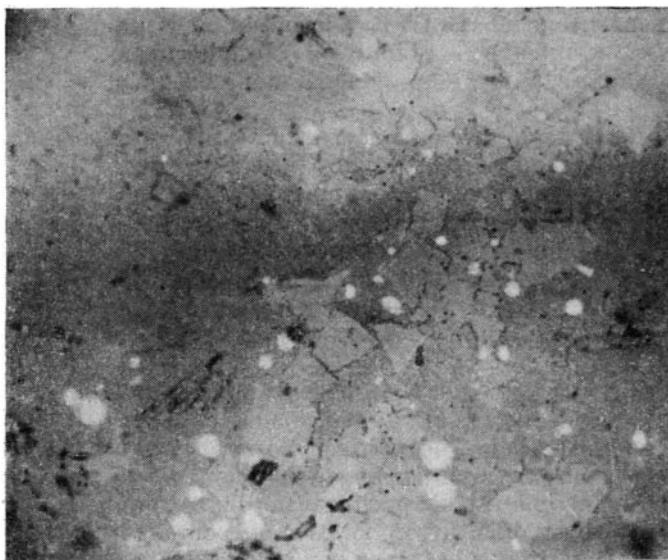
Фиг. 18. Кварцевая ампула с тиглем для плавков в парах серы

1 — тигель, 2 — кварцевая ампула, 3 — загрузочная трубка, 4 — место отпайки

Плавки в запаянных ампулах при 1240°

№ плавки	Состав шихты, г				Состав сульфидной части шихты, вес. %		Длительность выдержки, мин.	Содержание FeS в силикатном слое, вес. %
	Fe ₂ SiO ₄	Al ₂ O ₃	FeS	S	Fe	S		
1	4	0,8	1,4	—	63,1	36,9	60	10,4
2	4	0,8	1,4	0,05	60,9	39,1	90	13,1
3	4	0,8	1,4	0,06	60,5	39,5	60	13,1
4	4	0,8	1,4	0,10	56,3	43,7	60	16,5
5	4	0,8	1,4	0,10	56,3	43,7	120	17,0
6	4	0,8	0,8	0,20	50,5	49,5	60	*

* Слой в тигле отчетливо не разделился; анализ невозможен.



Фиг. 19. Аншлиф силикатного слоя плавки № 4 табл. 11; светлые шарообразные выделения — сульфид, более темные кристаллы — магнетит, увел. 420

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных в настоящем исследовании экспериментальных данных можно представить себе в основных чертах поведение сульфидов при кристаллизации сложного силикатного расплава, содержащего SiO₂, Fe⁺², S⁻², кальций, магний, алюминий. Расплавы, соответствующие по своему составу ультраосновным горным породам, могут удерживать в растворенном состоянии несколько процентов FeS. При кристаллизации первыми выделяются оливины, благодаря чему расплав обогащается CaO, Al₂O₃, SiO₂. Это приводит к значительному уменьшению растворимости FeS. Понижение давления над расплавом и связанное с этим удаление летучих может привести к потере серы в виде паров S и SO₂. Наступающее

при этом обогащение сульфида металлом способствует образованию жидкой сульфидной фазы¹. Понижение температуры также вызывает уменьшение растворимости FeS. В результате этих процессов некоторая доля растворенного сульфида может образовать отдельную жидкую фазу, количество которой будет возрастать по мере обогащения расплава CaO, Al₂O₃, SiO₂.

Влияние щелочных металлов на растворимость FeS экспериментально не изучалось. Основываясь, однако, на том наблюдавшемся нами факте, что небольшие (1—2%) добавки Na₂O к однородному сульфидно-силикатному железистому расплаву вызывает расслоение его на две несмешивающиеся жидкости, можно сделать предположение об уменьшении растворимости FeS при возрастании концентрации также и щелочных металлов. Таким образом, родоначальная магма, содержащая растворенный сульфид, способна при кристаллизации отделить как серосодержащий газ, так и сульфидный расплав. Первый может послужить причиной образования или гидротермальных или пневматолитических, второй — магматических рудных месторождений.

Сульфидный расплав, образующийся из силикатного расплава, содержащего FeS, всегда растворяет окислы железа, концентрация которых, при прочих равных условиях, с увеличением содержания FeO в силикатном расплаве возрастает.

При быстром охлаждении такой сульфидно-окисной жидкости в твердом продукте образуется вюстит. В природных рудах вюстит обычно не встречается, что может быть объяснено следующим. Согласно многочисленным экспериментальным исследованиям, вюстит устойчив при температурах выше 500°. Ниже этой температуры происходит распад $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$, который при не слишком низких температурах идет очень быстро (в течение нескольких часов при 450°). Если при этом вблизи присутствуют зерна пирротина, то железо в конечном равновесном продукте не будет обнаружено, потому что пирротин всегда содержит избыток серы и способен связывать железо. Таким образом, отсутствие вюстита и металлического железа в магматических месторождениях сульфидов не противоречит приведенным выше рассуждениям.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Белянкин Д. С., Торопов Н. А. и Лапин В. В. Физико-химические системы силикатной технологии. М., Промстройиздат, 1949.
- Ольшанский Я. И. 1. Растворимость FeS в железистых силикатных расплавах. Тр. Инст. геол. наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 121, сер. петр., № 36.
- Ольшанский Я. И. 2. Об ионно-электронных жидкостях. Доклады Акад. Наук СССР, 1950, 71, № 4.
- Vogel A. u. Hillel F. Archiv für d. Eisenhüttenwerke, 1942, 15, 551; Chem. Zbl., 1943, 1, 2180.

¹ Растворимость сульфида железа в силикатных расплавах значительно уменьшается с увеличением отношения Fe : S в сульфиде.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

М. К. Б е л ь ш т е р л и. Определение показателя преломления методом призмы применительно к малым зернам изотропных и одноосных минералов	1
Введение	1
Метод призмы	2
Устройство гониометра	3
Техника приготовления препаратов	5
Монтировка призмы	7
Измерение преломляющего угла призмы <i>A</i>	7
Измерение угла наименьшего отклонения <i>B</i>	9
Рациональная величина преломляющего угла <i>A</i> призмы	10
Вычисления величины показателя преломления	10
Экспериментальные данные	12
Описание отдельных измерений	12
Заключение	16
Литература	18
А. А. Л е о н т ь е в а. Влияние атмосферы на вязкость железосодержащих силикатных расплавов и на линейную скорость кристаллизации твердых фаз из них	19
Введение	19
Исходные материалы	19
Метод измерения вязкости	20
Результаты измерений вязкости	21
Кристаллизация расплавов в нейтральной атмосфере	25
Заключение	30
Литература	32
Я. И. О л ь ш а н с к и й. Растворимость FeS в железистых силикатных расплавах, содержащих добавки CaO, MgO, Al ₂ O ₃	33
Введение	33
Плавки в железных тиглях	34
Плавки в кварцевых и корундовых тиглях	41
Плавки в парах серы	56
Заключение	58
Литература	59

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета Академии Наук СССР

Редактор издательства *Г. И. Носов*. Технический редактор *Г. Н. Шевченко*.
Корректор *Е. А. Васильева*

*

РИСО АН СССР № 4664. Т-07820, Издат. № 3131. Тип. заказ № 1392. Подп. и печ. 10/X 1951 г.
Формат бум. 70×108. Бум. л 1¹/₈. Печ. л. 5,13. Уч.-издат. л. 5. Тираж 1000.

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

О П Е Ч А Т К А

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
27	26 стр.	мм	м/мин

Труды ИГН, вып. 137

