

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

**М.Б. Седельникова, Н.А. Митина, В.И. Верещагин**

# **МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ СИЛИКАТНЫХ И ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия  
Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2013

УДК 666:549(076.5)  
ББК 35.41:2631я73  
С24

**Седельникова М.Б.**  
С24

Минералогия и петрография силикатных и оксидных материалов / М.Б. Седельникова, Н.А. Митина, В.И. Верещагин; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 154 с.

В пособии рассматриваются теория и практика исследования и определения минералов и искусственных кристаллических продуктов с помощью поляризационного микроскопа; приводятся описание и анализ основных природных и техногенных силикатов; содержатся методические указания для выполнения лабораторных исследований природного и технического камня с помощью поляризационного микроскопа. Большое внимание уделено практическим вопросам. Издано при поддержке Минобрнауки, государственное задание «Наука» 3.3055.2011 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов».

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология»

**УДК 666:549(076.5)**  
**ББК 35.41:2631я73**

Доктор технических наук, профессор  
заведующий кафедрой химии ТГАСУ  
*Ю.С. Саркисов*

Доктор технических наук, профессор  
кафедры неорганической химии ТГУ  
*В.В. Козик*

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013  
© Седельникова М.Б., Митина Н.А.,  
Верещагин В.И., 2013  
© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2013

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
<b>1. КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....</b>	<b>6</b>
1.1. Устройство и принцип действия оптических микроскопов видимого света.....	6
1.2. Способы подготовки препаратов .....	7
1.3. Исследование минералов при одном николе .....	10
1.3.1. Изучение формы зерен, спайности, замер углов между двумя системами спайности.....	10
1.3.2. Определение относительного показателя преломления минерала..	12
1.3.3. Изучение окраски минерала, явлений плеохроизма и псевдоабсорбции.....	13
1.4. Исследование минералов при скрещенных николях .....	15
1.4.1. Отличие изотропного минерала от анизотропного .....	15
1.4.2. Определения величины двойного лучепреломления минерала по скошенному краю и с помощью компенсатора.....	17
1.4.3. Определение знака удлинения (знака главной зоны) и угла погасания минерала .....	20
1.5. Определение оптических свойств минералов иммерсионным методом .....	23
1.5.1. Иммерсионные среды.....	23
1.5.2. Определение показателей преломления изотропных материалов...28	
1.5.3. Определение показателей преломления анизотропных минералов	29
<b>2. МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ И ОКСИДОВ.....</b>	<b>33</b>
2.1. Понятие о горных породах .....	33
2.2. Магматические породы.....	34
2.2.1. Химический состав магматических пород.....	35
2.2.2. Минеральный состав магматических пород .....	35
2.2.3. Ультраосновные породы .....	36
2.2.4. Основные породы .....	38
2.2.5. Средние породы .....	40
2.2.6. Кислые породы.....	43
2.2.7. Ультракислые породы .....	46
2.2.8. Щелочные породы .....	46
2.3. Осадочные горные породы .....	47
2.3.1. Химический и минеральный состав осадочных пород.....	48
2.3.2. Обломочные породы.....	49
2.3.3. Химические и органогенные породы.....	55
2.4. Метаморфические породы.....	60
2.4.1. Типы метаморфизма .....	61
2.4.2. Классификация и описание метаморфических пород.....	62

2.5. Характеристика минерального состава кварцевого песка Туганского месторождения.....	67
<b>3. ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ.....</b>	<b>72</b>
3.1. Химико-минералогический состав доменных шлаков и их структура..	75
3.2. Химико-минералогический состав глиноземистых шлаков и их структура.....	83
3.3. Петрографический анализ шлаков.....	86
<b>4. СИНТЕЗ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В ТЕХНИКЕ .....</b>	<b>89</b>
4.1. Основные понятия в технической петрографии.....	89
4.2. Процессы синтеза минерального вещества в технике .....	91
4.3. Методология изучения технического камня.....	93
4.4. Масштабы структуры технического камня.....	95
4.5. Форма минеральных индивидов в техническом камне .....	97
4.6. Генезис и строение технического камня .....	101
4.6.1. Механогенные структуры .....	102
4.6.2. Пирогенные структуры и текстуры.....	104
4.6.3. Структуры кристаллизации из расплава .....	107
4.6.4. Структуры кристаллизации из растворов.....	110
4.6.5. Парофазные структуры .....	114
<b>5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ.....</b>	<b>117</b>
5.1. Определение минерального и химического состава искусственного камня петрографическим методом.....	117
5.1.1. Количественно-минералогические расчеты в шлифах .....	117
5.1.2. Определение линейных размеров .....	118
5.2. Петрографические исследования текстуры и структуры огнеупорных материалов .....	119
5.2.1. Характеристика некоторых огнеупорных материалов .....	119
5.2.2. Вторичное структурообразование в огнеупорных материалах.....	125
5.2.3. Наблюдение текстуры и структуры огнеупорных материалов под микроскопом.....	128
5.3. Изучение природы кристаллических включений в стеклах.....	129
5.4. Петрографический анализ портландцементного клинкера.....	132
5.4.1. Исследование порошкообразных материалов клинкера и цемента в иммерсионных жидкостях .....	132
5.4.2. Исследование гранул клинкера в отраженном свете .....	140
5.4.3. Оценка качества клинкера .....	146
5.5. Исследование продуктов кристаллизации из раствора .....	147
5.5.1. Гидратация и твердение гипсовых вяжущих .....	147
5.5.2. Схватывание и твердение полуводного гипса .....	147
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>153</b>

## Введение

В технологической и научно-исследовательской практике, керамической, цементной, стекольной отраслях промышленности минералогические методы нашли применение не только для изучения минерального сырья, но и для анализа готовой продукции и промежуточных продуктов.

Для определения минералов существует целый комплекс различных методов. Наиболее простым методом является диагностика минералов по внешним признакам – морфологическим особенностям кристаллов и агрегатов, цвету, блеску, твердости, истинной плотности и т. д.

Одним из наиболее точных методов диагностики природных и искусственных минералов является изучение их оптических свойств.

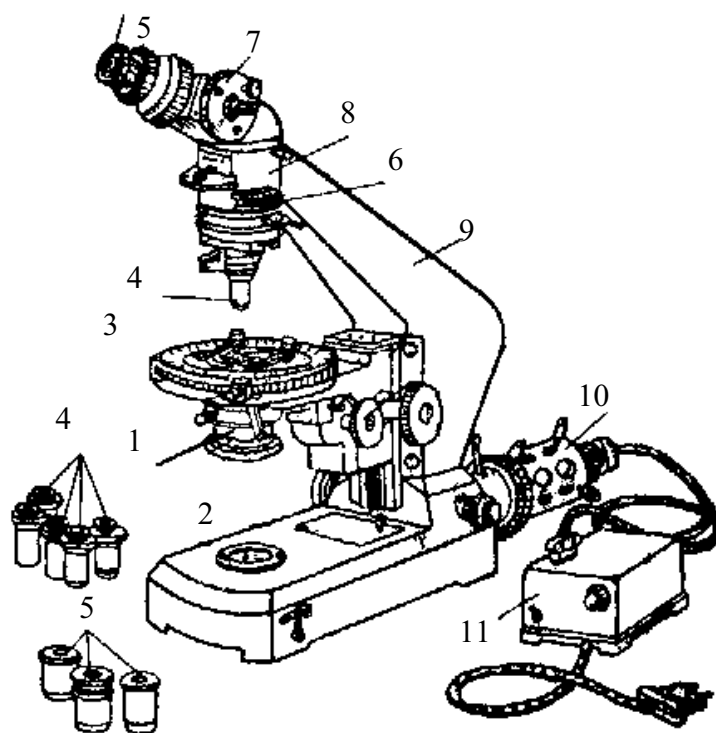
Объектами исследования технической минералогии и петрографии искусственного камня являются синтетические материалы, соединения и полиминеральные продукты, созданные в производственных или лабораторных условиях из природного минерального сырья. Технические минералы и полиминеральные материалы, представляющие собой продукты различных технологических процессов, существенно отличаются от природного камня многими специфическими особенностями.

Морфология, строение и свойства минеральных индивидов в природном камне определяются его генезисом (происхождением). Минеральные индивиды и агрегаты несут в себе информацию о процессах, происходивших в природе. По аналогии с горными породами и рудами техническому камню свойственны определенные текстурно-структурные особенности, обусловленные его происхождением и последующими превращениями.

Подготовлено при поддержке Минобрнауки 3.3055.2011 «Разработка научных основ получения наноструктурированных неорганических и органических материалов».

# 1. КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## 1.1. Устройство и принцип действия оптических микроскопов видимого света



*Рис. 1.1. Общий вид поляризационного микроскопа МИН-8:  
1 – конденсор, 2 – поляризатор, 3 – предметный столик, 4 – объектив, 5 – окуляр,  
6 – анализатор, 7 – устройство для включения и выключения линзы Бертрана,  
8 – тубус микроскопа, 9 – тубусодержатель, 10 – фонарь, 11 – трансформатор*

Поляризационные микроскопы позволяют проводить исследования прозрачных объектов в проходящем свете. Общий вид поляризационного микроскопа МИН – 8 представлен на рис. 1.1.

Лучи от источника света направляются в конденсор 1. Конденсор состоит из двух собирательных линз и позволяет повысить освещенность объекта, расположенного на столике микроскопа 3, имеющем отверстие. Перед тем, как попасть на объект, пучок света проходит поляризатор-призму 2, изготовленную из прозрачной разновидности кальцита, именуемой исландским шпатом, и обеспечивающую поляризацию света. Входящий в поляризатор луч распадается на обыкновенный и необыкновенный лучи. Из поляризатора выходит только необыкновенный луч, поляризованный определенным образом, а обыкновенный луч отводится в сторону и поглощается оправой поляризатора. Поляризованный свет подается на объект, а после его прохождения – в объектив микроскопа 4.

Между объективом и окуляром 5 могут вводиться анализатор 6 и линза Бертрана 7. Анализатор устроен так же, как и поляризатор, однако плоскости поляризации для прошедших через них лучей взаимно перпендикулярны. При одновременном включении в систему микроскопа анализатора и поляризатора (их часто называют призмами Николя или просто николями) в окуляре наблюдается темное поле зрения. Линза Бертрана дает небольшое дополнительное увеличение и обычно используется при исследованиях в сходящемся свете для наблюдения интерференционных картин. Все оптические детали микроскопа монтируются на массивном штативе.

Общее увеличение микроскопа определяется произведением увеличений окуляра и объектива. Комбинируя сменные объективы и окуляры, получают требуемое общее увеличение. Максимальное увеличение составляет около  $1000^{\times}$ , однако для решения различных задач исследования удобны разные увеличения.

Металлографические микроскопы используются для исследований в отраженном свете. Вертикальные металлографические микроскопы МИМ-5, МИМ-6, МИМ-7 используют для визуального наблюдения шлифов в естественном и поляризованном свете, в светлом поле и для фотографирования, а МИМ-7 также для исследования в темном поле. Их увеличение достигает  $660^{\times}$ . Горизонтальный металлографический микроскоп МИМ-8М обеспечивает увеличение до  $1350^{\times}$ , а при фотосъемке до  $2000^{\times}$ .

## 1.2. Способы подготовки препаратов

Для исследования с помощью оптического микроскопа объекты могут быть подготовлены в виде иммерсионных препаратов, прозрачных шлифов и шлифов.

**Иммерсионный метод** исследования требует немного времени для подготовки препарата. Небольшое количество (10–20 мг) вещества, измельченного до состояния пудры, помещают на предметное стекло и закрывают сверху тонким покровным стеклом, под которое затем вводят каплю иммерсионной жидкости, растекающейся между стеклами и равномерно смазывающей порошок. Иммерсионные жидкости представляют собой инертные вещества со строго определенным показателем преломления.

Отобранная для исследования часть вещества должна быть представительной. Для вещества, имеющегося в большом количестве, необходимо отобрать среднюю пробу массой до 100 г, пользуясь специальными правилами отбора, раздробить ее в металлической ступке до размера зерен 2–3 мм и измельчить 0,3–0,5 г вещества в агатовой ступке.

### **Приготовление иммерсионного препарата**

Для изготовления иммерсионного препарата отобранную пробу тщательно растирают в агатовой ступке до полного прохождения через сито № 009. В центр предметного стекла наносят небольшое количество пробы (на кончике шпателя). Пробу сверху накрывают покровным стеклом. Препарат смачивают каплей иммерсионной жидкости при помощи пипетки или специальной пробки флакончика с вытянутым отростком. Осторожно передвигая покровное стекло, равномерно распределяют порошок в жидкости. При введении избыточного количества жидкости ее удаляют фильтровальной бумагой. Препарат можно приготовить другим способом: сначала нанести на предметное стекло каплю жидкости, затем при помощи иглы внести в нее порошок исследуемого минерала и покрыть препарат покровным стеклом.

Приготовленный препарат нужно поместить на столик микроскопа и при малых увеличениях оценить его качество (равномерное распределение зерен по всей площади препарата, отсутствие воздушных пузырей, при наклонном положении препарата зерна не «плывут»). Для удаления пузырей нужно несколько раз осторожно надавить на препарат. Чтобы зерна не перемещались, излишнюю жидкость удаляют фильтровальной полоской.

В некоторых случаях необходимо применение препаратов с закрепленными зернами. Для этого на предметное стекло помещают каплю воды, в которую вводят тонкий порошок исследуемого материала. Осторожно нагревая препарат, высушивают его, затем накрывают покровным стеклом и смачивают каплей иммерсионной жидкости. В этом случае зерно оказывается закрепленным в препарате. После работы с одной иммерсионной жидкостью ее отсасывают фильтровальной бумагой, промывают препарат каплей спирта или эфира и вводят новую жидкость. Таким способом можно вести измерения, имея в распоряжении всего лишь несколько микрозернышек исследуемого материала.

**Прозрачные шлифы** изготавливают в виде плоскопараллельных пластинок толщиной 0,02–0,03 мм путем обдирки и шлифования кусковой пробы на шлифовальном станке. Пластинка клеивается с помощью канадского бальзама (смолы некоторых видов пихты, лишенной эфирных масел) между предметным и покровным стеклами. Рыхлые или измельченные материалы также могут быть использованы для приготовления шлифа, однако перед этим их надо проварить в канифоли или канадском бальзаме.

**Аншлифы** (полированные шлифы) изготавливают из веществ, непрозрачных даже в слое толщиной 0,02–0,03 мм. Одна из поверхностей аншлифа должна быть плоской и хорошо отполированной. Форма и размеры аншлифа определяются удобством размещения на столике



микроскопа. Наиболее удобны шлифы в виде параллелепипедов. На полированной поверхности не должно быть открытых трещинок, царапин, пор. Аншлиф крепится к стеклянной или металлической пластинке с помощью пластилина так, чтобы полированная поверхность аншлифа была параллельна поверхности пластинки. Аншлифы используют для исследования в отраженном свете.

**Травление.** Для еще более четкого выявления особенностей структуры материалов применяют травление несколькими реактивами. Например, при исследовании цементного клинкера можно использовать последовательное травление несколькими реактивами, каждый из которых позволяет отчетливо выявить ту или иную входящую в его состав фазу по возникающей окраске или другому признаку (табл. 1.1).

Травитель наносят на поверхность аншлифа пипеткой или стеклянной палочкой в количестве 1–2 капель и через требуемое время убирают фильтровальной бумагой.

Кроме формы и окраски зерен исследования в отраженном свете позволяют характеризовать пористость, трещиноватость материала и т. д.

**Срезы.** При помощи специального прибора – микротома – можно приготовить из мягких материалов препараты для исследования в проходящем свете в виде срезов толщиной 1 мкм и более. Срезание осуществляется с помощью ножа, изготовленного из твердого материала. Срезы толщиной менее 1 мкм можно изготовить с помощью ультрамикротома.

**Реплики.** Для изучения состояния поверхности твердых тел можно использовать метод реплик (отпечатков). Реплики получают, заливая поверхность раствором коллодия и после высыхания снимая реплику с поверхности. Можно для увеличения контрастности изображения и, как следствие, разрешения, напылять на поверхность реплики слой металла (оттенивание реплик).

Таблица 1.1

*Реактивы-травители, режимы травления и выявляемые фазы цементного клинкера*

Реактив	Время травления	Выявляемая фаза
Дистиллированная вода	2–3 с	Свободная известь, частично алит, белит и $C_3A$
Смесь этилового спирта и воды в соотношении 1:1 и 3:1	1–3 мин	Свободная известь
1%-й спиртовый раствор $HNO_3$	2–3 с	Алит, белит, маложелезистое глиноземистое стекло
10%-й водный раствор $KOH$	15 с при 30 °С	Железистая стеклофаза

Реактив	Время травления	Выявляемая фаза
Раствор 10 мл щавелевой кислоты в 90 мл 90%-го этилового спирта	5–15 с	Трехкальциевый алюминат
Концентрированная плавиковая кислота	2–3 с	Двухкальциевый феррит
1%-й спиртовый раствор $\text{NH}_4\text{Cl}$	10 с	Алит

### 1.3. Исследование минералов при одном николе

Присутствующие в шлифе минералы различают между собой по цвету (бесцветные, непрозрачные и окрашенные), рельефу (положительный, отрицательный, отсутствует), показателю преломления (показатель преломления минерала больше, меньше или равен показателю преломления канадского бальзама), форме зерен (геометрически правильные, неправильные, таблитчатые, чешуйчатые, призматические, скелетные, дендритные), по спайности (спайность совершенная, несовершенная, отсутствует) и по углу между системами спайности (рис. 1.2, 1.3).

#### 1.3.1. Изучение формы зерен, спайности, замер углов между двумя системами спайности

Для многих минералов форма зерен и наличие спайности являются легко наблюдаемыми диагностическими признаками, поэтому с их изучения и надо начинать определение минерала.

Устанавливают степень идиоморфизма минерала: при наличии всех граней минерал считается **идиоморфным** – правильно ограненным, если часть ограничений минерала неправильна, он **гипидиоморфный** – полуправильный, и если у него нет ровных граней, он **ксеноморфный** – неправильный.

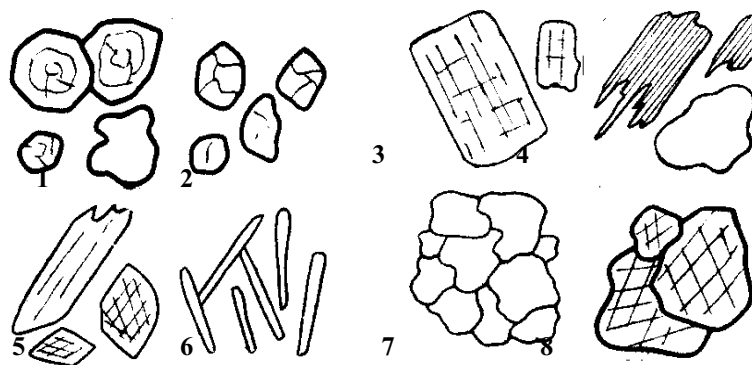
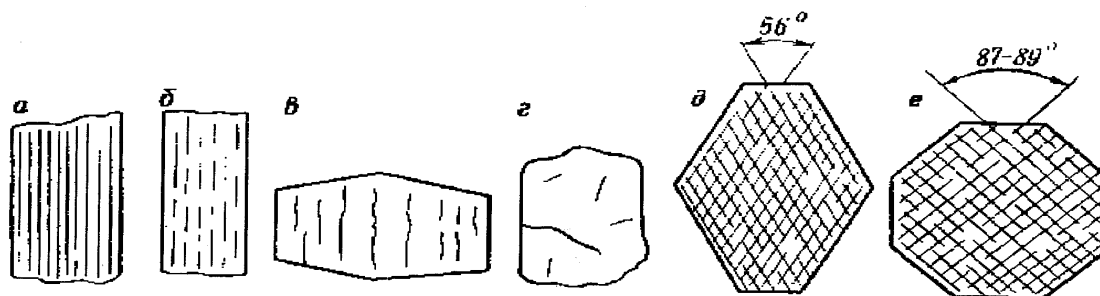


Рис. 1.2. Типичные формы минералов в шлифах: изометричные (1 – гранат, 2 – оливин), таблитчатые (3 – плагиоклаз), чешуйчатые (4 – биотит), призматические (5 – роговая обманка), игольчатые (6 – силлиманит), неправильные (7 – кварц, 8 – кальцит)



*Рис. 1.3. Характер трещин спайности:  
 а – весьма совершенная, б – совершенная, в – несовершенная,  
 г – неправильная трещиноватость. Угол между двумя системами спайности:  
 д – амфиболы, е – пироксены*

При изучении спайности устанавливают степень ее совершенства, так как спайность является диагностическим признаком, помогающим при определении минерала (рис. 1.3). Так, у кварца она отсутствует, у оливина – весьма несовершенная, у амфиболов, пироксенов – совершенная в двух направлениях и несовершенная – в третьем. У слюд спайность весьма совершенная в одном направлении и представляет собой систему параллельных непрерывных трещин, идущих через весь минерал. У подавляющего большинства минералов спайность наблюдается в виде прерывистых трещин.

Для некоторых минералов угол между двумя системами плоскостей спайности является диагностическим. Так, у амфиболов он равен  $56^\circ$ , а у пироксенов –  $87^\circ$ .

Для замеров углов между двумя системами спайности производят следующие операции:

- выбирают такой срез минерала, на котором спайность была бы перпендикулярна к плоскости шлифа;
- совмещают одно из направлений трещин спайности (или грань минерала) с какой-либо окулярной нитью и делают отсчет на лимбе столика против нуля нониуса;
- вращением столика с той же нитью совмещают другую систему плоскости спайности и делают второй отсчет.

Если оба отсчета взяты по одну сторону от нуля лимба, то берут их разность, которая и будет отвечать искомому углу. Когда же один отсчет берется с одной стороны от нуля, а другой – с противоположной, то в этом случае из  $360^\circ$  вычитают отсчет, взятый влево от нуля, и разницу суммируют с отсчетом от нуля вправо.

Например: первый отсчет  $346^\circ$ , второй –  $7^\circ$ .

$360^\circ - 346^\circ = 14^\circ$ ;  $14^\circ + 7^\circ = 21^\circ$ ;  $21^\circ$  – замеренный угол.

Полученное значение угла сравнивают со справочными данными.

### 1.3.2. Определение относительного показателя преломления минерала

Различают несколько оптических явлений, позволяющих определять относительный показатель преломления минералов под микроскопом. К ним относятся: **рельеф, шагреневая поверхность, полоска Бекке.**

**Рельеф.** Изучая шлиф полиминеральной породы, видим, что одни минералы выглядят как бы приподнятыми, рельефными на фоне других. Другие, наоборот, кажутся опущенными, расположенными ниже. На самом деле толщина шлифа постоянна и явление рельефа создается эффектом неодинакового преломления света на контакте двух минералов с различными показателями преломления. Это явление может служить критерием для определения показателя преломления.

Показатель преломления **канадского бальзама**  $n_{к.б} = 1,54$ . Рельеф называется положительным, если зерно кажется приподнятым, возвышающимся над другими или канадским бальзамом. Соответственно, его светопреломление будет выше. Рельеф считается отрицательным, если на фоне канадского бальзама зерно выглядит опущенным, вдавленным. Его показатель преломления будет ниже канадского бальзама.

Таблица 1.2

*Рельеф и шагреневая поверхность минерала в зависимости от показателя преломления*

Рельеф	Шагреневая поверхность	Минералы	Показатель преломления
1. Отрицательный, ясный	резкая	опал, флюорит, содалит	$n < 1,52$
2. Отрицательный, слабый	очень слабая	ортоклаз, альбит, микроклин	$n < 1,54$
3. Нет или очень слабый, положительный	нет	кварц, олигоклаз	$n \approx 1,54$
4. Положительный, слабый	слабо выражена	кордиерит	$n = 1,56-1,60$
5. Положительный, слабый	хорошо заметна	андалузит, апатит, турмалин, роговая обманка	$n = 1,61-1,65$
6. Положительный, резкий	резкая	оливин, пироксены	$n = 1,66-1,70$
7. Положительный, очень резкий	очень резкая	эпидот, цоизит, гранат	$n = 1,71-1,73$
8. Положительный, чрезвычайно резкий	очень резкая	сфен, циркон, рутил	$n > 1,75$

Явление рельефа лучше наблюдается при среднем ( $20\times$ ) увеличении объектива и при задиафрагмированном поле зрения.

**Шагреновая поверхность.** При изготовлении шлифа на поверхности минералов абразивом наносятся царапинки, образуются трещины, бугорки, ямки. При больших увеличениях и задиафрагмированном поле зрения отчетливо видно, что поверхность некоторых минералов по своей структуре похожа на поверхность шагреновой кожи. Отсюда это явление получило название эффекта шагреновой поверхности. Чем резче выступает шагреновая поверхность, тем показатель преломления минерала больше показателя преломления канадского бальзама. У минералов, не имеющих шагреновой поверхности, показатель преломления близок к показателю преломлению канадского бальзама. По величине рельефа и резкости шагреновой поверхности можно выделить несколько групп минералов (табл. 1.2).

**Световая полоска Бекке.** Данное явление дает возможность более точно, чем рельеф или шагреновая поверхность, определить относительный показатель преломления. Узкая световая полоска возникает на границе двух сред с разными показателями преломления. При поднятии тубуса полоска передвигается в сторону среды с большим показателем преломления, а при опускании – в сторону среды с меньшим светопреломлением. Перемещение полоски и сам эффект наблюдаются тем отчетливее, чем больше разница в показателях преломления граничных объектов. У минералов с показателем преломления, равным преломлению канадского бальзама, полоска Бекке не возникает.

Полоска Бекке особенно четко видна на бесцветных минералах, показатель преломления которых отличается от канадского бальзама на небольшую величину. На окрашенных минералах она проявляется слабее.

### **1.3.3. Изучение окраски минерала, явлений плеохроизма и псевдоабсорбции**

Несмотря на то, что минерал может быть окрашен в разных породах различно, у него есть какой-то чаще других встречающийся цвет, который является основным. Окраска минерала, обусловленная его внутренними свойствами, называется **идиохроматической**, а зависящая от примесей – **аллохроматической**. Наиболее широко распространенными окрашенными минералами являются биотит, амфиболы, щелочные пироксены, турмалин, хлорит.

**Плеохроизм.** Многие цветные минералы обладают интересным свойством – изменять окраску при вращении столика микроскопа. Это свойство связано с различием в преломлении по разным осям. Если разница между главными показателями преломления достаточно велика, измене-

ние цвета выступает отчетливо, если разница несущественна – плеохроизма нет или он выражен очень слабо. Плеохроизм бывает трех видов:

- 1) с изменением цвета;
- 2) изменением интенсивности окраски;
- 3) изменением цвета и интенсивности окраски.

Изотропные цветные минералы не обладают плеохроизмом.

**Псевдоабсорбция.** Большинство минералов, входящих в состав пород, являются оптически анизотропными. В разных направлениях они имеют различные показатели преломления. В связи с этим рельеф и шагреньевая поверхность зависят от того, какой из показателей преломления совпадает с направлением колебаний света, пропускаемых поляризатором. У большинства минералов разница в преломлении по отдельным направлениям невелика, поэтому при вращении шлифа на предметном столике существенных изменений ни в рельефе, ни в шагреньевой поверхности не наблюдается. Когда же в данном сечении зерна имеется большое различие в показателях преломления, то при вращении шлифа указанные оптические свойства резко изменяются. Так, у карбонатов в сечении, параллельном оптической оси, и у слюд в разрезе, перпендикулярном спайности, в одном случае наблюдаются очень резкие рельеф и шагреньевая поверхность, а при повороте на 90° эти явления исчезают. Для указанных групп минералов это явление, носящее название **псевдоабсорбции**, является хорошим диагностическим признаком.

### Ход работы

1. Внимательно исследовать и описать внешнюю форму кристаллов, пользуясь приведенными рисунками. Для бесцветных минералов форму следует рассматривать при включенном анализаторе.
2. Провести наблюдение цвета, плеохроизма и псевдоабсорбции минералов.
3. Исследовать трещины спайности, их характер, измерить углы между ними.
4. Оценить величину показателей преломления минералов (по рельефу, шагрени и полоске Бекке).
5. Результаты наблюдений сводятся в табл. 1.3.

Таблица 1.3

*Описание минералов, входящих в состав шлифа*

Минерал	Форма кристаллов	Цвет	Спайность	Показатель преломления	Плеохроизм	Псевдоабсорб

## **Контрольные вопросы**

1. Как форма зерен минерала зависит от его принадлежности к тому или иному классу симметрии?
2. Какие встречаются виды спайности? Как спайность проявляется под микроскопом?
3. В чем заключаются явление плеохроизма? Виды плеохроизма.
4. Как проявляется псевдоабсорбция, для каких минералов она характерна?
1. С помощью каких оптических явлений определяется относительный показатель преломления?
2. Как и с помощью какого приспособления определяется цена деления окуляр-микрометра?
3. Какие существуют методы количественного определения минералов, в чем их суть?

### **1.4. Исследование минералов при скрещенных николях**

#### **1.4.1. Отличие изотропного минерала от анизотропного**

Все минералы делятся на оптически изотропные и анизотропные. Анизотропные минералы обладают свойством **двойного лучепреломления** – способностью разлагать естественный свет на две волны, имеющие различные показатели преломления.

**Поведение изотропных сред под микроскопом.** Поляризованный свет из поляризатора проходит через изотропное вещество без изменений, с колебаниями, которые лежат в плоскости поляризатора П-П. Анализатор, повернутый в микроскопе на  $90^\circ$  по отношению к поляризатору, эти колебания не пропускает. Все изотропные вещества (зерна кристаллов кубической сингонии, стекло, канадский бальзам) остаются при вращении столика микроскопа темными.

**Поведение анизотропных минералов под микроскопом.** В отличие от изотропных сред, в анизотропных кристаллах при скрещенных николях возникает цветовой эффект, называемый интерференционной окраской. Зерна таких кристаллов окрашены часто в очень красивые и яркие цвета, причем скошенные края зерен окантованы каемкой из разноцветных полос.

Известно, что интерференция световых волн возможна в том случае, если волны движутся в одном направлении, имеют одинаковую длину волны и совершают колебания в одной плоскости.

В анизотропном кристалле поляризованный луч расщепляется на два луча, которые проходят через кристалл с разными скоростями и имеют некоторую разность хода. Поскольку плоскости колебаний этих

лучей в кристалле взаимно перпендикулярны, то лучи не могут интерферировать.

Анализатор сводит колебания всех лучей в кристалле к одной плоскости (А–А). В связи с этим лучи, прошедшие через кристалл и анализатор, могут интерферировать. Схема прохождения лучей через систему поляризатор – анизотропный кристалл – анализатор дана (рис. 1.4). Плоскополяризованный луч, вышедший из поляризатора, в кристалле распадается на два луча, каждый из которых в анализаторе в свою очередь распадается на два. Поляризатор и анализатор в микроскопе устроены таким образом, что не пропускают обыкновенные лучи, испытывающие полное внутреннее отражение. Лучи  $K''_1$  и  $K''_2$  с колебаниями, сведенными анализатором к одной плоскости (А – А) начинают интерферировать.

Величина и характер интерференции зависят от **разности хода**  $\Delta R$  двух лучей. Если  $\Delta R = 2n\lambda/2$  – четному числу полуволен, т. е. четное число ( $2n$ ) раз укладывается в толщине кристалла ( $d$ ), то произойдет усиление двух волн, так как волны имеют одинаковые амплитуды и фазы колебаний.

Если  $\Delta R = (2n + 1)\lambda/2$  – нечетному числу полуволен, то волны будут ослаблены или взаимно уничтожены, поскольку их колебательные движения находятся в противоположных фазах.

**Интерференционная окраска** связана сложной зависимостью с разностью хода. Каждому значению разности хода соответствует определенная интерференционная окраска. Она представляет собой смесь различных цветов, входящих в состав белого цвета, за исключением тех, которые уничтожаются при данной разности хода.

Разность хода световых лучей в кристалле зависит от толщины этих кристаллов и величины двойного лучепреломления:

$\Delta R = d(Ng - Np)$ , где  $d$  – толщина кристалла,  $Ng - Np$  – его двойное лучепреломление.

При изготовлении шлифа возможны три вида сечений зерен анизотропных минералов:

- в первом сечении, перпендикулярном **оптической оси**, двупреломление  $Ng - Np = 0$  отсутствует, такие сечения зерен при вращении столика микроскопа будут темными (изотропными);
- второе сечение, параллельное оптической оси, характеризуется максимальной интерференционной окраской, так как величина  $Ng - Np$  в этом случае наибольшая;
- все остальные разрезы, наклонные к оптической оси, имеют промежуточное значение  $Ng - Np$  (между нулевым и максимальным).



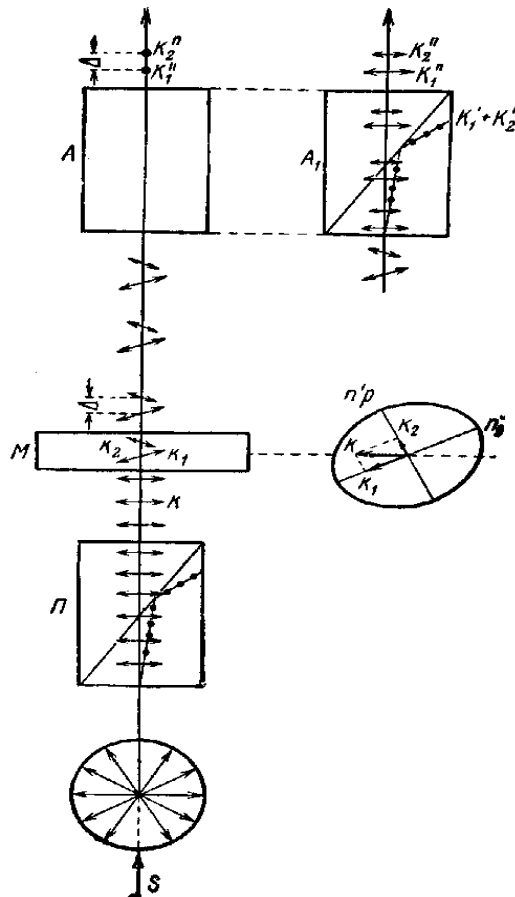


Рис. 1.4. Схема хода лучей через систему поляризатор (П) – анизотропный кристалл (М) – анализатор (А)  
 Ход лучей в анализаторе изображен справа (А<sub>1</sub>) в разрезе, перпендикулярном к плоскости рисунка

Эти разрезы не представляют интереса для получения оптических констант.

#### 1.4.2. Определения величины двойного лучепреломления минерала по скошенному краю и с помощью компенсатора

Существует несколько методов определения величины двойного лучепреломления. Наиболее точным является **иммерсионный метод** определения разницы между максимальным и минимальным показателями преломления кристалла на ориентированных разрезах.

Однако исключительно быстро приближенное суждение о величине двойного лучепреломления можно сделать по максимальной интерференционной окраске минерала, применяя метод **скошенного края (по окрашенным каемкам) зерна** или с помощью компенсатора.

**Метод скошенного края.** Необходимо найти зерно исследуемого минерала, периферическая часть которого скошена на клин. В пределах скоса толщина пластинки  $d$  переменная и, следовательно, переменная

разность хода. Это обуславливает появление цветных каемок, представляющих собой последовательную смену цветов интерференции от низких цветов первого порядка в тонкой периферической части зерна к более высоким в его внутренней части. Французским петрографом Мишель-Леви была предложена таблица, на которой по горизонтальной оси нанесена разность хода в миллимикронах, а по вертикальной – толщина шлифов  $d$  (рис. 1.5). Сопоставляя чередование цветов в каемках с цветной номограммой, определяют порядок цвета интерференции в центральной части исследуемого зерна. Зная толщину шлифа и разность хода, определенную по максимальной интерференционной окраске зерна, можно определить величину его двойного лучепреломления. Из левого нижнего угла номограммы идут лучи, на концах которых указываются значения  $N_g - N_p$ . Точка пересечения перпендикуляров, соответствующих данной толщине шлифа  $d$  и разности хода  $\Delta R$  попадает на один из этих расходящихся лучей, по которому определяется искомая величина  $N_g - N_p$ .

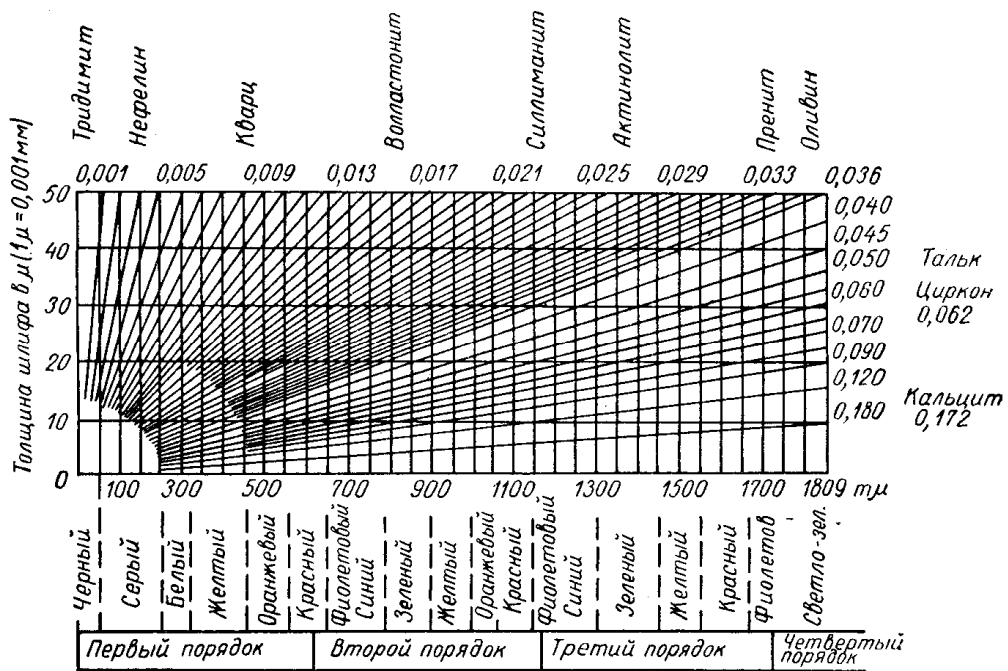


Рис. 1.5. Таблица интерференционных цветов Мишель-Леви

Например, зерно окрашено в красно-фиолетовый (малиновый) цвет. На скошенном зерне от края к центру наблюдаем две красные полосы. Значит, максимальная интерференционная окраска этого зерна соответствует красно-фиолетовому цвету ( $\Delta R \sim 980 \text{ мкм}$ ) II порядка. Так как толщина шлифа стандартная ( $d = 0,03 \text{ мм}$ ), то пересечение  $d$  с  $\Delta R$  дает  $N_g - N_p = 0,033 - 0,034$ . Чтобы убедиться в том, что полученная ве-

личина соответствует не промежуточному  $N_g - N_p$ , а максимальному значению двупреломления, нужно просмотреть все разрезы данного минерала. Если в центральной части этих зерен отсутствует интерференционная окраска, по цвету следующая за красно-фиолетовой II порядка, а именно синяя III-го порядка, то найденное значение  $N_g - N_p$  является максимальным и служит оптической константой данного минерала. Если же на одном из разрезов минерала находим фиолетово-синюю окраску, то найденное значение двупреломления несколько занижено и соответствует промежуточному сечению индикатрисы  $N_g - N_p$ .

### Ход работы

1. Найти в шлифе среди зерен исследуемого минерала разрез с максимальной интерференционной окраской. Поставить его в крест нитей.
2. Поворотом столика микроскопа поставить зерно в положение максимального просветления, соответствующее наиболее яркой интерференционной окраске.
3. По скошенному краю определить порядок окраски.
4. Пользуясь таблицей Мишель-Леви, определить величину двойного лучепреломления  $N_g - N_p$  минерала. Результаты в виде зарисовок оформить в тетради.

Если край зерна вертикален, то каемки отсутствуют. В этом случае порядок интерференции минерала определяют с помощью **компенсатора**.

**Метод компенсатора.** Минералы, имеющие величину  $N_g - N_p > 0,08$ , обладают интерференционной окраской высших порядков, установить которую по скошенному краю зерна не представляется возможным (например, ферриты и алюмоферриты кальция). Для этой цели используют компенсатор. Компенсаторы бывают с постоянной разностью хода – кварцевая пластина – и с переменной разностью хода – кварцевый клин. В данном случае используют кварцевый клин.

Кварцевый клин представляет собой металлическую пластину, в которую вмонтирована клиновидная кварцевая пластина. Оси **индикатрисы** этой пластины ориентированны таким образом, что  $N_g$  параллельна короткой стороне, а  $N_p$  – длинной. Ориентировка выгравирована на металлической оправе. На ней есть треугольник, вершина которого направлена в сторону узкого конуса клина. Кварцевый клин вдвигается в прорезь тубуса микроскопа узким концом вперед.

### Ход работы

1. Разрез с максимальной интерференционной окраской поставить в центр креста нитей.
2. Вдвигать компенсатор в прорезь тубуса до тех пор, пока зерно не станет темным. Произойдет полная компенсация света ( $\Delta R = 0$ ).

3. Снять шлиф. Поле зрения микроскопа окрасится в тот цвет, который характерен для изучаемого разреза минерала.
4. Медленно выдвигая клин в обратном направлении, сосчитать число красных цветов и по ним определить порядок интерференционной окраски.
5. Пользуясь таблицей Мишель-Леви, определить величину двойного лучепреломления  $N_g - N_p$  минерала. Результаты в виде зарисовок оформить в тетради.

### **1.4.3. Определение знака удлинения (знака главной зоны) и угла погасания минерала**

**Определение знака удлинения.** Многие зерна минералов в шлифе имеют отчетливо удлиненную форму и правильные кристаллографические очертания (границы или спайность вдоль удлинения). На таких разрезах определяют **характер удлинения минерала**, который служит его диагностическим признаком. Положительное удлинение – по длинной стороне кристалла проходит ось индикатрисы  $N_g$ , то есть вдоль длинной стороны кристалла совершаются световые колебания, имеющие больший показатель преломления. Отрицательное удлинение – ось индикатрисы  $N_g$  расположена вдоль короткой стороны кристалла.

Для определения знака удлинения необходимо знать, какая из осей индикатрисы ( $N_g$  или  $N_p$ ) располагается вдоль длинной стороны зерна.

Наименование осей индикатрисы определяется с помощью компенсаторов, кварцевой пластины или кварцевого клина.

Толщина кварцевой пластины подбирается с таким расчетом, чтобы интерференционная окраска соответствовала красно-фиолетовому цвету I порядка. Такая окраска очень чувствительна к изменению разности хода. Малейшее увеличение  $\Delta R$  дает синюю окраску, а уменьшение – оранжево-красную. Вдоль компенсатора ориентирована ось  $N_p$ , поперек –  $N_g$ . Ориентировка показана стрелками на его металлической оправе.

Кварцевая пластина используется для определения наименования осей индикатрисы кристаллов, имеющих небольшую величину двойного лучепреломления (I и II порядок по таблице Мишель-Леви). Для кристаллов с высоким двупреломлением (III порядок и выше), как правило, применяют кварцевый клин.

#### **Ход работы**

1. Найти среди зерен с отчетливо удлиненной формой и правильными геометрическими очертаниями (границы кристалла или трещинки спайности) разрез с максимальной интерференционной окраской. В этом разрезе расположены оси индикатрисы минерала  $N_g$  и  $N_p$ .

2. Установить зерно на затемнение таким образом, чтобы в момент погасания его удлинение (длинное ребро, трещины спайности) было параллельно вертикальной нити окуляра (при прямом погасании) или располагалось под углом меньше  $45^\circ$  относительно вертикальной нити окуляра (при косом погасании).

3. Поворотом столика микроскопа на  $45^\circ$  установить зерно на максимальное просветление. При этом одно из направлений колебаний в кристалле  $Ng$  ( $Ng'$ ) или  $Np$  ( $Np'$ ) становится параллельно прорези в тубусе микроскопа, в которую вставляют компенсатор.

4. Вставить компенсатор. При использовании кварцевой пластинки появление желтого цвета укажет на положительное удлинение ( $Ng$  расположено вдоль длинной стороны кристалла), а синего – на отрицательное (ось  $Ng$  – вдоль короткой стороны).

Если используется кварцевый клин, то появление компенсации при его вдвигании в прорезь микроскопа укажет на положительное удлинение кристалла, а отсутствие компенсации – на отрицательное.

#### **Определение угла погасания.**

**Угол погасания** – угол между кристаллографическими элементами (трещины спайности или геометрически правильные ограничения зерен) с осями индикатрисы ( $Ng$ ,  $Np$ ,  $Nm$ ).

Различают три вида погасаний: прямое, косое и симметричное.

**Прямое погасание.** Оси индикатрисы кристалла совпадают с кристаллографическими элементами. Угол погасания равен 0.

**Косое погасание.** Кристаллографические элементы не совпадают с осями индикатрисы кристалла. Угол погасания – это угол между осью индикатрисы и кристаллографической осью  $Z$ .

**Симметричное погасание.** Ось индикатрисы делит угол между трещинами спайности пополам.

Углы погасания характеризуют сингонию минерала и часто используются для его диагностики.

#### **Ориентировка оптической индикатрисы в кристаллах.**

**Средняя категория** (тетрагональная, гексагональная и тригональная сингония). Индикатриса имеет форму эллипсоида вращения, в котором ось вращения служит оптической осью кристалла. Она всегда совпадает с кристаллографической осью высшего порядка ( $L = 3, 4$  или  $6$ ). Все разрезы имеют прямое погасание, за исключением разрезов, перпендикулярных оптической оси. Эти разрезы изотропны.

**Низшая категория** (ромбическая, моноклиновая и триклинная сингония). Оптическая индикатриса представляет собой трехосный эллипсоид вращения с тремя неравными осями  $Ng$ ,  $Np$ ,  $Nm$  и двумя оптическими осями. Ориентировка индикатрисы различна. В ромбической

сингонии оси индикатрисы совпадают с кристаллографическими элементами вдоль  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Все разрезы зерен имеют прямое погасание. В моноклинной сингонии одна ось ( $Ng$ ,  $Np$  или  $Nm$ ) всегда совпадает с кристаллографической осью  $b$ , а две другие образуют характерные углы с осями  $a$  и  $c$ . В разрезах, параллельных оси  $b$ , зерна имеют прямое погасание, а во всех остальных – косое. Максимальный угол между третьей кристаллографической осью  $Z$  и одной из осей индикатрисы служит константой минерала. Величина этого угла приводится в справочниках и используется для диагностики минерала. В триклинной сингонии ни одна из осей индикатрисы не совпадает с кристаллографическими осями. Все разрезы имеют косое погасание.

### Ход работы

1. Найти зерно с максимальной интерференционной окраской и четкими кристаллографическими элементами.
2. Выключить анализатор. Совместить грани или трещины спайности минерала с вертикальной нитью окуляра. Взять отсчет по нониусу.
3. Включить анализатор и повернуть столик микроскопа вправо или влево до полного погасания зерна. Из двух углов выбрать меньший (меньше  $45^\circ$ ) и сделать второй замер по нониусу.
4. По разности замеров определить угол погасания.
5. С помощью компенсатора определить, относительно какой геометрической оси индикатрисы ( $Ng$  или  $Np$ ) замерен угол.

### Контрольные вопросы

1. Чем отличаются изотропные и анизотропные вещества под микроскопом?
2. Как образуется интерференционная окраска, для каких минералов она характерна?
3. Как зависит разность хода лучей в кристалле от величины двупреломления?
4. Способы определения величины двупреломления, в каких случаях они применяются?
5. Что такое компенсатор, виды компенсаторов?
6. Что называют углом погасания, какие виды погасания существуют?
7. Как зависит погасание кристалла от ориентировки оптической индикатрисы?
8. Что такое знак удлинения (знак главной зоны) минерала, как он определяется?

## 1.5. Определение оптических свойств минералов иммерсионным методом

Одним из наиболее точных методов диагностики природных и искусственных минералов является метод определения их оптических свойств. Наблюдения производят в поляризованном свете, при одном, или при скрещенных николях.

Показатель преломления является важной оптической константой, используемой при определении состава и свойств различных кристаллов и стекол. Иммерсионный метод или метод погружения, применяется для определения показателей преломления мелких осколков минерала. Сущность его заключается в том, что порошок минерала последовательно погружают в эталонированные жидкости или легкоплавкие сплавы и при больших увеличениях наблюдают светлую полосу на границе двух сред. Исчезновение ее наступает при равенстве показателей преломления минерала и жидкости (или сплава).

Иммерсионные препараты можно использовать не только для определения показателей преломления. Так же, как и прозрачные шлифы, они пригодны для всех остальных кристаллооптических исследований, как в параллельном, так и в сходящемся свете, с применением одного поляризатора или в скрещенных николях микроскопа.

### 1.5.1. Иммерсионные среды

#### *Стандартный набор иммерсионных жидкостей*

Для определения показателей преломления применяют иммерсионные наборы, состоящие из флаконов с жидкостями, показатели преломления которых незначительно отличаются между собой. Стандартный набор состоит из 98 флаконов иммерсионных жидкостей, имеющих показатели преломления от  $n = 1,40$  до  $n = 1,80$ . Их изготавливают из смеси легких фракций нефти и керосина ( $n = 1,488 - 1,460$ ),  $\alpha$ -монохлорнафталина ( $n = 1,633$ ), йодистого метилена ( $n = 1,74$ ) и насыщенного раствора серы и йодидов в йодистом метилена ( $n = 1,78$ ). Эталонирование жидкостей производится таким образом, что с увеличением номера жидкостей постепенно и равномерно увеличивается их показатель преломления благодаря смешиванию исходных компонентов в различных пропорциях. Определение показателей преломления жидкостей производится на рефрактометре. Значения показателей преломления в наборе даны для света с длиной волны 589 нм,  $n_D$ , где  $D$  – спектральная линия паров натрия при температуре 20 °С (табл. 1.4). В таблице 1.5 даны поправки на дисперсию жидкости для различных длин волн. Жидкости хранятся в стеклянных закупоренных флаконах, помещенных в соответствующие гнезда деревянного ящика.

Таблица 1.4

Показатели преломления ( $n_D$ ) иммерсионных жидкостей при 20°C  
стандартный набор

№ жидкости	$n_D$	№ жидкости	$n_D$	№ жидкости	$n_D$
1	1,408	34	1,528	67	1,627
2	1,412	35	1,531	68	1,630
3	1,416	36	1,534	69	1,633
4	1,420	37	1,537	70	1,638
5	1,425	38	1,540	71	1,642
6	1,430	39	1,543	72	1,646
7	1,435	40	1,546	73	1,650
8	1,440	41	1,549	74	1,654
9	1,445	42	1,552	75	1,658
10	1,450	43	1,555	76	1,662
11	1,455	44	1,558	77	1,666
12	1,460	45	1,561	78	1,670
13	1,464	46	1,564	79	1,674
14	1,468	47	1,567	80	1,678
15	1,471	48	1,570	81	1,682
16	1,474	49	1,573	82	1,686
17	1,477	50	1,576	83	1,690
18	1,480	51	1,579	84	1,694
19	1,483	52	1,582	85	1,698
20	1,486	53	1,585	86	1,702
21	1,489	54	1,588	87	1,706
22	1,492	55	1,591	88	1,710
23	1,495	56	1,594	89	1,714
24	1,498	57	1,597	90	1,718
25	1,501	58	1,600	91	1,722
26	1,504	59	1,603	92	1,726
27	1,507	60	1,606	93	1,730
28	1,510	61	1,609	94	1,734
29	1,513	62	1,612	95	1,737
30	1,516	63	1,615	96	1,764
31	1,519	64	1,618	97	1,767
32	1,522	65	1,621	98	1,780
33	1,525	66	1,624		

Основные требования к иммерсионным жидкостям:

- химическая инертность по отношению к исследуемым минеральным порошкам;
- отсутствие интенсивной окраски;
- полная взаимная смешиваемость;



- достаточная устойчивость во времени;
- отсутствие высокой вязкости, затрудняющей смачивание зерен порошка жидкостью.

С повышением температуры показатель преломления уменьшается, с понижением – увеличивается.

Температурная поправка для жидкостей:

№ 1–52 = 0.0004;

№ 53–84 = 0.0005;

№ 85–98 = 0.0006.

Показатели преломления жидкостей № 1–85 определены с точностью 0,001, жидкостей № 86–98 – с точностью 0,002.

Измерение показателей преломления иммерсионных жидкостей в интервале  $n = 1,30–1,70$  производится на рефрактометре ИРФ-22. На модели ИРФ-23 можно измерить показатели до  $n = 1,78$ .

Дисперсия показателей светопреломления у твердых тел обычно ниже, чем у жидкостей, поэтому, подбирая иммерсионные жидкости, можно достигнуть равенства светопреломлений жидкости и минерального зерна только для света какой-либо одной длины волны, например для желтых лучей. Тогда как для красных лучей светопреломление жидкости будет ниже, чем твердого вещества, а для синих, наоборот, выше, и наблюдатель может увидеть две цветные полоски Бекке: голубую, набегающую при подъеме тубуса на жидкость, и красновато-оранжевую, движущуюся с жидкости на минерал.

Описанным явлением различной дисперсии твердых тел и жидкостей можно воспользоваться для построения кривой дисперсии твердого тела, если известна дисперсия иммерсионных жидкостей. Помещая осколки твердых тел в различные жидкости, измерения производят в различных монохроматических излучениях и по полоске Бекке фиксируют момент совпадения показателей светопреломления. Полученные данные служат для построения кривой дисперсии искомого вещества. Подобным же образом можно использовать изменение светопреломления с температурой. Светопреломление жидкостей при нагревании понижается значительно быстрее, чем твердых тел.

### *Высокопреломляющие жидкости*

Среди природных минералов и в особенности некоторых синтетических полупроводниковых кристаллов нередко встречаются вещества, обладающие более высокими показателями светопреломления, чем у жидкостей в наборе. В этих случаях используют специально изготовленные высокопреломляющие иммерсионные среды.

Высокопреломляющие жидкости имеют показатели преломления от  $n = 1,82$  до  $n = 2,06$ . Наборы этих жидкостей заводского изготовления представляют собой смесь растворов серы, четырехйодистого олова и трехйодистой сурьмы в йодистом метиле. Эти жидкости очень ядовиты, и работать с ними следует под тягой с соответствующими предосторожностями.

Таблица 1.5

*Величина дисперсии жидкостей стандартного набора в значениях разности показателей преломления для различных длин волн*

Показатель преломления $n_D$ $\lambda = 592$ нм Желтый	Разность показателей преломления для светофильтров			
	Красный $\lambda = 670$ нм	Желто–зеленый $\lambda = 563$ нм	Зеленый $\lambda = 527$ нм	Голубой $\lambda = 500$ нм
1,400	–0,001	+0,001	+0,002	+0,004
1,420	–0,002	+0,002	+0,003	+0,005
1,440	–0,002	+0,002	+0,003	+0,006
1,460	–0,003	+0,002	+0,004	+0,008
1,480	–0,003	+0,002	+0,004	+0,009
1,500	–0,004	+0,003	+0,005	+0,010
1,520	–0,005	+0,003	+0,006	+0,011
1,540	–0,006	+0,003	+0,007	+0,012
1,560	–0,006	+0,003	+0,008	+0,013
1,580	–0,007	+0,004	+0,009	+0,014
1,600	–0,007	+0,004	+0,009	+0,015
1,620	–0,008	+0,004	+0,010	+0,016
1,640	–0,008	+0,005	+0,011	+0,017
1,660	–0,009	+0,005	+0,012	+0,018
1,680	–0,009	+0,006	+0,012	+0,020
1,700	–0,010	+0,006	+0,013	+0,021
1,720	–0,010	+0,006	+0,014	+0,022
1,740	–0,011	+0,007	+0,015	+0,023
1,760	–0,012	+0,007	+0,016	+0,025
1,780	–0,013	+0,007	+0,017	+0,029

*Низкопреломляющие жидкости*

Низкопреломляющие жидкости ( $n = 1,330 - 1,450$ ) – это смеси легких фракций нефти, глицерина ( $n = 1,467$ ) и спирта ( $n = 1,360$ ) с водой ( $n = 1,336$ ). Они используются при изучении фторидов, сульфатов и других низкопреломляющих веществ. Смеси, содержащие полимеры

хлорфторэтилена, имеют показатели преломления еще более низкие ( $n = 1,292 - 1,411$ ). Если исследуемый материал растворим в стандартных жидкостях, можно воспользоваться водными растворами солей тяжелых металлов (ртутно-йодисто-калиевая соль с  $n = 1,718$  и ртутно-йодисто-бариевая соль с  $n = 1,795$ ). Эти смеси также очень ядовиты. Работа с ними требует осторожности.

#### *Твердые иммерсионные среды (сплавы)*

Наиболее распространенными в практике кристаллооптического анализа являются сплавы серы с селеном (от  $n = 2,0$  до  $n = 2,7$ ). Их температура плавления лежит в интервале  $200-300^\circ$ .

Небольшое количество исследуемого порошка смешивают со сплавом. На предметном стекле эту смесь подогревают, покрывают тонким покровным стеклом, быстро охлаждают, помещая в холодную воду или на металлическую пластинку. В результате образуется интенсивно окрашенный прозрачный препарат, в котором определяют показатели преломления изучаемого материала. В качестве твердой иммерсионной среды можно использовать канадский бальзам ( $n = 1,537$ ).

Показатели преломления высокопреломляющих жидкостей и сплавов определяются с помощью гониометра с использованием метода призмы. Сложность изготовления призмы ограничивает применение этого метода.

#### *Определение показателей преломления*

Из существующих способов сравнения показателей преломления минералов и иммерсионных сред наиболее распространенным является способ световой полоски Бекке, возникающей на границе раздела двух сред с разными показателями и перемещающейся в сторону вещества с большим показателем преломления при подъеме тубуса микроскопа.

Если показатели преломления зерна и жидкости сильно отличаются, то по краям зерна будет наблюдаться широкая темная каемка. Она образуется вследствие сильного изменения направления световых лучей, проходящих у краев зерна. Если зерно имеет черную каемку, то при подъеме тубуса микроскопа всегда будет наблюдаться тонкая световая полоска, идущая от краев зерна на жидкость независимо от того, больше или меньше показатель преломления зерна по сравнению с показателем жидкости. Поэтому сравнение показателей светопреломления следует вести в препаратах, где большой разницы в показателях жидкости и кристалла не наблюдается. Это определяется по ослаблению резкости контуров зерна изучаемого минерала и возникновению вокруг него

двухцветной розово-фиолетовой полоски, перемещающейся при поднятии тубуса микроскопа в сторону сильнее преломляющего тела.

Для получения более четкой полоски Бекке можно слегка закрыть ирисовую диафрагму.

### **1.5.2. Определение показателей преломления изотропных материалов**

Изотропные вещества – вещества, имеющие одинаковые свойства в непараллельных направлениях – стекло, кристаллы кубической сингонии. К изотропным относятся следующие минералы: шпинели, флюорит  $\text{CaF}_2$ , периклаз  $\text{MgO}$ , хромит  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , галит  $\text{NaCl}$ . Кристаллы этих минералов равномерно развиты по различным направлениям, то есть имеют изометричную форму, показатели преломления по всем направлениям распространения световых волн одинаковы.

#### **Ход работы**

1. Приготовить иммерсионный препарат с жидкостью № 50 .
2. При увеличении объектива  $8^x$  найти зерно кубической сингонии или стекло (по отсутствию двойного лучепреломления при скрещенных николях).
3. Отличить минерал кубической сингонии от стекла можно по наличию у него кристаллографических элементов (грани кристалла, спайность).
4. Найти зерно со скошенным краем по нечетким (мягким) контурам.
5. Поставить найденный участок зерна в центр поля зрения и сменить объектив на  $40^x$  или  $60^x$ . Отфокусировав, найти светлую полоску Бекке, перемещающуюся при поднятии и опускании тубуса микроскопа.
6. Определить при подъеме тубуса микроскопа движение полоски (в сторону минерала или жидкости). Пусть в жидкости № 50 с  $n = 1,576$  полоска перемещается в сторону минерала, следовательно  $n_{\text{мин}} > n_{\text{жидк}} > 1,576$  .
7. Производя ряд последовательных определений показателя преломления минерала в иммерсионных препаратах с различными жидкостями, нужно добиться узкого интервала значений:

$$n_{\text{мин}} > n_{\text{жидк1}} \text{ и } n_{\text{мин}} < n_{\text{жидк2}}.$$

Тогда показатель преломления минерала равен:

$$n_{\text{мин}} = (n_{\text{жидк1}} + n_{\text{жидк2}}) / 2.$$

8. Результаты измерений оформить в виде табл. 1.6.
9. На основании полученного показателя преломления и других признаков по справочникам определяют исследуемый минерал.

$$n_{\text{мин}} = (1,606 + 1,610) / 2 = 1,608 \pm 0,002.$$

Таблица 1.6

Определение показателя преломления изотропного материала

Показатель преломления жидкости	Перемещение полоски Бекке	Результат
1,550	На минерал	$n_{\text{мин}} > n_{\text{жидк}} > 1,550$
1,600	На минерал	$n_{\text{мин}} > n_{\text{жидк}} > 1,600$
1,606	На минерал, контуры зерна сливаются с жидкостью	$n_{\text{мин}} > n_{\text{жидк}} > 1,606$
1,610	На жидкость, контуры зерна сливаются с жидкостью	$n_{\text{мин}} < n_{\text{жидк}} < 1,610$
1,620	На жидкость	$n_{\text{мин}} < n_{\text{жидк}} < 1,620$
1,650	На жидкость	$n_{\text{мин}} < n_{\text{жидк}} < 1,650$

По справочным данным исследуемый минерал –  $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$

### 1.5.3. Определение показателей преломления анизотропных минералов

Анизотропными являются вещества, имеющие неравноценные свойства в различных (непараллельных) направлениях, – кристаллы минералов более низкой симметрии, чем кубическая, а также волокнистые образования, молекулы которых ориентированы в строго определенном направлении. Анизотропией в той или иной степени обладает большинство кристаллических веществ.

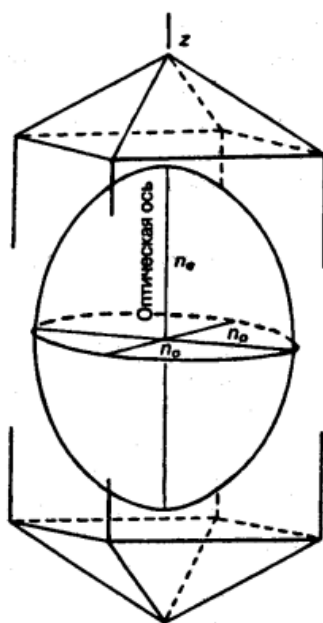


Рис. 1.6. Одноосная индикатриса

У анизотропных материалов показатели преломления при данной длине волны различаются по разным направлениям распространения световых колебаний, и по этой причине у них наблюдается двойное лучепреломление.

#### Для одноосных минералов

Одноосными называются минералы, имеющие одну **оптическую ось**. Это минералы, относящиеся к средней категории, – тетрагональной, гексагональной и тригональной сингонии. Индикатриса этих минералов имеет форму эллипсоида вращения, в котором ось вращения служит оптической осью кристалла. Она всегда совпадает с осью симметрии высшего порядка ( $L = 3, 4$  или  $6$ ). Все разрезы имеют прямое погасание, за исключением разрезов, перпендикулярных оптической оси. Эти разрезы изотропны.

Оптически одноосными являются циркон  $ZrSiO_4$ , корунд  $\alpha-Al_2O_3$ , ильменит  $FeTiO_3$ , кварц  $SiO_2$  ( $\alpha$ - гекс.,  $\beta$ - триг.), кальцит  $CaCO_3$ , доломит  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  и другие минералы.

Определение показателей преломления одноосных минералов производится на ориентированных срезах, соответствующих главному сечению индикатрисы  $N_g - N_p$ . Эти срезы в иммерсионных препаратах определяются по наивысшей интерференционной окраске.

#### Ход работы

1. Найти разрез с максимальной интерференционной окраской. Скошенный край этого зерна поставить в центр креста нитей. Сменить объектив на  $40^x$  или  $60^x$ . Отфокусировав, получить четкую световую полосу Бекке на границе минерала с жидкостью.

2. Поставить минерал в положение первого погасания. Выключив анализатор, определить перемещение полосы (на минерал или на жидкость).

3. Выключив анализатор, повернуть зерно в другое, второе положение погасания.

4. Анализатор убрать и снова проследить за перемещением полосы при поднятии тубуса.

5. В зависимости от полученного результата переходят к следующей жидкости, в которой аналогичным образом определяют  $n_1$  и  $n_2$  минерала.

6. Результаты следует фиксировать в виде табл. 1.7.

7. Из полученных данных определяют значения наибольшего и наименьшего показателя преломления:

$$N_g = (1,665 + 1,661) / 2 = 1,663 \pm 0,002;$$

$$N_p = (1,646 + 1,642) / 2 = 1,644 \pm 0,002.$$

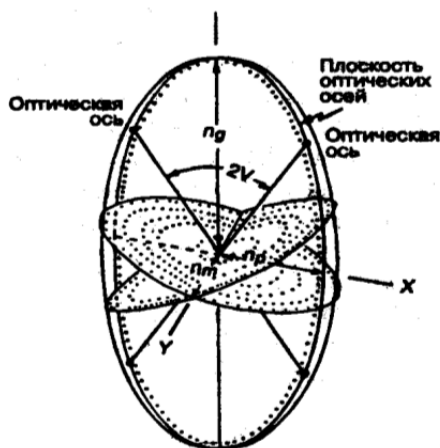
По таблицам определяем минерал –  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ .

Таблица 1.7

*Определение показателей преломления анизотропных материалов*

Показатель преломления жидкости	Перемещение полоски в 1-ом положении погасания	Перемещение полоски во 2-ом положении погасания
1,630	На минерал	На минерал
1,638	На минерал	На минерал
1,642	На минерал	На минерал
1,646	На минерал	На жидкость
1,654	На минерал	На жидкость
1,661	На минерал	На жидкость
1,665	На жидкость	На жидкость

*Для двуосных минералов*



*Рис. 1.7. Двуосная индикатриса*

**Двуосные минералы** – минералы низшей категории, имеющие два изотропных сечения, перпендикулярно которым располагаются две оптические оси кристалла.

К низшей категории относятся минералы ромбической, моноклинной и триклинной сингонии. Оптическая индикатриса для кристаллов этих минералов представляет собой трехосный эллипсоид вращения с тремя неровными осями  $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$  и двумя оптическими осями. Оптически двуосными минералами являются кордиерит  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , волластонит  $\text{CaSiO}_3$ , диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , тальк  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  и др.

В двуосных минералах можно определить три показателя преломления  $N_g$ ,  $N_m$ ,  $N_p$ , соответствующие трем осям оптической индикатрисы.

Методика определения показателей преломления точно такая же, как и в одноосных минералах. Находят наибольший  $N_g$  и наименьший

$N_p$  показатели преломления. В двuosных кристаллах можно определить точно величину показателя преломления  $N_m$ . Разрезы, в плоскости которых располагается средняя ось индикатрисы  $N_m$ , характеризуется отсутствием двойного лучепреломления, они изотропны (остаются все время темными при вращении столика микроскопа). На этих разрезах определяют  $N_m$ .

#### *Отличие одноосных минералов от двuosных*

Различить минералы средней категории (одноосные) и минералы низшей категории (двuosные) в иммерсионных препаратах можно следующим образом.

Определив наибольший и наименьший показатели преломления минерала, нужно найти разрез, перпендикулярный оптической оси (изотропный). Если этот разрез принадлежит одноосному минералу, то определенный на этом разрезе показатель преломления будет равным одному из ранее определенных  $N_g$  или  $N_p$ .

Если же показатель преломления этих изотропных сечений имеет промежуточное значение между ранее определенными  $N_g$  и  $N_p$ , то, следовательно, определен средний показатель  $N_m$ , и минералы относятся к низшей категории (двuosным кристаллам).



## 2. МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ И ОКСИДОВ

### 2.1. Понятие о горных породах

Горными породами называются минеральные агрегаты, сложенные из одного или нескольких минералов и занимающие значительные участки земной коры.

В настоящее время известно около тысячи видов горных пород, которые по условиям образования (генезису) разделяются на три класса:

1) **магматические**, или изверженные, образованные из застывшей в недрах Земли или на ее поверхности магмы; они представляют собой типичные высокотемпературные образования;

2) **осадочные**, обязанные своим происхождением накоплению и преобразованию продуктов разрушения ранее возникших горных пород, остатков организмов и продуктов их жизнедеятельности; образование осадочных горных пород происходит на поверхности Земли при обычных температурах и нормальном давлении, главным образом в водной среде;

3) **метаморфические**, образующиеся на больших глубинах за счет изменения осадочных и магматических пород под действием различных эндогенных процессов (высоких температур и давления, газообразных веществ, выделяющихся из магмы, и т. д.).

Образуясь в результате разнообразных геологических процессов при различных физико-химических условиях, горные породы перечисленных трех классов обычно резко различаются между собой по следующим признакам:

- условиям залегания в земной коре;
- химическому и минеральному составу;
- структуре, обусловленной особенностями расположения в породах минералов и их размерами;
- наличием рудных и нерудных полезных ископаемых.

Количественное распространение горных пород в земной коре неодинаково. Основную ее массу (95 %) до глубины 16 км составляют магматические и метаморфические горные породы, значительная площадь которых с поверхности покрыта тонким слоем осадочных пород. Последние покрывают около 75 % земной поверхности, и только 25 % площади приходится на долю магматических и метаморфических пород.

## 2.2. Магматические породы

Магматическими, или изверженными, горными породами называются слагающие литосферу каменные массы, образовавшиеся в результате застывания силикатных, реже сульфидных, оксидных и иных магматических расплавов.

Магма может остывать как на поверхности Земли, так и в земной коре на различных глубинах. Условия остывания на больших глубинах и на поверхности Земли резко различаются, поэтому и изверженные породы, образовавшиеся на глубине, существенно отличаются по структурным признакам от пород, сформировавшихся в результате извержения магмы в верхние горизонты земной коры.

Характер процессов кристаллизации магмы зависит от величины давления, скорости охлаждения и наличия в магме летучих веществ – минерализаторов (паров воды, углекислоты, легколетучих соединений различных элементов с хлором, фтором и др.). Чем выше давление и медленнее остывание и чем больше содержится в магме минерализаторов, тем полнее протекают процессы ее кристаллизации. В условиях медленного остывания образуются крупнозернистые, полнокристаллические породы. Наоборот, при низкой температуре окружающей среды, обуславливающей быстрое охлаждение магмы, низком давлении и отсутствии минерализаторов нет условий для нормального завершения процессов кристаллизации; в результате возникают вулканические лавы, туфы и другие породы, характеризующиеся неполной кристаллической структурой, обилием аморфного стекла и содержащие лишь зародышевые кристаллы – микролиты.

В зависимости от условий застывания исходных магматических расплавов изверженные горные породы разделяются на глубинные (интрузивные) и излившиеся (эффузивные).

Глубинными (интрузивными) магматическими и называют породы, образовавшиеся в глубине земной коры в условиях медленного охлаждения. При этом различают собственно глубинные, образовавшиеся на значительных глубинах (граниты, габбро), и образовавшиеся на незначительных глубинах полуглубинные породы (тонкозернистые граниты). Последние представляют собой промежуточные образования между глубинными и излившимися породами, застывшими близ дневной поверхности.

Излившимися (эффузивными) называют породы, образовавшиеся при застывании магмы в верхних горизонтах земной коры. Примером таких пород могут служить лавовые потоки, излившиеся при извержении вулканов.

Среди излившихся пород различают **палеотипные** и **кайнотипные** разновидности (от корней греческих слов «палео» – древний, и «кайно» – новый). Отнесение пород к палеотипным и кайнотипным связано со степенью их измененности.

### **2.2.1. Химический состав магматических пород**

В состав магматических горных пород входят почти все известные в настоящее время элементы, однако существенными составными частями их являются только десять элементов. Обычно в состав горной породы входят оксиды:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . На долю этих оксидов приходится более 98 % состава большинства изверженных пород, около 0,2 % приходится на воду, оксиды Ti, Mn, S, P и остальное – на долю других элементов.

По содержанию  $\text{SiO}_2$  магматические горные породы могут быть подразделены так, как это представлено в табл. 2.1.

Таблица 2.1

*Классификация магматических пород по содержанию  $\text{SiO}_2$*

Тип пород	Содержание $\text{SiO}_2$ , мас. %
Ультраосновные	Менее 45
Основные	45–52
Средние	52–65
Кислые	65–75
Ультракислые	Более 75

### **2.2.2. Минеральный состав магматических пород**

Минеральный состав горных пород определяется их химическим составом, особенностями соответствующего магматического расплава и условиями его кристаллизации; поскольку главные элементы в магме это кислород и кремний, то важнейшими составными частями изверженных пород являются силикаты и кварц.

Среди минералов, входящих в состав магматической горной породы, различают главные, определяющие ее принадлежность к тому или иному семейству, виду и составляющие основную массу породы, и второстепенные, присутствующие в породе в незначительном количестве или отсутствующие в ней, от чего общий характер породы не меняется.

Минералы разделяют также на первичные, образовавшиеся в процессе кристаллизации магмы, и вторичные, являющиеся продуктами видоизменения первичных минералов.

Кроме того, среди породообразующих минералов условно могут быть выделены цветные и бесцветные.

Под цветными (фемическими) понимают железисто-магнезиальные силикаты, такие, как амфиболы, оливин, пироксены, биотит. Значительная часть их в тонких шлифах сохраняет темную окраску, но встречаются среди них и такие, которые в тонких шлифах могут быть неокрашенными (оливин и некоторые пироксены).

К бесцветным (салическим) пороодообразующим минералам относятся не окрашенные в тонких шлифах, хотя макроскопически обладающие окраской (например, полевые шпаты и кварц).

Минеральный состав магматических пород приведен в табл. 2.2.

Магматические породы могут быть как мономинеральными, состоящими главным образом из одного минерала, так и полиминеральными – из нескольких минералов.

Сочетание минералов и их относительные количества в тех или иных породах обусловлены определенными закономерностями. При кристаллизации магмы образуются совершенно определенные ассоциации минералов, причем одни из них обычно бывают вместе, другие же взаимно исключают друг друга. Так, например, в магматических породах никогда не сочетаются кварц и нефелин, кварц и лейцит, кварц и минералы содалитовой группы. Очень редко встречаются одновременно кварц и оливин.

### **2.2.3. Ультраосновные породы**

К ультраосновным породам относятся темноокрашенные породы, содержащие менее 45 % кремнезема. Основными глубинными представителями их являются перидотиты и пироксениты. Реже встречаются дуниты и еще реже – излившиеся аналоги их. Для всех ультраосновных пород характерно то, что они состоят почти из одних темных минералов, главным образом пироксенов и оливина.

**Перидотиты.** Темно-серые, почти черные, среднезернистые или крупнозернистые пироксен-оливиновые породы, иногда содержащие небольшие количества роговой обманки, а также шпинели, магнетита, титаномагнетита и хромита. В отдельных случаях совместно с хромитом встречается и самородная платина.

Разновидности перидотитов, состоящие из одного оливина, называются **дунитами** (в небольших количествах в них содержатся магнетит и хромит). В свежем виде они окрашены в серо-зеленые тона.

**Пироксениты.** Темно-окрашенные, почти черные, массивные, средне- или крупнозернистые пироксеновые породы. Из второстепенных минералов в них встречаются оливин и рудные минералы (магнетит, титаномагнетит). В некоторых случаях в пироксенитах может сохраняться роговая обманка.

Таблица 2.2

## Минеральный состав магматических пород

Условия образования		Формы залегания	Характерные		Магматические горные породы.				
			текстура	структура	Кислотность (процентное содержание SiO <sub>2</sub> )			Ультраосновные SiO <sub>2</sub> < 45 %	
Эффузивные	Кайнопитные (неизмененные)	Покровы, потоки, купола, обелиски, некки	Плотная, пористая, флюидальная	Стеклова- тая, афа- нитовая, порфири- вая	Кислые SiO <sub>2</sub> 65–75 %	Средние SiO <sub>2</sub> 52–65 %	Основные SiO <sub>2</sub> 45–52 %		...
	Палеопитные (измененные)				Липарит (риолит)	Трахит	Андезит	Базальт, долерит	
Интрузивные	Батолиты, штоки, лаколлиты, лополиты, факоллиты, дайки, силлы	Массив- ная	Полно- кри- сталличе- ская, порфири- видная	Гранит	Сиенит	Диорит	Габбро, лабрадорит	Дунит, перидотит, пироксенит	
									Кварцевый порфир
Вулканические породы		Пемза, туф, стекло – имеют переменный химический состав							
Минеральный состав (главные породообразующие минералы)		Светлые	Кварц	Калиевый полевой шпат, кислый плагиоклаз	Кислый пла- гиоклаз, кали- евый полевой шпат	Средние плагиоклазы	Основные плагиоклазы	Отсутствуют	
									Цветные

Обычными формами залегания ультраосновных глубинных пород являются мелкие интрузивные тела – дайки и жилы, но известны и большие их массивы. Чаще же они образуют отдельные зоны в глубинных частях интрузивных тел других пород.

Практическое значение ультраосновных пород очень велико, так как с ними связаны месторождения таких ценных полезных ископаемых, как платина, хром, медь, железо, титан, никель, кобальт, а также месторождения асбеста, талька и магнезита.

**Эффузивные и жильные разновидности ультраосновных пород.** Такие разновидности ультраосновных пород представлены пикритами, пикритовыми порфиритами, меймечитами и особенными вулканокластическими породами (туфами) – кимберлитами. Все они мало распространены и особого интереса не представляют. Исключение составляют кимберлиты, к которым приурочены коренные месторождения алмазов.

Кимберлиты слагают особые трубки взрыва или, реже, встречаются в виде жил либо даек.

Подобные трубки взрыва (диатремы) встречаются в большом количестве близ Кимберлея в Южной Африке (кимберлитовые трубки). В 1954 г. они открыты в Восточной Сибири и Якутии. С диатремами в Африке и Сибири и связаны коренные месторождения алмазов.

По внешнему виду кимберлиты представляют собой темные породы, окрашенные в зеленые и серые цвета различных оттенков с характерным пирокластическим, брекчиевидным строением. Они состоят из обломков пород и минералов, главными из которых являются оливин, пироксен, флогопит, ильменит, хромит, перовскит, пикрит, апатит.

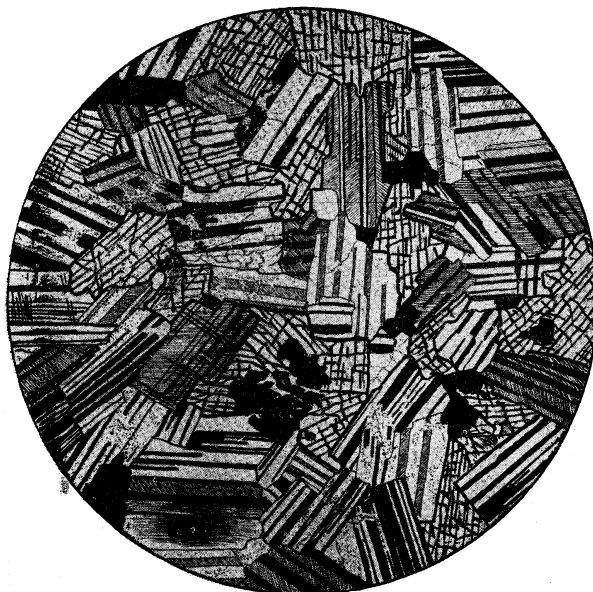
#### **2.2.4. Основные породы**

К основным породам относятся породы, содержащие 45–52 % кремнезема. Глубинными представителями основных пород являются габбро; эффузивные аналоги габбро представлены базальтами (кайнотипные) и диабазами (палеотипные). Наиболее распространены базальты.

**Габбро.** Представляют собой глубинные полнокристаллические, средне- или крупнозернистые, большей частью массивные породы, окрашенные в различные оттенки серого, зеленого до черного цветов.

Главными составными частями габбро являются основной плагиоклаз (чаще лабрадор) и цветной минерал, представленный в основном пироксеном (авгит, диопсид гиперстен или энстатит). В состав цветных минералов могут входить также роговая обманка и биотит. Иногда в составе габбро встречается оливин. Из второстепенных минералов в габбро могут содержаться магнетит, титаномагнетит, ильменит, хромит, корунд, шпинель, гранат, реже – ортоклаз или микроклин, кварц.

Некоторые основные глубинные породы применяются для изготовления брусчатки в дорожном строительстве (шлифуются с трудом).

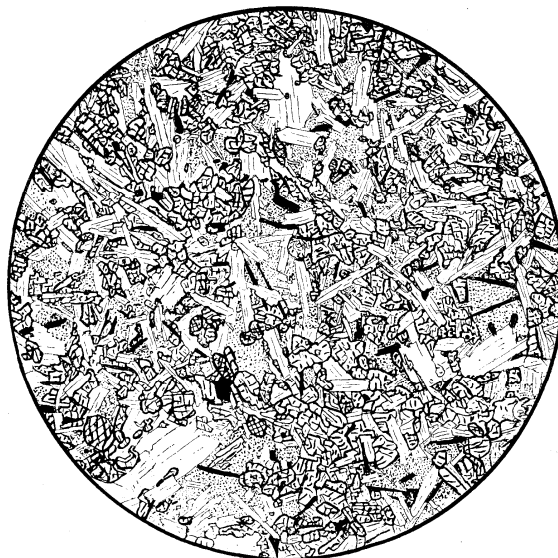


*Рис. 2.1. Шлиф габбро*

Высокая плотность ( $2,8-3,1 \text{ г/см}^3$ ), низкая пористость, малая размягчаемость в слабокислотной воде или в воде под повышенным давлением и прочность обусловили использование габбро и их разновидностей в качестве ценного строительного камня, применяемого в различных гидротехнических сооружениях (мостовых устоях, портовых дамбах и т. п.). Благодаря темной окраске и красивой игре цветов габбро служит декоративным камнем (особенно анортозиты – лабрадориты).

Кроме того, с габбровыми породами связаны месторождения многих ценнейших полезных ископаемых: кобальта, никеля, меди, металлов группы платины, титана, ванадия.

**Базальты.** Представляют собой кайнотипные излившиеся аналоги габбро. Макроскопически – это мелкозернистые или реже средне- и крупнозернистые массивные породы различных зеленоватых оттенков, темно-серые, иногда совершенно черные, состоящие из плагиоклаза (от лабрадора до битовнита) и пироксена (авгит). Часто содержат оливин. Второстепенные минералы представлены в них магнетитом, апатитом, титаномагнетитом, ильменитом, иногда – кварцем, калиевым полевым шпатом. Характерно для базальтов также наличие незакристаллизованного стекла. Структура базальтов большей частью микрокристаллическая, реже – офитовая или стекловатая. Основными формами залегания являются покровы, потоки и пластовые жилы; часто образуются дайки. Покровы базальтов могут занимать очень большие площади – до  $2,5 \text{ млн. км}^2$  (плоскогорье Декан в Индии) и достигать мощности 3000 м (Исландия).



*Рис. 2.2. Шлиф базальта*

Для базальтов характерна столбчатая форма отдельности: их покровы и потоки разбиваются часто на шестигранные столбы.

Базальты, аналогично гранитам, очень широко применяются как строительный камень. Для возведения стен жилых строений базальты мало пригодны, так как отличаются сравнительно высокой теплопроводностью. Их используют в каменнолитейной промышленности, а также в качестве электроизоляционных и кислотоупорных материалов.

**Диабазы.** В диабазах – палеотипных излившихся аналогах габбро – все основные входящие в состав последних минералы в той или иной степени изменены. В них широко развиты вторичные образования: хлорит, серпентин, возникшие в результате изменения пироксена, плагиоклаза и оливина. Структура их весьма характерна, она называется диабазовой или офитовой. Диабазы применяются в тех же областях, что и базальты.

### **2.2.5. Средние породы**

К средним породам относятся изверженные горные породы, содержащие 52–65 % кремнезема. Основными представителями этой группы являются диориты с излившимися аналогами – андезитами и порфирирами, а также сиениты – с трахитами и ортофирами.

**Диориты.** Представляют собой глубинные породы, состоящие главным образом из среднего плагиоклаза (от андезина до олигоклаза) и цветного минерала – роговой обманки; иногда цветной минерал может быть представлен также биотитом или пироксеном. В отдельных случаях все три минерала встречаются совместно. Кварц в диоритах отсутствует. Второстепенные составные части представлены апатитом, сфеном, магнетитом, реже – цирконом и ильменитом.





*Рис. 2.3. Шлиф диорита*

Структура диоритов полнокристаллическая, зернистая, гипидиоморфнозернистая, обычно равномернoзернистая, реже – порфировидная.

Макроскопически диориты окрашены в различные оттенки серого и зеленого цветов.

Самостоятельные формы залегания для диоритов не характерны. Изредка они могут образовывать небольшие штоки, дайки и жилы. Чаще же они представлены зонами в массивах более кислых (гранодиоритах, кварцевых диоритах) или более основных (габбро) пород. С более кислыми (гранитами) и основными (габбро) породами диориты связаны постепенными переходами. В первом случае в их составе появляются калиевый полевой шпат и кварц, во втором – увеличивается основность плагиоклаза.

С диоритами связаны месторождения ряда рудных полезных ископаемых: железа, свинца, цинка, меди и иногда золота.

**Андезиты.** Являясь кайнотипными излившимися аналогами диоритов, андезиты представляют собой лаву одного из самых распространенных типов. Макроскопически это серые до темных породы, главными составными частями которых являются авгит или роговая обманка и плагиоклаз – андезин. Из второстепенных минералов в них иногда встречаются биотит, магнетит, апатит, оливин и редко санидин.

**Порфириты.** Это палеотипные излившиеся аналоги диоритов. От андезитов они отличаются заметной измененностью. Состоят аналогично андезитам из плагиоклаза, пироксена и роговой обманки (в меньшем количестве – биотита). Они характеризуются тем, что значительная часть указанных минералов под влиянием вторичных процессов перешла в новые, вторичные образования – серицит, хлорит, актинолит, эпидот. Эти новообразования окрашивают породы в зеленоватые и се-

роватые цвета, а потому порфириды часто называют зеленокаменными породами. Структура порфиритов и андезитов порфировая.

Порфириды, как и андезиты, используют для изготовления брусчатки, а андезиты употребляют как кислотоупорный материал.

В СССР андезиты широко распространены на Кавказе, в Восточной Сибири, порфириды — на Урале, Алтае, в Забайкалье, на Кавказе, Украине.

При излиянии андезитовые лавы иногда выделяют значительное количество газов, которые придают им пузырчатую текстуру. В результате получаются туфовые лавы. Эти лавы отличаются большой легкостью и легко распиливаются. Особенно крупных размеров потоки их достигают на Алагезе (Армения).

**Сиениты.** Представляют собой глубинные среднезернистые бескварцевые породы светло-серого или розового цвета, что зависит от окраски преобладающего в их составе калиевого полевого шпата. Из цветных минералов, кроме роговой обманки, в них иногда могут содержаться пироксен и биотит, в зависимости от чего различают амфиболовые, пироксеновые и слюдяные сиениты. Из второстепенных минералов в сиенитах имеются апатит, сфен, магнетит, редко — оливин.

Основными формами залегания сиенитов являются небольшие штоки, лакколиты. Обычно же они образуют отдельные зоны в массивах гранитов и габбро.

С сиенитами связано образование ряда крупных месторождений магнетита, марганцевых руд, медных руд и золота.

**Трахиты и ортофиры.** Трахиты — кайнотипные излившиеся аналоги сиенитов, ортофиры — палеотипные. Первые являются свежими тонкозернистыми полнокристаллическими породами, в изломе вследствие мелкой пористости шероховатыми (отсюда и название их: по-гречески «трахит» — «шероховатый»), окрашенными в различные светлые тона: серые, желтые, красноватые; структура — порфировая. Вкрапленники представлены стеклянноподобным санидином и андезином, реже — пироксеном. Тонкозернистую основную массу составляют брусочки санидина и стекла. Встречаются разновидности, не имеющие вкрапленников.

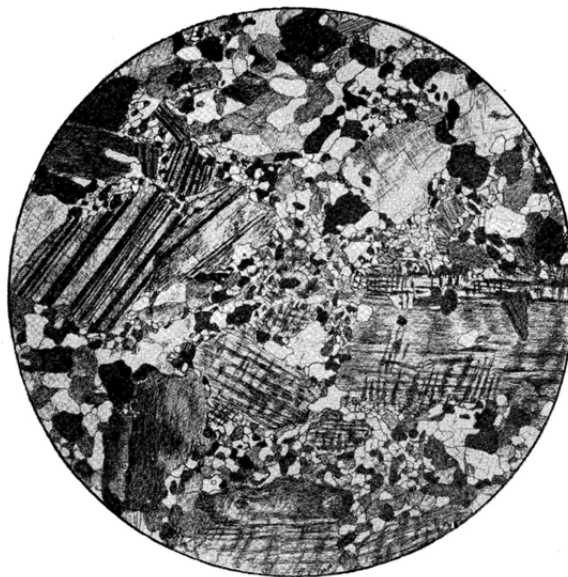
От трахитов ортофиры отличаются тем, что они значительно изменены вторичными процессами; это сказывается и на внешнем облике породы. Вкрапленники в ортофирах представлены мутным ортоклазом, образовавшимся в результате изменения санидина. Цветные минералы (роговая обманка, пироксены, биотит) обычно хлоритизированы.

Практическое значение трахитов и ортофир невелико. Они находят применение как строительный материал и частично как кислотоупоры.

### 2.2.6. Кислые породы

Среди глубинных горных пород кислые породы, содержащие от 65 до 75% кремнезема, являются наиболее распространенными. Основными глубинными представителями этой группы являются граниты. Их излившиеся аналоги: кайнотипные – липариты – и палеотипные – кварцевые порфиры.

**Граниты.** Эти породы состоят главным образом из калиевого полевого шпата, кварца, кислого плагиоклаза и минерала из группы слюд или, реже, амфиболов и пироксенов. В гранитах содержится 40–60 % полевых шпатов, причем основную часть составляют калиевые полевые шпаты, и 20–40 % кварца.



*Рис. 2.4. Шлиф гранита*

Из второстепенных минералов в гранитах встречаются магнетит, апатит, циркон, сфен. В зависимости от содержания в гранитах цветного минерала среди них выделяют:

- биотитовые – граниты с биотитом;
- двуслюдяные – граниты с биотитом и мусковитом;
- роговообманковые – граниты с амфиболом;
- пироксеновые – граниты с пироксеном (авгитом).

Макроскопически граниты представляют собой мелко-, средне- или крупнозернистые породы, окрашенные в различные светлые тона: серые, розовые, желтоватые, красноватые. В них сравнительно легко различаются все основные составные части: кварц, полевые шпаты и цветной компонент (слюда, амфибол, пироксен).

Наличие в гранитах большого количества кварца обуславливает сравнительную стойкость этих пород. При выветривании наименее

стойкими оказываются полевые шпаты, переходящие в серицит и каолинит. Цветные минералы при этом обычно превращаются в хлорит, кварц же остается без изменения.

Структура гранитов кристаллически-зернистая, гипидиоморфнозернистая. При этом большинство гранитов характеризуется равномерно-зернистой структурой с различной крупностью зерна: встречаются крупно-, средне- и мелкозернистые, чаще всего среднезернистые граниты. Реже в гранитах наблюдаются порфировидная и пегматитовая структуры. Для гранитов наиболее обычна однородная (массивная) текстура.

В тех случаях, когда плагиоклаз количественно резко преобладает над калиевым полевым шпатом, породу называют **гранодиоритом**.



*Рис. 2.5. Гранодиорит*

Породы же, состоящие исключительно из кислого плагиоклаза и кварца или содержащие очень небольшую примесь ортоклаза, называют **кварцевыми диоритами**.

Макроскопически перечисленные разновидности пород трудно различимы, и поэтому их часто объединяют под общим названием **гранитоидов**.

В щелочных гранитах, наряду с калиевым полевым шпатом, содержится большое количество альбита, а также щелочные пироксены или амфиболы.

Практическое значение гранитов очень велико. Распространенность и высокие технические свойства определяют широкое применение гранитов в качестве строительного камня. Гранит прекрасно полируется и поэтому широко используется для получения красивого облицовочного и орнаментного материала.

С гранитами связаны месторождения многих важных руд (олова, вольфрама, молибдена, бериллия, золота, меди, свинца, висмута, сурьмы, ртути), а также нерудных ископаемых (сланцев, флюорита, барита).

**Липариты и кварцевые порфиры.** Название «липариты» происходит от Липарских островов (близ о. Сицилии). Иногда липариты называют *риолитами*. Они представляют собой кайнотипные излившиеся аналоги гранитов. Отличаются значительной свежестью. Окрашены обычно в очень светлые тона, часто – белые.

Кварцевые порфиры, в отличие от липаритов, значительно изменены; это палеотипные излившиеся аналоги гранитов, окрашенные в красный, бурый, желтый, зеленый или фиолетовый цвета, часто – пятнистые.

Структура в обоих случаях порфировая с фельзитовой или стекловатой основной массой, причем в липаритах вкрапленники представлены кристаллами кварца, цветных минералов и санидина, а в кварцевых порфирах – кварцем и ортоклазом. Цветные минералы в составе этих пород играют незначительную роль. Из них чаще всего встречаются биотит и роговая обманка. Стекловатые разновидности данных пород известны под общим названием вулканических стекол, среди которых выделяют обсидиан и смоляной камень.

**Обсидиан** – вулканическое стекло бархатно-черного или красновато-бурого цвета со стекляннным блеском и резко выраженным раковистым изломом.

Практическое значение этих пород невелико. В ограниченном масштабе они используются как строительный материал.

Выходы липаритов и кварцевых порфиров часто сопровождаются скоплениями туфового материала – пепла, бомб, при цементации которых образуются вулканические туфы.

Липаритовые и кварц-порфировые туфы используются как абразивный материал в писчебумажной промышленности и как легкий строительный материал.

Вулканический пепел иногда обладает свойствами так называемой гидравлической добавки, т. е. способностью затвердевать под водой в смеси с гашеной известью; в таких случаях он носит название *пуццолана*. Уплотненный же вулканический пепел, т. е. вулканический туф, обладающий аналогичными свойствами, называют *трассом*.

Среди кислых изверженных пород, кроме описанных, очень распространены жильные породы, аплиты и пегматиты, в подавляющем большинстве случаев генетически связанные с гранитами.

**Аплиты.** Это светло-окрашенные серые, желтые или розоватые мелко- или тонкозернистые, обычно равномернозернистые породы, состоящие из калиевого полевого шпата (микроклина, ортоклаза), кварца и реже – мусковита. Иногда в них содержатся и второстепенные минералы – топаз, гранат – альмандин, бесцветный или слабо окрашенный турмалин.

Аплиты залегают в виде жил или даек различной мощности (от нескольких миллиметров до нескольких десятков метров) главным образом среди материнских пород (гранитов).

**Пегматиты.** В отличие от аплитов, пегматиты характеризуются очень крупнозернистой (гигантозернистой) структурой и так называемыми графическими прорастаниями калиевых полевых шпатов (ортоклаза, микроклина) кварцем. При этом полевой шпат прорастается одинаково ориентированными зернами.

### ***2.2.7. Ультракислые породы***

В группу ультракислых входят породы, содержащие свыше 75% кремнезема. Представлены они аляскитами и содержащими большое количество кремнезема аляскитовидными гранитами.

**Аляскиты.** Представляют собой полнокристаллические светлосерые, розоватые массивные глубинные породы среднезернистой, реже – микрозернистой структуры. Главными составными частями аляскитов являются калиевый полевой шпат и кварц, количество которого нередко превышает 40 %. Плагноклаз в них почти отсутствует, так же, как и цветные минералы.

Аляскиты могут быть использованы как керамическое и кислотоупорное сырье.

### ***2.2.8. Щелочные породы***

К этой группе относятся породы с повышенным содержанием щелочей. Глубинными представителями их являются щелочные граниты, щелочные сиениты и некоторые другие породы. Все они характеризуются отсутствием известково-натриевых полевых шпатов и содержанием в качестве одной из главных составных частей калиевых и натриевых полевых шпатов или сходных с ними минералов, таких, как нефелин, канкринит, содалит, лейцит. Входящие в состав щелочных пород цветные минералы содержат обычно натрий.

Породы этой группы не имеют широкого распространения и большого практического значения. Исключением служит группа нефелиновых сиенитов с излившимися аналогами – фонолитами.

**Нефелиновые сиениты.** Представляют собой полнокристаллические зернистые, от средне- до крупнозернистых, светло-окрашенные породы. По минеральному составу глубинные породы группы нефелиновых сиенитов непостоянны. Главными составными частями их являются щелочные полевые шпаты (альбит, ортоклаз, микроклин) и нефелин.

Темно-окрашенные минералы представлены натриевыми амфиболами и пироксенами (эгирин, эгирин-авгит, реже титан-авгит и диопсид

с каемками эгирина), лепидомеланом (железистый биотит). Иногда присутствуют канкринит, содалит, титанит, апатит. Второстепенными составными частями являются циркон, перовскит и ряд других минералов, содержащих редкие элементы, магнетит, пирит, ильменит.

К ультращелочным породам относится уртит, состоящий из 82–85 % нефелина, 12–16 % эгирина, апатита и сфена.

### 2.3. Осадочные горные породы

К осадочным относят породы, возникшие в результате разрушения других ранее образовавшихся пород в условиях низких температур и низкого давления, характерных для поверхности Земли. Образуются они также из продуктов жизнедеятельности растительных и животных организмов, населяющих водные бассейны или живущих на поверхности Земли, а также из продуктов выпадения из водной или воздушной среды материалов любого происхождения.

Входя в состав литосферы в сравнительно небольших количествах по сравнению с магматическими породами (5 % против 95 %), на земной поверхности осадочные породы распространены шире, чем все другие, составляя до 75 % ее площади. По способу образования осадки делятся на три группы:

- 1) обломочные – осадки механического происхождения: валунные, щебневые, галечниковые, песчанистые и глинистые;
- 2) химические – осадки химического происхождения; к ним относятся сульфаты, галоидные соединения, карбонаты и, отчасти, глины;
- 3) органогенные – осадки биохимического происхождения: известковые, кремнистые, углекислые, фосфатные, углистые и др.

Совокупность процессов, превращающих осадки в плотные осадочные породы, называют **диагенезом**. Из этих процессов наибольшее значение имеют уплотнение и цементация.

Уплотнение рыхлого материала происходит под действием нагрузки вышележащих слоев, накапливающихся с течением времени и образующих осадочные толщи значительной мощности. Цементация – заполнение пустот в рыхлых образованиях выпадающими из циркулирующих в них вод растворенными веществами. Наиболее существенную роль при цементации осадков играют  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  и оксиды железа.

Во время перерывов в процессах отложения поверхность отложившейся массы подвергается некоторым видоизменениям, уплотнениям, которые и делают ее слоистой. Причиной слоистости может являться также и смена отлагающегося материала.

Другим признаком осадочных пород является пористость, т. е. наличие пор различной величины между обломками и частицами, составляющими осадки. Особенно заметна пористость в свежих отложениях, не претерпевших изменений.

Третьей особенностью осадочных пород является то, что во многих из них встречаются остатки скелетных частей организмов или их отпечатки.

### **2.3.1. Химический и минеральный состав осадочных пород**

Химический состав осадочных пород весьма разнообразен. Он может быть или сравнительно простым (известняки, угли), или сложным, близким к составу магматических пород (глины). В первом случае породы образовались в результате осаждения из растворов или накопления скелетных образований организмов (либо их жизнедеятельности), во втором – из магматических, метаморфических или древних осадочных пород путем выветривания и механического переноса продуктов разрушения или накопления их на месте выветривания.

По вещественному составу осадочные породы очень отличаются от магматических. В то время как в последних основными компонентами являются химические соединения – минералы, и притом в основном силикаты, осадочные породы характеризуются значительным разнообразием своего состава. Их составными частями являются: минералы, обломки горных пород и остатки организмов.

Все минералы осадочных пород делятся на три класса:

- 1) нерастворимые остатки от разложения минералов материнских пород; к ним относят глинистые минералы (каолинит, галлуазит и др.), слюдистые минералы, включающие гидрослюды и хлориты, водные окислы алюминия, окислы и гидроокислы железа;
- 2) вновь образующиеся при осаждении минералы: карбонаты, минеральные соли, опал и пр.;
- 3) минералы, сохранившиеся без изменения при выветривании прежде существовавших горных пород.

Надо отметить, что типичные минералы магматических пород – силикаты – в условиях земной поверхности и верхней зоны литосферы сравнительно легко выветриваются и распадаются, а поэтому они не могут входить в состав осадочных пород в большом количестве. Исключение составляет кварц, который является одним из самых распространенных минералов в осадочных породах. Часто присутствуют в осадках и некоторые второстепенные минералы: циркон, рутил, турмалин, гранат, кианит, магнетит и пр. Все они составляют группу реликтовых минералов, т. е. остаточных, входивших в состав материнских пород.



Остальные породообразующие минералы магматических пород, даже из тех, которые легко разрушаются в поверхностных условиях, в отдельных случаях все же могут в течение известного времени являться составными частями осадочных пород, например оливин и полевые шпаты.

Состав обломков ранее существовавших пород соответствует составу материнских пород. По форме же эти обломки могут быть окатанными и угловатыми, что зависит от условий переноса материала и его прочности.

Остатки организмов представлены обломками раковин или целыми раковинами, скелетами микроорганизмов, обломками костей позвоночных.

### **Описание осадочных пород**

Как указывалось выше, согласно общепризнанной классификации, все осадочные породы по условиям их происхождения разделяют на три группы:

- обломочные породы;
- химические породы;
- органогенные породы.

Такая классификация не исключает того, что между породами, слагающими эти три группы, существуют многочисленные переходы, на что указывают встречающиеся в природе разновидности смешанного состава.

### **2.3.2. Обломочные породы**

Одной из характерных особенностей обломочных осадочных пород является неоднородность их состава, обусловленная петрографическим составом пород, подвергшихся выветриванию. Встречаются образования, состоящие из продуктов выветривания как силикатных, так и несиликатных пород; например, обломочные известняки.

Основным признаком для деления пород данного типа на группы служит степень механической сортированности обломков и их абсолютные размеры. Зерна, слагающие эти породы, могут иметь размеры от микроскопических пылинок до крупных валунов и глыб. По крупности слагающих обломков описываемые породы делятся на четыре группы:

- грубообломочные, сложенные более чем наполовину обломками крупнее 1 мм в поперечнике (иногда наименьшим пределом для диаметра грубообломочных пород принимают 2 мм);
- среднеобломочные, состоящие более чем наполовину из зерен размером от 1 до 0,1 мм;
- мелкообломочные (алевриты), сложенные преимущественно зернами размером от 0,1 до 0,01 мм;
- тонкообломочные или глинистые, дисперсные (пелиты), состоящие более чем наполовину из частиц меньше 0,01 мм.

### **Грубообломочные породы**

Образуются за счет скопления крупных обломков, возникших в процессе физического выветривания.

Нижним пределом величины обломков для грубообломочных пород обычно считают 1 или (реже) 2 мм.

Независимо от размеров обломков все обломочные породы могут быть рыхлыми и цементированными.

В зависимости от степени окатанности и размера слагающих обломков описываемые породы подразделяются на несколько типов.

**Дресва, щебень и глыбы.** Эти породы состоят из неокатанных угловатых обломков, разнородных по составу, могущих содержать продукты любой породы, которая подвергалась выветриванию. Особенно развиты подобного типа рыхлые отложения в пустынных и полярных районах, где господствуют процессы физического выветривания, приводящие к механическому разрушению пород. Цементированные угловатые скопления дресвы или щебня называют брекчиями.

**Гравий, галька, валуны.** Это грубообломочные рыхлые отложения, состоящие из более или менее окатанных обломков. Они образуются при переносе обломков на значительные расстояния реками, горными потоками, действием морского прибоя. Степень окатанности обломков и сортированность их весьма разнообразны.

Скопления цементированных окатанных обломков называются конгломератами.

Рыхлые разновидности грубообломочных пород – галька, дресва, щебень – используются в дорожном строительстве как железнодорожный балласт, а также при изготовлении бетона. Сферические кремнистые гальки применяются в шаровых мельницах. Мелкогалечные конгломераты и некоторые брекчии с кремнеземистым и карбонатным цементом используются как строительный материал. Красивые, плотно цементированные разновидности идут на облицовку зданий, а в отдельных случаях могут быть использованы как поделочные камни. В цементе некоторых конгломератов содержатся золото, платина, алмазы.

### **Среднеобломочные породы (псаммиты)**

К данным породам относятся как рыхлые образования – пески, так и плотные их разновидности – песчаники.

По крупности зерен среди среднеобломочных пород выделяют:

- а) грубозернистые – зерна имеют в диаметре от 2 до 1 мм;
- б) крупнозернистые – от 1 до 0,50 мм;
- в) среднезернистые – от 0,5 до 0,25 мм;
- г) мелкозернистые – от 0,25 до 0,10 мм (иногда к мелкозернистым относят фракции размером от 0,25 до 0,5 мм).

**Пески.** В отличие от грубообломочных, состав среднеобломочных пород характеризуется преобладанием устойчивых против химического выветривания минералов и обломков пород. По составу пески могут быть однородными, состоящими из одного минерала, – это так называемые мономинеральные пески, и смешанными, разнородными, состоящими из многих разнообразных минералов, – полимиктовые. Главной составной частью мономинеральных песков обычно является кварц. Реже встречаются гранатовые, магнетитовые, гипсовые и известковые пески.

В полимиктовых песках наряду с кварцем в значительных количествах содержатся полевые шпаты, амфиболы, пироксены, слюды, хлорит, глауконит, магнитный железняк, обломки различных горных пород – известняков, сланцев. В зависимости от преобладания того или иного минерала пески называются слюдистыми, глауконитовыми и т. д.

Кроме минеральных обломков, пески всегда содержат небольшое количество глинистых частиц и других примесей. Нередко зерна песка покрыты тонкой пленкой («рубашкой») гидрогетита, что придает им ту или иную окраску.

Пески широко используются в дорожном строительстве и в строительном деле, где применяются для изготовления строительных растворов, бетона, силикатных кирпичей и т. д. Чистые кварцевые пески в основном применяются в металлургии как формовочный материал и в стекольной промышленности. Чисто белые пески с примесью не более 0,1 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  используются для изготовления фаянса и фарфора.

В ряде случаев с песками связаны россыпи золота, оловянного камня (касситерита), циркона и пр. Большая пористость песчаных слоев иногда обуславливает скопление в них нефти.

В условиях жаркого сухого климата в песках и пористых песчаниках накапливаются гипс и сера.

**Песчаники.** Обломочные осадочные породы, состоящие главным образом из зерен кварца, скрепленных между собой различного состава цементом, называются песчаниками. Таким образом, по происхождению они представляют собой сцементированные пески.

Песчаники различаются по составу образующих их минералов, размерам зерен и составу цемента. Аналогично брекчиям и конгломератам цемент песчаников может быть образованным одновременно с песчаником (глинистый), что встречается реже, и (кремнистым) образованным позднее песчаника.

Наиболее прочны песчаники, сцементированные кремнистым цементом (в форме кварца, халцедона или опала). Наименьшей прочностью обладают песчаники с глинистым цементом, легко размываемые водой.

Осадочные месторождения представлены песчаниками с первичным цементом. В отдельных случаях эти породы могли быть подвергнуты процессам вторичного изменения, приведшим к замещению первичного цемента вторичным (преимущественно кремнеземом).

Песчаники широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Они используются в качестве бутового камня и щебня для бетонных работ, как стеновой материал, а также в качестве декоративного, облицовочного и штучного камня. В абразивной промышленности песчаники и кварциты используют для изготовления точильных камней, брусков и жерновов, в химической – как кислотоупорный материал, в огнеупорной промышленности – для производства динаса.

#### **Мелкообломочные породы (алевриты).**

К ним относятся рыхлые обломочные породы, преобладающая часть зерен которых имеет размеры 0,1–0,01 мм (или 0,05–0,01 мм). Они занимают промежуточное положение между среднеобломочными породами – песками – и тонкообломочными – глинами. Цементированные алевриты принято называть алевролитами.

**Лесс.** Макроскопически лесс представляет собой желтовато-палевую, реже серовато-желтую легкую пористую породу, при растирании между пальцами превращающуюся в порошок. Несмотря на рыхлость лесса, частицы его сцеплены, и он может образовывать при размывании его водными потоками почти вертикальные обрывы. Встречаются мощные однообразные неслоистые отложения лесса. Мощность этих отложений бывает от нескольких сантиметров до нескольких десятков метров.

Для лесса характерно высокое содержание карбонатов и присутствие своеобразных причудливых известковых конкреций – журавчиков или лессовых куколок. Лесс пронизан вертикальными трубочками, являющимися следами стебельков и корней растений.

В состав лесса входят мелкие угловатые зернышки кварца (в среднем 0,04 мм), глинистые частицы, сильно распыленный кальцит, частью в виде скорлуповатых мельчайших шариков, обломочные зерна других минералов и желтовато-бурое железистое красящее вещество. Такой состав (карбонаты, кварц, глинистое вещество) позволяет называть эту породу мергелистым суглинком.

Лесс может возникать различными путями: переотложением ветром тонких осадков после отступления ледникового покрова, путем почвообразовательных процессов либо представлять собой продукт аллювиального накопления в речных долинах, в зависимости от климата и ряда других условий.

Лесс используется для изготовления строительного кирпича, черепицы, а также в качестве сырьевого материала в цементном производстве.

**Супеси.** К алевритам относятся многие озерные и речные отложения, близкие по составу к лессу, но характеризующиеся ясно выраженной слоистостью. От алевритов они отличаются меньшим содержанием углекислого кальция, большим содержанием песчаного материала и, иногда, тяжелых минералов (до 9 %). Такие породы называют лессовидными суглинками или супесями. Занимая промежуточное положение между песками и глинами, супеси и суглинки отличаются от песков свойственной глинам способностью при смачивании водой становиться пластичными.

#### **Тонкообломочные породы (пелиты).**

Основными составными частями этих пород, частицы которых не превышают 0,01 мм, являются продукты химического изменения минералов, главным образом полевых шпатов с примесью различных количеств кварца, неизмененных полевых шпатов и т. д.

**Глины.** Тонкообломочные породы, состоящие преимущественно из «глинистых минералов» (осадочные новообразования, возникшие за счет разложения магматических), иногда с небольшой примесью обломочных реликтовых минералов, называют глинами.

В естественном состоянии или при насыщении водой глины обладают в той или иной степени выраженной пластичностью. При обжиге глины получают каменные массы. Нормальная циркуляция воды в глинистых осадках невозможна. Впитав в себя определенное ее количество, они становятся водоупорными и водонепроницаемыми. Кроме того, многие глины способны поглощать (адсорбировать) и удерживать из жидкостей и газов отдельные их составные части; в частности, некоторые глины способны извлекать окрашивающие примеси из минеральных, растительных и животных масел и жиров. При этом адсорбция глин носит избирательный характер.

Основными порообразующими минералами в глинах являются различные гидросиликаты алюминия: каолинит, галлуазит, ллофан, пирофиллит, монтмориллонит, монотермит; кроме того, в глинах обычно присутствует кварц, халцедон или опал. В тех случаях, когда содержание кварца (опала, халцедона) значительно, глины называют тощими, в отличие от жирных, содержащих незначительное количество песчаного материала.

Кроме кварца, в глинах присутствуют чешуйки слюд, главным образом гидрослюды (в отдельных случаях гидрослюды слагают основную массу глин), полевые шпаты, кальцит, доломит, гипс, рутил, турмалин,

роговые обманки, глауконит, пирит, марказит, гетит, гематит, магнетит, сидерит. Иногда в глинах встречается также диаспор или гидраргиллит.

По химическому составу глины очень разнообразны. Главными химическими компонентами их являются:  $\text{SiO}_2$  (40–0 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10–5 %) и вода (5–5 %). Кроме того, в состав глин обычно входят  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , оксиды железа (0–7 %) и титана,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Примеси тех или иных элементов в глинах имеют важное значение при их использовании в различных областях народного хозяйства. Так, например, глины, содержащие оксиды железа, при обжиге окрашиваются в бурый цвет, что не позволяет применять их для производства фарфора, фаянса и ряда других изделий. Примеси оксидов железа и титана, а также избыток кремнекислоты (больше 45 %) понижают температуру плавления огнеупорных (каолиновых и монотермитовых) глин;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает огнеупорность глин. Часто в глинах могут присутствовать примеси органических веществ, гипса, графита и  $\text{CaCO}_3$ .

**Каолины.** В каолинах содержатся также близкие к каолиниту минералы (галлуазит, аллофан, пирофиллит и монтмориллонит), образующиеся в результате разложения полевошпатовых магматических и метаморфических пород. Часто в них встречается и кремнезем в виде кварца, опала или халцедона.

Макроскопически каолин представляет собой белую глинистую, тонкозернистую, рыхлую, жирную на ощупь малопластичную породу. По происхождению каолины делятся на:

- первичные, образовавшиеся на месте выветривания полевошпатовых пород;
- вторичные – переотложенные первичные каолины.

Каолины являются ценнейшей разновидностью глин и используются как наиболее высокосортное сырье керамической, фарфоровой, фаянсовой, резиновой и бумажной промышленностью.

**Аргиллиты.** Они представляют собой глины, затвердевшие в результате диагенеза (спрессования, дегидратации, перекристаллизации или цементации). Помимо обломочных минералов и кремнезема, они часто содержат серицит, хлорит, рутил, карбонаты. Аргиллиты занимают промежуточное положение между глинами и метаморфическими кристаллическими сланцами, в которых первичный глинистый материал превращен в новые метаморфические минералы. От глин аргиллиты отличаются твердостью, отсутствием пластичности и вязкости.

**Мергели.** Это уплотненные глины, обогащенные карбонатами кальция и магния. Они содержат от 20 до 80 % углекислых солей; при уменьшении содержания последних переходят в мергелистые (или известковые) глины, а при увеличении – в глинистые известняки.

Мергели имеют мелоподобную структуру; часто характеризуются отчетливо выраженной плитняковой отдельностью.

**Глинистые сланцы.** К ним относятся плотные, не растирающиеся и не размокающие под действием воды глинистые породы, легко раскалывающиеся на пластинки. При обогащении обугленными растительными остатками глинистые сланцы переходят в углистые сланцы. В химическом отношении главными составными частями латеритов являются  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $H_2O$ .

#### **Пирокластические породы.**

Из обломочных горных пород особо могут быть выделены пирокластические (эффузивно-осадочные), образовавшиеся из рыхлых продуктов вулканических извержений (пепла, песка, бомб, лапиллей). Наиболее обычны среди них вулканические туфы и туфобрекчии, широко распространенные в земной коре и имеющие большое практическое значение. Туфы и туфобрекчии состоят из обломков эффузивных пород и минералов, сцементированных пепловым или, реже, осадочным материалом. Условно принято считать, что пирокластического материала в них должно быть не менее 90 %. Обычно зерна не отсортированы, не окатаны, обломки отличаются резкой остроугольностью. Зерна по составу разнообразны, представлены продуктами извержений и обломками более старых эффузивных пород и минералов.

Продуктом химического разложения туфов часто являются бентониты – глины, обладающие высокой поглотительной способностью.

Некоторые вулканические туфы служат ценным строительным материалом благодаря малому объемному весу, малой звуко- и теплопроводности, легкой обрабатываемости (распиливаются). Они используются также как сырье для цементной промышленности.

### **2.3.3. Химические и органогенные породы**

К таким породам относятся: минеральные соли, карбонатные, кремнистые, фосфатные, железистые, марганцевые и углеродистые породы.

**Минеральные соли.** Группу минералов, сравнительно хорошо растворяющихся в воде, называют солями. Представлены они почти исключительно галоидными и сульфатными минералами; это главным образом хлористые и сернокислые водные и безводные соли натрия, калия, кальция и магния. Важнейшими из них являются галит, сильвин, карналлит, тенардит, мирабилит и ангидрит.

Минеральные соли образуются в основном путем осаждения из водных растворов:

- замкнутых морских бассейнов (Мертвое, Аральское, Каспийское моря); особенно благоприятны при этом почти отделенные от моря заливы и лагуны (Кара-Богаз-Гол);

- бессточных континентальных озер (Эльтон, Баскунчак).

В небольшом количестве соли могут отлагаться и около соляных минеральных источников, образующихся в результате выщелачивания подземными водами солей на глубине из месторождений других типов или же из соленосных горных пород. Соли могут быть также образованы вулканическими возгонами. Отложения солей такого происхождения известны в Италии.

При испарении морской воды, представляющей собой сложный раствор, раньше всех начинают выделяться сульфаты кальция (гипс, ангидрит), затем каменная соль, магниевые соли и, наконец, калийные соли как наиболее легко растворимые. Однако в зависимости от температуры раствора концентрация солей в нем и его состава эта последовательность может быть иной.

### **Карбонатные породы**

К ним относятся породы, состоящие главным образом из кальцита и доломита, с примесями песчаных и глинистых частиц. Основными представителями являются известняки, доломиты и мергели. В чистых известняках и доломитах примеси не превышают 5 %. Породы, промежуточные между глинами и чистыми карбонатными породами, называются мергелями.

В основе классификации карбонатных пород по минеральному составу лежит относительное содержание в них главнейших минералов – кальцита и доломита, а также не растворимых в соляной кислоте остатков. Последние образуют песчаную, алевротовую и глинистую части ряда смешанных пород.

**Известняки.** Известняки являются одной из наиболее распространенных карбонатных пород. Они сложены в основном кальцитом, реже – арагонитом. В виде примесей в известняках встречаются песчано-алевритовый материал, глинистые минералы, а также кремнезем и доломит. Иногда они содержат сидерит, окислы и гидроокислы железа, гипс, сернистые минералы и органическое вещество. Часто в них встречаются конкреции кремня. Окраска известняков весьма разнообразна и зависит от примесей. Они могут быть окрашены в белый, желтоватый, зеленоватый, серый, бурый, черный и другие цвета.

В зависимости от условий образования среди известняков выделяют несколько типов.

**Органогенные известняки** – образуются в результате массового накопления и последующего диагенеза на дне моря скелетов и раковин мелких морских животных. Процесс отложения здесь может идти или путем непосредственного образования плотных масс (коралловых известняков), или путем выделения организмами химического вещества,



которое вступает в реакцию с соединениями, растворенными в воде. В результате происходит отложение карбонатов кальция.

**Известняки химического происхождения** возникают путем осаждения при испарении воды и химических реакциях карбоната кальция. Обычно они мелкозернисты и не содержат органических осадков. Особую группу в химических карбонатных осадках составляют известковые туфы (известковая накипь, травертино), имеющие плотное мелкокристаллическое сложение.

**Обломочные известняки.** Эти породы образуются вследствие размыва более древних известняков. Они состоят из различных по размеру и форме обломков известняка, сцементированных тонким известковым материалом.

**Известняки смешанного происхождения.** Они представляют собой породу, сложенную из материалов различного происхождения – органического, обломочного и химического.

**Вторичные известняки.** Такие известняки возникают в процессе преобразования доломитов при выветривании. Состав и структура известняков могут быть изменены под влиянием процессов, протекающих в них уже после превращения осадков в плотную горную породу.

При промышленном использовании известняков, кроме обогащения кремнеземом, важное значение имеет и доломитизация – обогащение магнием, которое может быть и первичным, и вторичным.

Магний в известковых породах содержится чаще в виде двойной углекислой соли  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  – доломита, а также в виде карбоната – магнезита  $\text{MgCO}_3$ . При образовании незначительных количеств известкового осадка совместно с карбонатом кальция выпадает и магнезит. Этим объясняется частое присутствие  $\text{MgCO}_3$  в известняках.

При выветривании известняки быстро выщелачиваются. Иногда при этом они частично замещаются глинистыми минералами.

**Доломиты.** Доломиты представляют собой осадочную породу, состоящую в основном из минерала доломита. В виде примесей в них обычно содержатся кальцит и глинистые минералы. Иногда в них встречаются ангидрит, гипс, халцедон, опал, кварц, окислы и гидроксиды железа, пирит, марказит и некоторые другие минералы. В отличие от известняков, доломиты содержат меньше обломочного материала, и органические остатки в них редки.

По внешнему виду доломиты очень похожи на известняки, как по структуре, так и по окраске. Аналогично многим известнякам доломиты имеют зернистую до плотной структуру и по внешнему виду от них не отличимы. Обычно, чтобы отличить доломиты от известняков, пользуются слабым раствором соляной кислоты: доломиты на холоде, в куске

лишь слабо вскипают, а известняки вскипают бурно, выделяя углекислый газ.

При микроскопическом исследовании различных карбонатных пород рекомендуется пользоваться специальными методами, например окрашиванием шлифов, так как высокое двупреломление всех карбонатов затрудняет их диагностику в петрографических препаратах.

В настоящее время различают три генетических типа доломитов: первичные, сингенетические, или диагенетические, и вторичные. Первичные доломиты возникают при непосредственном выпадении из раствора. К первичным же примыкают и сингенетические (диагенетические) доломиты, образующиеся за счет преобразования известковых осадков (илов). Вторичные (эпигенетические) доломиты образуются путем изменения подземными или поверхностными водами ранее образованных твердых известняков.

**Мергели.** К мергелям относят породы, переходные между карбонатными и глинистыми, содержащие от 25 до 95 % карбоната кальция. Наиболее богатые карбонатами их разновидности (75–95 %  $\text{CaCO}_3$ ) в случае значительного уплотнения породы называются глинистыми известняками.

Макроскопически мергели представляют собой однородную по структуре очень мелкозернистую породу, состоящую из смеси глинистых и карбонатных частиц, обладающую во влажном состоянии некоторой пластичностью. Окрашены мергели обычно в светлые тона, но встречаются и яркие разновидности – красные, фиолетовые, коричневые. Карбонатная часть в мергелях представлена кальцитом (мергель) или доломитом (доломитовый мергель), а иногда и обоими этими минералами.

Из глинистых минералов мергели содержат каолинит, гидрослюда и монтмориллонит. В отдельных случаях основным некарбонатным компонентом мергеля является опал или галлуазит. Из примесей в них встречаются кварц, полевые шпаты, слюды, глауконит, пирит, марказит, гипс, ангидрит, гидроокислы железа и некоторые другие минералы.

Доломиты и известняки широко применяются в качестве строительного камня. Известняк и мергель (отчасти и доломит) являются важным сырьем для изготовления вяжущих веществ (воздушной извести, гидравлической извести, портландцемента, романцемента, глиноземистого цемента). Известняк широко применяют в азотно-кальциевом, содовом, сахарном и стекольном производствах. Доломит служит для получения основного водного карбоната магния, из которого в смеси с асбестом изготавливается ценный термоизоляционный материал, а также используется в резиновом и фармацевтическом производствах.

В металлургии известняк и доломит применяют в качестве флюса, а доломит – и как огнеупорный материал. В сельском хозяйстве известняк используется для нейтрализации кислых (болотных) почв. Доломиты и в особенности известняки широко распространены на территории России.

#### **Кремнистые породы.**

К этой группе пород относятся диатомиты, радиоляриты, трепелы, опоки. По происхождению они могут быть как неорганическими химическими осадками, так и органогенными образованиями.

Химическое отложение кремнистого тонкокристаллического или опаловидного вещества наблюдается около выходов горячих источников. Это – кремнистая накипь (гейзерный туф). Кремнистые туфы представляют собой твердые, иногда пористые массы светлых тонов.

Кремнезем часто отлагается и в известняках в виде кремневых стяжений и заполнения трещин (известняки с кремнями). Кремнекислота, выщелоченная углекислыми водами из рассеянных в породах организмов, при повышении насыщенности вод углекислотой выпадает из раствора и отлагается в виде коллоида – опала. Раскристаллизовываясь, он превращается в халцедон.

*Диатомит.* Это легкая рыхлая или слабо сцементированная порода белого либо желтоватого цвета, состоящая главным образом из панцирей диатомовых водорослей, отчасти из скелетов радиолярий и губок. Из минеральных примесей в нем обычно встречаются тонкий глинистый материал, глауконит и кварц.

*Радиоляриты.* Они представляют собой кремнистые породы, состоящие не менее чем наполовину из скелетов радиолярий.

*Трепелы.* Это очень легкие землистого вида породы, содержащие аморфный кремнезем в виде мельчайших шариков опала (размерами от 0,0025 до 0,005 мм) или округлых телец халцедона столь же малых размеров. В состав их входит также небольшое количество скелетов диатомей, спикулей губок, раковин радиолярий.

В виде примеси трепелы содержат глинистый материал, окислы железа и марганца. Как по химическому, так и по минеральному составу трепелы очень сходны с диатомитами, отличаясь от них лишь ничтожным содержанием диатомей. Окраска трепелов варьируется от белого, светло-серого, желтоватого до бурого, красного, черного цвета в зависимости от присутствия окислов железа и органического вещества.

Трепел имеет некоторое сходство с мелом, отличаясь от него значительно большей тонкозернистостью – он нежнее на ощупь и легко растирается между пальцами. Уплотненные и тонкосланцеватые трепелы называются полировальными сланцами.

Диатомиты и трепелы обладают почти одинаковыми физическими свойствами и потому находят применение в одних и тех же областях. Отличаясь большой пористостью, они используются как адсорбирующие (в нефтеперерабатывающей промышленности), фильтрующие (в сахарной промышленности) и отбеливающие вещества, как катализаторы, наполнители. Высокая твердость (около 5,5 по шкале Мооса) позволяет употреблять диатомиты и трепелы как полирующее средство.

В химической промышленности диатомиты и трепелы применяются для изготовления жидкого стекла, ультрамарина и т. п.

Месторождения диатомитов и трепелов представляют собой биохимические осадки морских и пресноводных бассейнов.

*Опоки.* Это близкие к трепелам органогенные породы, отличающиеся от них большей плотностью. Они представляют собой сцементированные кремнистым веществом трепелы, сильно пористые, похожие на мергель, но не вскипающие под действием кислоты породы, окрашенные в палевые, светло-желтые, зеленоватые до темно-серых (почти черного) цвета.

Опоки сложены в основном опаловым кремнеземом, количество которого иногда уменьшается за счет глинистого вещества (порода размокает в воде). Наблюдаются постепенные переходы от опок к глинам. В опоках содержатся остатки различных организмов: радиолярий, губок, диатомей.

Особое положение занимают такие кремнистые породы, как яшмы, которые некоторыми учеными рассматриваются как метаморфические.

*Яшмы.* Представляют собой очень твердые (по шкале Мооса твердость равна 7), массивные, неслоистые (чем отличаются от кремнистых сланцев), окрашенные в разнообразные цвета породы с раковистым изломом. Основным породообразующим минералом в них является тонкозернистый кварц или халцедон. В виде примесей в яшмах встречается значительное количество хлорита, гематита, эпидота. Разнообразная окраска придает отполированным поверхностям яшм очень красивый узор, что вместе с большой твердостью обеспечивает им широкое применение в качестве ценного поделочного камня.

## **2.4. Метаморфические породы**

Метаморфические горные породы – результат более или менее значительного преобразования первоначальных осадочных или магматических пород под действием совершенно иных физико-химических условий, чем те, при которых формировались эти породы. В процессе такого преобразования, известного под названием метаморфизма, глубокому изменению подвергаются как минеральный состав и структура, так (иногда частично) и химический состав первоначальной породы.

Основными факторами данного процесса являются высокая температура, большое давление и состав тех газов и горячих растворов, которые циркулируют в породах. Важное значение при явлениях метаморфизма играет прежде всего состав исходных пород.

#### **2.4.1. Типы метаморфизма**

В зависимости от генетических признаков, связанных с теми или иными геологическими процессами, вызывающими данный метаморфизм, различают несколько типов метаморфизма.

**Контактный метаморфизм** проявляется в тех случаях, когда магма поднимается в верхние горизонты земной коры. Термальный контактный метаморфизм, при котором породы преобразуются под преобладающим влиянием повышенных температур вблизи магматических тел. Течение химических реакций облегчается просачивающимися растворами и газами, выделяющимися из изверженной массы. Перестройка породы, как правило, не сопровождается деформацией и не зависит от нее.

Пневматолитический метаморфизм – при котором в значительной степени действует метасоматоз (химическое изменение минералов и горных пород путем реакций двойного обмена между ними и летучими веществами или водными растворами). В породах, возникших в результате пневматолитического метаморфизма, характерно присутствие минералов, содержащих летучие элементы (бор, фтор, хлор, щелочные элементы и редкие металлы). Пневматолитическими минералами являются мусковит, литиевая слюда, флюорит, турмалин, топаз, а из рудных минералов – молибденит, касситерит.

Гидротермальный метаморфизм – когда метасоматоз проявляется в значительной степени как результат химической активности водных растворов, имеющих обычно магматическое происхождение.

В результате контактного метаморфизма возникают такие породы, как скарны и роговики. Первые образуются за счет изменения карбонатных пород магматическими выделениями. Типичными минералами скарнов являются гранаты и пироксены, а также ряд других кальцийсодержащих минералов. Со скарнами связаны крупные месторождения железных и медных руд и руд редких элементов. Роговики представляют собой измененные глинистые породы. Они сложены биотитом, ортоклазом, кварцем. Иногда в них встречаются андалузит, кордиерит, турмалин.

**Инъекционный метаморфизм.** Такой метаморфизм сопровождается проникновением в метаморфизируемую породу слоев жидкой магмы, обычно гранитной, и происходит в зонах, лежащих вблизи глубоких интрузивных контактов.

Магматический материал в данном случае пропитывает метаморфизируемую породу, проникает в нее по направлению сланцеватости, в итоге создавая породы, известные под названием мигматитов.

**Автометаморфизм.** Он представляет собой изменение магматической породы после ее отвердения под действием собственных, выделившихся из этой же магмы горячих остаточных растворов и пневматолитов (летучих).

В результате процессов автометаморфизма происходит серпентинизация ультраосновных пород с образованием серпентинитов, хлоритизация диабазов и грейзенизация гранитов. В последнем случае образуются новые породы, называемые грейзенами.

Процессы автометаморфизма происходят в твердой среде, сопровождаясь вынесением одних веществ и заменой их другими вносимыми веществами, т. е. носят характер метасоматоза.

**Динамометаморфизм.** Он выражается в раздроблении породы без изменения ее состава, в результате чего образуются раздробленные и вновь сцементированные породы, носящие название милонитов и тектонитов. Вызывается он в основном сильным односторонним давлением при сравнительно небольшом гидростатическом давлении и низкой температуре. В более глубоких частях земной коры этому давлению содействует и повышение температуры.

**Региональный метаморфизм.** Обычно он включает в себя все перечисленные выше типы метаморфизма, действующие совместно. Региональный метаморфизм протекает на больших глубинах и охватывает обширные области в земной коре.

#### ***2.4.2. Классификация и описание метаморфических пород***

Метаморфические породы классифицируют по различным признакам: химико-минеральному или минеральному составу, наличию сланцеватости или условиям образования. В настоящее время принята классификация, учитывающая условия образования пород, тип метаморфизма, а также химический состав исходного материала, от которого в значительной мере зависит минеральный состав метаморфической породы.

**Гнейсы.** Образуюсь главным образом в области динамометаморфизма, гнейсы являются типичными породами зон высоких температур и давлений. Реже они относятся к области контактного метаморфизма.

Гнейсы представляют собой светлоокрашенные породы, по минеральному составу соответствующие магматическим породам гранитного типа.

Главными породообразующими минералами гнейсов являются полевой шпат, кварц и биотит. Присутствие полевого шпата отличает гнейсы от слюдяных сланцев того же состава. Кварц и полевой шпат часто сливаются в сплошные полосы белой и красноватой окраски, которые обычно отчетливо видны на изломах куска породы.

В тех случаях, когда в гнейсах наблюдаются чечевицеобразной формы пятна полевого шпата, окруженные каемками темных минералов, гнейсы называются очковыми. В них могут присутствовать также пироксены (пироксеновые гнейсы), гранат (гранатовые гнейсы), амфиболы (амфиболовые гнейсы).

По происхождению среди гнейсов различают: ортогнейсы, связанные рядом переходов (гнейсограниты и гранитогнейсы) с гранитами; парагнейсы, обязанные своим образованием изменению осадочных пород (главным образом глинистых, с которыми парагнейсы связаны рядом переходов через слюдяные сланцы и филлиты).

Гнейсы являются наиболее распространенными метаморфическими породами, занимающими большие площади во многих кристаллических массивах, где они слагают преимущественно древние их свиты.

Ортогнейсы, характеризующиеся текстурами, близкими к массивным аналогично гранитам широко используются как строительный материал. Кроме того, гнейсы, за исключением тонкосланцеватых разновидностей парагнейсов, применяются в качестве щебня для шоссежных дорог и для балластировки железнодорожного полотна.

**Слюдяные сланцы.** Обычно слюдяные сланцы представляют собой светлоокрашенные, блестящие из-за обилия золотистых чешуек мусковита, резко сланцеватые породы, состоящие из кварца и слюды. Минералогически они отличаются от гнейсов отсутствием полевого шпата. При появлении в составе породы полевого шпата получаются переходные звенья к гнейсам.

С возрастанием содержания кварца слюдяные сланцы переходят в кварцитовые – породы, переходные к кварцитам. В зависимости от характера слюды различают мусковитовые, биотитовые, двуслюдяные (мусковито-биотитовые) сланцы. По второстепенным составным частям в них выделяют полевошпатовые, гранатовые, андалузитовые, дистеновые, графитовые сланцы.

Графитовые слюдяные сланцы используются для извлечения высококачественного графита.

**Филлиты (измененные глинистые сланцы).** Филлиты – это тонкослоистые или тонкосланцеватые породы зеленого, красноватого, серого и черного цветов, имеющие при большом содержании очень мелких листочков слюды особый серебристый отлив. Кроме того, в них за-

метны узелки, зернистые прослойки и ленточки кварца вторичного происхождения. Иногда встречаются включения зерен граната, биотита, альбита, ильменита, пирита и некоторых других минералов.

От слюдяных сланцев, с которыми филлиты имеют большое сходство, они отличаются значительно более слабой метаморфизованностью и перекристаллизованностью.

Филлиты связаны постепенными переходами с глинистыми сланцами, представляющими первую стадию метаморфизации, сланцеватых глин, состоящих из глинистых частиц с кварцевой пылью и содержащих мелкие листочки слюды, но в гораздо меньшем количестве, чем филлиты.

Разновидности филлитов, стойкие против выветривания, применяются в качестве кровельного материала.

**Хлоритовые сланцы.** Это темно-зеленого, реже светло-зеленого цвета плотные сланцеватые породы, состоящие из хлорита и кварца. Иногда в их составе встречаются также тальк и слюда. Легко царапаются ножом.

**Тальковые сланцы.** К ним относятся сланцеватые, жирные на ощупь бледно-зеленые породы, состоящие из талька, что обуславливает их низкую твердость, равную по шкале Мооса 1–1,5.

В чистом виде тальковые и хлоритовые сланцы встречаются не особенно часто; более распространены разновидности, в состав которых входят как хлорит, так и тальк – тальково-хлоритовые сланцы. Иногда сланцы содержат значительное количество карбоната – магнезита.

Своим происхождением хлоритовые и тальковые сланцы обязаны метаморфизации главным образом основных магматических пород (габбро, диабазов), иногда порфиритов и их туфов. Тальковые сланцы могут образовываться также и при метаморфизации серпентинитов.

Тальковые сланцы используются для изготовления огнеупорных кирпичей. Кроме того, они применяются для изготовления керамических изоляторов, в парфюмерной, бумажной промышленности и многих других отраслях народного хозяйства.

**Роговообманковые сланцы.** Это зеленого, до темно-зеленого, цвета сланцеватые породы, состоящие из зеленой роговой обманки и некоторого количества альбита, плагиоклаза, кварца, биотита.

При отсутствии сланцеватости, в том случае, когда главные породообразующие минералы представлены в виде зерен, породу называют амфиболитом. Главными породообразующими минералами амфиболитов являются плагиоклаз (иногда альбит) и амфибол. В виде примеси встречаются гранат, сфен, кварц, реже – эпидот. Амфиболиты могут образовываться в результате метаморфизации осадочных пород или метаморфизации различных изверженных пород группы габбро и диоритов.



**Мраморы.** К ним относятся мелко-, средне- или, реже, крупнозернистые массивные породы, окрашенные в белые, серые, розовые, голубые, зеленоватые до черного цвета; встречаются и разноцветно окрашенные разновидности. Отличаясь небольшой твердостью, равной 3–3,5, мраморы хорошо полируются.

Главными породообразующими минералами мраморов являются кальцит (кальцитовые мраморы, легко «вскипающие» под действием кислоты) и доломит (доломитовые, трудно «вскипающие»). Чистые, без примесей, мраморы встречаются редко. Обычно в них содержатся: кварц, роговая обманка, пироксены, оливин, гранат, реже – полевой шпат. Особенно вредной примесью в мраморах является пирит, легко разлагающийся на воздухе с образованием серной кислоты. Наличие примесей обуславливает окраску мрамора.

Мраморы образуются при перекристаллизации известняков и доломитов и могут возникать во всех зонах метаморфизма, чаще же всего в зоне динамотермального метаморфизма.

В основном мраморы используют как облицовочный материал. Мрамор обладает хорошими электроизоляционными свойствами, что обуславливает его применение в электротехнической промышленности для изготовления распределительных щитов и досок.

**Кварциты.** К ним относятся массивные, иногда слоистые (но не сланцеватые), очень твердые (твердость по шкале Мооса равна 7), не поддающиеся царапанию ножом мелко- и средне-зернистые породы, состоящие из зерен кварца, соединенных между собой так, что иногда даже в лупу их нельзя различить (сливные кварциты).

Второстепенными составными частями в кварцитах являются мусковит, хлорит, силлиманит, кианит, графит. В отдельных случаях они могут содержать значительные количества магнетита и гематита (железистые кварциты).

В зависимости от примесей кварциты могут быть окрашены в белый, серый, желтоватый и красноватый цвета.

Кварциты образовались путем метаморфизации кварцевых песчаников, преимущественно под воздействием динамотермального метаморфизма.

Обладая высокой погодоустойчивостью и большой прочностью, кварциты являются прекрасным строительным материалом. Некоторые кварциты красивы в полированном виде и поэтому используются как облицовочный материал. Широко применяются кварциты и в абразивной промышленности – для изготовления жерновов, брусков, точиль-

ных камней. В химической промышленности они используются как кислотоупорный материал. Однако главное применение кварцитов – это для производства динаса. Железистые кварциты, в которых содержание железа достигает 40 % и выше, используются как железная руда.

**Серпентиниты.** Они представляют собой плотные, большей частью зеленые или зеленовато-черные, реже – желтые, коричневые, пятнистые или полосатые породы, обладающие матовым блеском и сравнительно небольшой твердостью. Они состоят или из очень тонковолокнистого хризотила – хризотилитовые серпентиниты, или из мелких листочков антигорита – антигоритовые серпентиниты. Иногда в них присутствуют оливин, ромбические и моноклинные пироксены.

Серпентиниты имеют большое практическое значение, так как с ними связаны месторождения таких ценных полезных ископаемых, как асбест, хромит, платина, никель, кобальт, магнезит и тальк.

Серпентиниты образуются в результате процессов автометаморфизма ультраосновных пород, обычно богатых оливином. Под влиянием летучих веществ, выделяющихся по мере кристаллизации магмы и воздействующих на уже затвердевшие части ультраосновного массива, происходит замещение оливина (частично пироксена) серпентином. Образование серпентина из оливина связано с привнесением в ультраосновные породы главным образом  $H_2O$  и  $CO_2$  и вынесением из него  $FeO$  и  $SiO_2$ .

**Грейзены.** Так называют светло-окрашенные породы, состоящие главным образом из кварца и мусковита (или лепидолита). Кроме того, в их состав входят топаз, турмалин, флюорит, а также соединения редких металлов: молибденит, вольфрамит, берилл, касситерит.

Образование грейзенов связано с автометаморфизмом гранитов в основном под влиянием выделяющихся при кристаллизации гранитной магмы пневматолитов. Активное участие в этом кроме  $H_2O$  принимают F, B и летучие соединения различных металлов:  $SnF_4$ ,  $WF_4$ ,  $MoF_4$  и др.

При процессах грейзенизации происходит замещение составных частей гранита (биотита, полевых шпатов) новыми минералами, главным образом мусковитом, лепидолитом и кварцем. Одновременно порода часто обогащается бериллом, вольфрамитом, молибденитом и некоторыми другими полезными ископаемыми.

## 2.5. Характеристика минерального состава кварцевого песка Туганского месторождения

Туганское месторождение каолинизированных песков находится в 30 км северо-восточней г.Томска. Месторождение разведано тремя участками: Северным, Южно-Александровским и Малиновским, которые расположены вдоль железнодорожной линии Томск-Асино.

Продуктивный слой месторождения сложен кварцевым песком, в составе которого содержится 10 % циркон-ильменитовой руды и 20 % каолина. Лабораторное обогащение пород выполнено по схеме, рекомендованной для промышленного внедрения. По этой схеме порода, доставленная из карьера, смешивается с водой примерно в соотношении 1:8. После перемешивания в пропеллерной мешалке суспензия пропускается через контрольное сито № 1. Масса, прошедшая через сито, разбавляется водой до соотношения 1:50 и перерабатывается в гидроциклонах и на концентрационных столах. В результате переработки получается два продукта: разбавленная глинистая суспензия и разнозернистый песок. Глинистую суспензию обезвоживают на фильтр-прессах и получают пластичные глиняные коржи.

Песчаная часть, выделенная из пород продуктивного слоя, с величиной зерна меньше одного миллиметра исследована как сырье для производства строительных материалов – стекла и силикатного кирпича.

Кварцевые пески имеют огнеупорность от 1710 °С до 1730 °С. Преобладающей формой зерен песков является остроугольная, осколочная. Поверхность зерен шероховатая, с дефектами в виде микротрещин и раковин. В кварцевых зернах встречаются включения других минералов, главным образом циркона, силлиманита, гематита. Основная масса песков сложена кварцевым материалом, содержание которого доходит до 98 %. В небольших количествах присутствуют полевые шпаты, слюды. Кроме того, в виде единичных зерен встречаются циркон, турмалин, пироксен, андалузит, графит и растительные остатки.

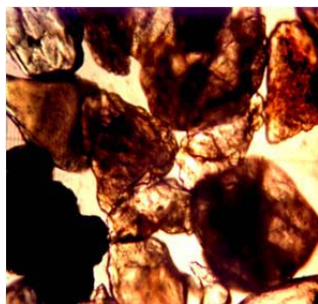
По гранулометрическому составу туганский песок относится к тонкодисперсным пескам, так как на 98 % состоит из частиц размером менее 0,315 мм, из них до 45 % составляют частицы менее 0,16 мм.

Пески продуктивного слоя очищают от железистых и титанистых минералов флотацией.

### *Характеристика кварцевой составляющей кварцевого песка Туганского месторождения*

В группе кварца выделяется ряд полиморфных модификаций кремнезема ( $\alpha$ -кварц,  $\beta$ -кварц, тридимит, кристобалит), образующихся

при различных температурных условиях, а также такие минералы, как халцедон и опал, встречающиеся преимущественно в метаморфических и осадочных породах. В значительных количествах кварц наблюдается в различных метаморфических породах – гнейсах, сланцах, кварцитах и др. В виде обломков кварц встречается в песках и песчаниках, алевролитах и прочих осадочных образованиях.



*Рис. 2.6. Микрофотография кварцевой составляющей, увеличение 300<sup>x</sup>*

Химическая формула кварца –  $\text{SiO}_2$ . Высокотемпературная его разновидность –  $\alpha$ -кварц, кристаллизуется в гексагональной сингонии, а низкотемпературная  $\beta$ -кварц – в тригональной. Обе разновидности имеют каркасную структуру. Минерал обладает высокой твердостью – 7 по шкале Мооса, отсутствием спайности, раковистым изломом, стеклянным блеском. Макроскопически кварц бесцветный, белый, серый, дымчатый. Реже встречаются разновидности, окрашенные в фиолетовый, черный, желтоватый, другие цвета.

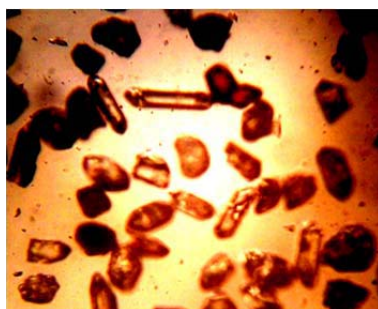
Идиоморфные кристаллы  $\alpha$ -кварца имеют коротко-призматический и дипирамидальный облик (хорошо развиты грани пирамид) с шестигранным поперечным сечением.

В метаморфических породах кварц представлен низкотемпературной модификацией и обычно образует зерна изометричной или неправильной формы. Во многих случаях этот минерал – главная составляющая часть гидротермальных жил.

В шлифе кварц бесцветный, прозрачный, без шагрени и рельефа, поскольку его показатели преломления близки к показателю преломления канадского бальзама ( $n_o = 1,544$ ,  $n_e = 1,553$ ), величина двупреломления невелика – 0,008–0,009, цвета интерференции – серые и белые, погасание – в породах магматического генезиса обычно равномерное, а в метаморфических – волнистое или облачное. Кварц одноосный, его оптический знак положительный. Он не имеет продуктов разрушения, зерна его прозрачны и лишь при большом увеличении иногда бывают видны мельчайшие включения газа и жидкости, расположенные цепочками. Перечисленные свойства позволяют легко отличать кварц от полевых шпатов и нефелина.

*Характеристика цирконовой составляющей кварцевого песка Туганского месторождения*

Циркон  $ZrSiO_4$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии, образуя удлинённые зерна с бипирамидальными окончаниями. Двойникование по (112) приводит к образованию коленчатых кристаллов. Спайность неясная, излом раковистый, блеск от стеклянного до алмазного. Твёрдость 7.5. Цвет коричневый, красноватый, желтый, зеленый, бесцветный, пурпурный. Синие цирконы, используемые как драгоценные камни, получают при нагревании природных образцов.



*Рис. 2.7. Микрофотография цирконовой составляющей, увеличение  $120\times$*

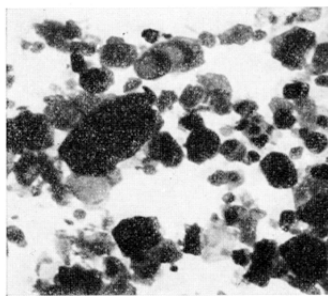
В метаморфических породах он встречается чаще в виде округлых зерен неправильной формы. Циркон – распространённый акцессорный минерал кислых и средних изверженных пород, сиенитов. Наиболее крупные концентрации циркона встречаются в щелочных породах Кольского полуострова, также циркон широко развит в сиенитах и пегматитах районов Лангезунд и Арендал на юге Норвегии.

Кроме самостоятельных выделений циркон часто наблюдается в качестве включений в породообразующих минералах: биотите, роговой обманке, кордиерите и др. Вокруг таких включений образуются ореолы: темный, почти черный в биотите или роговой обманке, лимонно-желтый в кордиерите.

В шлифах циркон бесцветный, с рельефом и шагренью,  $n_o = 1,923–1,960$ ,  $n_e = 1,968–2,015$ ,  $n_e - n_o = 0,045–0,055$  интерференционные окраски третьего и четвертого порядка, погасание прямое, часто имеет зональное строение, особенно в метаморфических породах; одноосный, оптически положительный.

*Характеристика каолиновой составляющей кварцевого песка Туганского месторождения*

Каолинит,  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ , обычно встречается в мономинеральных агрегатах. Триклинный, псевдогексагональный. Встречается в виде землистых, тонкозернистых, мелкочешуйчатых веерообразных агрегатов. Разрезы отдельных пластинок имеют шестиугольную форму.



*Рис. 2.8. Микрофотография каолиновой составляющей, увеличение 10000<sup>x</sup>*

Спайность совершенная по (001). В агрегатах кажется непрозрачным, в отраженном свете имеет белый или слегка желтоватый цвет:  $N_g = 1,560-1,570$ ,  $N_m = 1,559-1,569$ ,  $N_p = 1,553-1,565$ ,  $N_g - N_p = 0,005$ ,  $2V_{N_p} = 25-50^\circ$ . Твердость 2–2,5. Цвет белый с разными оттенками, в шлифах бесцветный, иногда слабо-желтоватый. Минералы группы каолинита широко распространены в почвах и во многих глинистых сланцах, возникающих за счет выветривания – главным образом полевых шпатов. В процессе гидротермальной деятельности они также образуются, как продукт преобразования полевошпатовых пород, в особенности гранитов. Хорошие кристаллы иногда встречаются внутри конкреций, присутствующих в глинистых сланцах.

*Характеристика ильменитовой составляющей кварцевого  
песка Туганского месторождения*

Ильменит  $FeTiO_3$  кристаллизуется в тригональной сингонии. Форма кристаллов разнообразная: толстостолбчатая, ромбоэдрическая, иногда пластинчатая. Спайность отсутствует, излом раковистый. Твердость 5–6. Блеск металлический, до полуметаллического. Цвет и черта черные. В шлифах непрозрачный и лишь в очень тонких срезах слегка просвечивает бурым оттенком.



*Рис. 2.9. Микрофотография ильменитовой составляющей, увеличение 120<sup>x</sup>*

Он распространен в основных магматических породах. При выветривании магматических пород переходит в осадок и накапливается в

песчаных отложениях. Также нередко в форме более крупных ильменит-магнетитовых и ильменит-гематитовых сегрегаций присутствует в габбро и анортозитах. Значительны прибрежные россыпи месторождения ильменита и титаномагнетита во многих частях земного шара (например, месторождение Траванкур в Индии).

### Ход работы

1. Приготовить иммерсионные препараты:

- кварцевой составляющей;
- ильменитовой составляющей;
- цирконовой составляющей;
- каолинитовой составляющей.

В качестве иммерсионной жидкости использовать касторовое масло,  $n = 1,48$ .

2. Исследовать иммерсионные препараты: указать основной минерал и минералы примесей, размеры зерен, форму, рельеф, степень окатанности, относительный показатель преломления (по рельефу).

3. Сделать зарисовки всех препаратов.

4. Результаты наблюдений занести в таблицу 2.3.

5. Указать марку микроскопа и общее увеличение.

Таблица 2.3

*Минералого-петрографическое описание кварцевого песка Туганского месторождения*

Объект исследования	Основной минерал	Минералы примесей	Форма зерен	Размер, мм	Рельеф	Степень окатанности	$n$ отн
1. Кварцевая составляющая							
2. Каолинтовая составляющая							
3. Ильменитовая составляющая							
4. Цирконовая составляющая							

### 3. ТЕХНОГЕННОЕ СЫРЬЕ

К техногенному сырью относят отходы, образовавшиеся в результате технической деятельности предприятий, которые представляют интерес как сырьевые материалы для разнообразной продукции.

Наибольшее значение для производства силикатных материалов имеют минеральные продукты, которые составляют большую часть всех отходов, производимых добывающими и перерабатывающими отраслями промышленности.

П.И. Боженов предложил классифицировать побочные промышленные продукты в момент выделения их из основного технологического процесса на три следующих класса: А – продукты, не утратившие природных свойств; Б – искусственные продукты, полученные в результате глубоких физико-химических процессов; В – продукты, образовавшиеся при длительном хранении в отвалах.

Продукты класса А (карьерные остатки и остатки после обогащения на полезное ископаемое) имеют химико-минералогический состав и свойства соответствующих горных пород. Преимущественно минеральные продукты класса А применяются как заполнители бетонов, а также как исходное глинистое, карбонатное или силикатное сырье для получения разнообразных искусственных строительных материалов (керамики, извести, автоклавных материалов и др.).

Продукты класса Б получают в результате физико-химических процессов, протекающих при обычных или чаще высоких температурах. Диапазон их возможного применения шире, чем продуктов класса А. Применение продуктов этого класса рационально прежде всего при производстве цементов, материалов автоклавного твердения, где повышенная реакционная способность исходного сырья дает высокий экономический эффект.

Продукты класса В образуется в результате физико-химических процессов, протекающих в отвалах (самовозгорание, распад шлаков и образование порошка и др.). Типичными представителями сырьевых материалов этого класса являются горелые породы.

В данной работе более подробно рассмотрены техногенные силикатные продукты, относящиеся к классу Б по классификации Баженова П.И., – это шлаковые отходы.

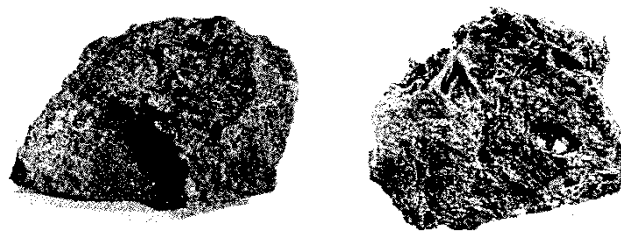
Термин «шлак» применяют как название отходов, получаемых при плавке чугуна, различных металлов и при сжигании минерального топлива. В зависимости от происхождения шлаки делят на две большие группы: металлургические и топливные, различающиеся химическим и минералогическим составами, кристаллической структурой.



Топливные шлаки образуются при сжигании антрацитовых, каменных, бурых углей, торфа, горючих сланцев, и в зависимости от способа сжигания топлива различают шлаки пылеугольных или решетчатых топок.

В процессе производства чугуна к шихте добавляют флюсы (главным образом известняк или известь, доломит), которые образуют с породой железной руды алюмосиликаты кальция и магния. Эти минералы образуют шлаковый расплав при температуре около 1500 °С, который выпускается из домны через специальную летку. В зависимости от режима охлаждения шлакового расплава шлаки могут быть двух видов: отвальные или гранулированные. В первом случае шлаковый расплав сливается и медленно охлаждается, в процессе охлаждения происходит кристаллизация шлаковых минералов – алюмосиликатов кальция и магния. Получаемые таким образом отвальные доменные шлаки для производства, например, шлакопортландцемента непригодны. Они могут быть использованы для изготовления шлакового щебня. Во втором случае шлаковый расплав охлаждают быстро, при этом проводится его грануляция, в результате чего шлаковый расплав застывает в виде стекла.

Суть процесса грануляции состоит в том, что шлаковый расплав при резком охлаждении разбивается на мелкие капли, которые застывают в виде гранул различного размера (рис. 3.1). По фазовому составу гранулированный шлак в основном представлен стеклом – его содержание составляет 85-90%. При этом тепловая энергия шлакового расплава переходит в химическую и гранулированный шлак обладает скрытыми вяжущими свойствами, т. е. он способен взаимодействовать с водой или щелочными растворами.



*Рис. 3.1. Гранулы шлаков*

Основные способы грануляции шлаков – мокрая и полусухая. В первом случае шлаковый расплав сливается в бассейн с водой, переходит в стекло и диспергируется. В результате такой грануляции получается шлак с высокой влажностью – 20–35 % и невысокой плотностью – 400–1000 кг/м<sup>3</sup>. Более распространен способ полусухой грануляции. Суть этого способа состоит в том, что на поток шлакового расплава подается водовоздушная струя под давлением, которая разбивает

шлаковый поток на капли и резко охлаждает их. Гранулированный таким образом шлак уже не попадает в воду. Преимущества такого способа грануляции – пониженная влажность получаемого гранулированного шлака ( $W = 10\text{--}15\%$ ), повышенная объемная масса – до  $1300\text{ кг/м}^3$ .

Металлургические шлаки делят на шлаки черной и цветной металлургии. К первым относят шлаки доменные, сталеплавильные, шлаки ферросплавов, а ко вторым – медеплавильные, никелевые, свинцовые шлаки, шлаки электротермофосфорного и других производств.

Известны и специальные доменные шлаки – высокоглиноземистый, алюмосиликатный и другие, выплавляемые из специальной доменной шихты, иногда в качестве основного продукта металлургического производства (глиноземистый шлак).

Для производства силикатных материалов, а именно шлаковых цементов, преимущественное применение получили основные и кислые доменные шлаки и шлаки электротермофосфорного производства. Из глиноземистых и высокоглиноземистых шлаков готовят различные виды алюминатных цементов.

Гидравлические свойства доменных шлаков определяются их химико-минералогическим составом, соотношением кристаллической и стекловидной фаз, размером гранул, зависящим от условий охлаждения. Химический состав доменных шлаков может изменяться в широких пределах в зависимости от химического состава руды и флюсов, а также вида применяемого топлива и выплавляемого чугуна. Основными оксидами, составляющими шлак в сумме  $95\text{--}98\%$  являются  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$ , в значительно меньшем количестве присутствуют микропримеси соединений марганца, железа, титана, серы, хрома, никеля, стронция, иттрия и ряда других элементов.

Оценка гидравлических свойств доменного гранулированного шлака по ГОСТ 3476-74 производится при помощи коэффициента качества:

- при содержании  $\text{MgO}$  до  $10\%$ :

$$K_{\kappa} = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2};$$

- при содержании  $\text{MgO}$  более  $10\%$ :

$$K_{\kappa} = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + 10}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + (\text{MgO} - 10)}.$$

В зависимости от коэффициента качества и химического состава доменные гранулированные шлаки подразделяются на три сорта (табл. 3.1).

Названия гранулированных и закристаллизованных шлаков зависит от количественного содержания в них отдельных оксидов: кремнезemi-

стые при содержании  $\text{SiO}_2$  более 40 %, глиноземистые –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 15 %, известковые –  $\text{CaO}$  более 40 %, магниальные –  $\text{MgO}$  более 10 %, железистые –  $\text{FeO}$  более 5 %, марганцовистые –  $\text{MnO}$  более 4 %, титанистые –  $\text{TiO}_2$  более 5 %, сернистые, содержащие сульфидную серу более 3 %, фосфористые –  $\text{P}_2\text{O}_5$  более 3 %, бариево-марганцовистые и т. д.

Таблица 3.1

*Нормирование содержания оксидов в шлаках по сортам*

Показатель	Сорт шлака		
	I	II	III
Коэффициент качества $K_k$ , не менее	1,65	1,45	1,20
Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не менее	8,0	7,5	Не нормируется
Содержание $\text{MgO}$ , не более	15,0	15,0	15,0
Содержание $\text{TiO}_2$ , не более	4,0	4,0	4,0
Содержание $\text{MnO}$ , не более	2,0	3,0	4,0

### 3.1. Химико-минералогический состав доменных шлаков и их структура

Металлургическая промышленность производит ежегодно несколько миллионов тонн шлаков. В своем большинстве они представляют собой силикатные сплавы разнообразного состава. Химический состав их варьируется (табл. 3.2), и наиболее характерными и часто встречающимися минералогическими компонентами доменных шлаков являются ортосиликаты (оливины), метасиликаты (пироксены-авгиты), алюмосиликаты (геленито мелилитовая группа) и сульфиды.

В основных шлаках преобладают более основные ортосиликаты, например  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , в кислых – менее основные метасиликаты, например  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Алюмосиликаты в глиноземистых шлаках представлены чаще геленитом  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  и реже анортитом  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ .

Таблица 3.2

*Химический состав шлаков*

Вид шлака	Содержание оксидов, %				
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Металлургический шлак	35–40	30–35	10–15	8–15	0–6

В зависимости от соотношения содержания основных и кислотных оксидов различают шлаки основные, нейтральные и кислые. Их характеризуют по величине модуля основности –  $M_0$ .

$$M_0 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}.$$

При  $M_0 > 1$  шлак считается основным, при  $M_0 < 1$  – кислым, при  $M_0 = 1$  – нейтральным.

Существует классификация доменных шлаков, используемых в производстве, по их минералогическому составу (табл. 3.3).

Таблица 3.3

*Минералогическая классификация доменных шлаков*

Шлаки, содержащие алюминаты кальция и магния	Шлаки, не содержащие алюминатов
Шлаки, содержащие $\gamma$ -форму двухкальциевого силиката: $5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Шлаки мелилитовые: геленитовые окерманитовые
Шлаки, не содержащие $\gamma$ -форму двухкальциевого силиката: $5\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	Шлаки ортосиликатные: ортосиликат кальция тефронтовые
Шлаки $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Шлаки волластонит-анортитовые: волластонитовые анортитовые Шлаки родонитовые

В кристаллографическом отношении минералы мелилитовой группы характеризуются принадлежностью к тетрагональной сингонии, морфологически представлены короткими призмами и табличками, спайность у них по одному направлению (001). Нередко наблюдаются скелетные формы кристаллов, образуемые лучами роста, расходящимися из центра по трем и четырем направлениям. Кристаллооптические мелилиты отличаются одноосностью, оптический знак у них меняется в зависимости от содержания в кристаллах окерманитовой составляющей. Двупреломление у кристаллов слабое. В скрещенных николях микроскопа наблюдается обычно серая интерференционная окраска, а иногда она переходит в аномальную индигово-синюю.

Микроскопическими исследованиями установлено, что гранулированный шлак редко бывает полностью остеклованным; чаще он представляет собой в обыкновенном свете смесь остеклованных прозрачных и частично расстеклованных молочно-мутных частиц с кристаллическими темными включениями.

Структура шлаков в отраженном свете очень разнообразна и в ней часто наблюдаются слоистые структуры кристаллов, между пластинками которых просматриваются прослойки расплавов. Минералы шлаков чаще всего имеют гексагональное или призматическое сечение. При резком охлаждении создается быстрое повышение вязкости расплава, вследствие чего диффузия ионов затрудняется, и в результате образуются неправильные по форме и даже скелетные кристаллы с большой разностью осей. Наибольшее питание в этом случае получают вершины и

ребра растущих кристаллов, т. е. наружные участки кристаллических структур, которые обладают большим некомпенсированным зарядом ионов, выступающих на поверхности формирующихся кристаллов. Это приводит к последовательному нарастанию кристаллов друг на друга (главным образом по направлению кристаллооптических осей). В результате этого в полированных шлифах шлаков наблюдаются дендриты или скелеты, т. е. группы определенным образом ориентированных, почти сросшихся пластинок с узкими прослойками расплава между ними. В центральной части скелета пластинки, утолщаясь, срастаются, при этом сохраняется только след от срастания. По периферии между пластинками может наблюдаться довольно широкий слой расплава.

Эта тенденция к срастанию параллельных пластинок минералов шлаков, ориентированных на ребро, прослеживается на целом ряде шлаков (рис. 3.2–3.5). На этих фотографиях можно наблюдать различные стадии этого явления.

Главную массу гранулированных *кислых* доменных шлаков составляет стекловидная фаза, количество которой колеблется от 85 до 95 %. Часто в кислых шлаках содержатся оксиды марганца, которые повышают показатели светопреломления стекловидной фазы с  $N = 1,640$ – $1,660$  до  $N = 1,675$ . Кристаллическая фаза представлена в виде тонкозернистых кристаллов мелилитового ряда. Шлаки кристаллизуются при очень медленном охлаждении. В этом случае определяется однокальциевый силикат псевдоволластонит, который образуется в виде пластинок или сильно вытянутых лучистых кристаллов, имеющих спайность по одному направлению; показатели светопреломления  $N_g = 1,654$ ,  $N_p = 1,610$ , двупреломление очень высокое:  $N_g - N_p = 0,044$ . При скрещенных николях наблюдается яркая окраска в красных, зеленых и желтых тонах. Присутствие псевдоволластонита характерно для кислых доменных шлаков с относительно низким содержанием глинозема, в ином случае выделяется минерал анортит.

Анортит кристаллизуется в форме табличек или брусков с трещинами спайности по двум направлениям и с углом между ними  $88^\circ$ . Часто наблюдаются сложные двойники, характерны большие углы погасания, достигающие  $45^\circ$ . Показатели светопреломления  $N_g = 1,589$ ,  $N_p = 1,576$ , двупреломление невысокое:  $N_g - N_p = 0,013$ . При включенных николях фиксируется окраска в белых и желтоватых тонах, что характерно для минерала с невысоким двупреломлением. Если в шлаках содержится повышенное количество марганца, то в них кристаллизуются те же минералы, что и в обычных доменных шлаках, – двухкальциевый силикат, мелилит, и марганец образует твердые растворы с этими минералами. В шлаках с содержанием оксида марганца 0,36–4,38 % фиксируются

мелилитовые минералы. Силикаты марганца (тефроит) образуют непрерывный ряд твердых растворов с  $\gamma$ -формой двухкальциевого силиката с пониженным светопреломлением в сторону ортосиликата кальция от тефроита.

Если в шлаках содержание глинозема повышается в пределах 20–30%, а оксида магния в нем содержится 11–18 %, то в значительном количестве встречается шпинель ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) в виде октаэдров с показателем светопреломления  $N = 1,732$  или сростков октаэдров.

Петрографические исследования кремнеземистых сильноокислых шлаков ( $CaO/SiO_2 \sim 0,7$ ) показали, что главную массу их составляет стекло, в котором заключены зерна кварца, окруженные каймой кристаллита (рис. 3.2, а). Такие же шлаки могут состоять из перистых сферолитов псевдоволластонита и игольчатых кристаллов анортита (рис. 3.2, б) с показателями преломления  $N = 1,686$ . Псевдоволластонит тесно пропитан стеклом и окрашен в серовато-бурый цвет. Эти сростки дают средний показатель преломления  $N_{ср} = 1,610$ .

Изучение глиноземистых кислых шлаков показало, что в своей кристаллической массе они состоят из вытянутых кристаллов анортита, часто сдвойникованных по альбитовому закону или прорастающих друг в друга (рис. 3.2, в). Промежутки между кристаллами анортита заполнены стеклом и кристаллами, окрашенными в красно-бурый цвет. Кристаллы эти оптически положительны и двуосны со средней величиной угла оптических осей, показатель преломления их близок к  $N_{ср} = 1,693$ , что позволяет отнести их к пироксенам, обогащенных марганцем.

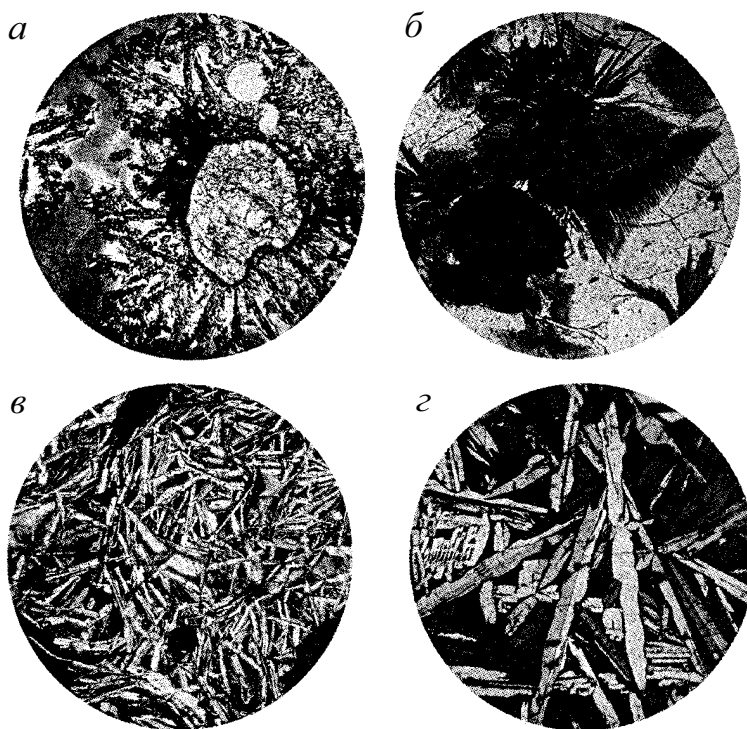
Слабо-кислые известковые шлаки состоят из анортита, в промежутках между которыми находится темное стекло с кристаллическими сростками. Кристаллы анортита пластинчатые по (010) и часто двойникованные по альбитовому закону, а также нередко прорастания двойников (рис. 3.2, г). Железистые кислые шлаки помимо анортита содержат скелетные сростки магнетита.

Кристаллическая фаза магнезиальных кислых шлаков может содержать длинные тонко-таблитчатые кристаллы форстерита, иногда имеющие скелетный характер (рис. 3.3, а).

Марганцовистые кислые шлаки состоят в главной своей массе из стекла и только местами в них наблюдаются выделения дендритовых двуосных кристаллов ортосиликатов кальция (рис. 3.3, в).

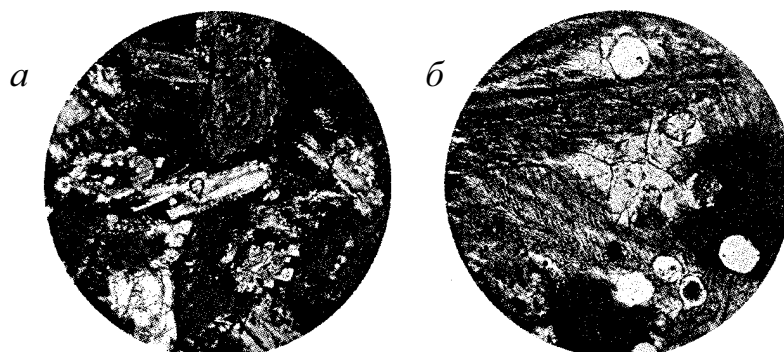
Главнейшим минералом *основных* доменных шлаков является двухкальциевый силикат в виде  $\beta$ -формы, особенно при резком охлаждении шлаков. При медленном охлаждении  $\beta$ -форма переходит в  $\gamma$ -форму, при этом шлаки рассыпаются, так как такой силикатный переход сопровождается 10-процентным увеличением объема. Следует от-

метить, что при грануляции в основном доменном шлаке от 10 до 50 % расплавленной массы шлак не успевает кристаллизоваться и находится в виде стекловидной фазы. Двухкальциевый силикат в шлаке находится в  $\beta$ -форме и выкристаллизован в виде округлых зерен, обладающих довольно высоким рельефом и интерференционной окраской в желтоватых тонах с показателями светопреломления  $N_g = 1,735$ ,  $N_p = 1,717$ . Стекло-видная фаза имеет светопреломление в пределах  $N = 1,665 - 1,645$ .



*Рис. 3.2. Структура кислых доменных шлаков:*

- а – кремнеземистый, проходящий параллельный свет, увеличение  $\times 40$ ;*
- б – кремнеземистый, проходящий свет, николи скрещены, увеличение  $\times 90$ ;*
- в – глиноземистый, проходящий свет, николи скрещены, увеличение  $\times 90$ ;*
- г – известковый, проходящий свет, николи скрещены, увеличение  $\times 40$*



*Рис. 3.3. Структура кислых доменных шлаков: а – магниальные, проходящий свет, николи скрещены, увеличение  $\times 90$ ; б – марганцовистый, проходящий параллельный свет, увеличение  $\times 90$ ;*

При повышении содержания в шлаках оксида алюминия начинает выкристаллизовываться минерал геленит в виде прямоугольных или квадратных табличек с прямым погасанием и спайностью в одном направлении. Показатели светопреломления геленита  $N_g = 1,669$ ,  $N_p = 1,658$ , двупреломление слабое:  $N_g - N_p = 0,011$ ; при скрещенных николях микроскопа фиксируется интерференционная окраска в серых или серо-белых тонах. Иногда в шлаках образуются смешанные кристаллы между геленитом и окерманитом. Смешанные кристаллы между геленитом и окерманитом называются мелилитами.

Смешанные кристаллы геленит-окерманит мелилитового ряда довольно часто содержатся в основных доменных шлаках. В них можно наблюдать выкристаллизованные кристаллы ранкинита ( $3CaO \cdot 2SiO_2$ ) в виде зерен неправильной формы с показателями светопреломления  $N_g = 1,650$ ;  $N_p = 1,641$  и слабым двупреломлением в серых тонах:  $N_g - N_p = 0,009$ .

В кристаллической фазе известковых основных доменных шлаков просматриваются сдвойникованные кристаллы анортита с показателем светопреломления  $N = 1,586$ . Эти кристаллы часто носят несовершенный характер развития и содержат стержневые и пластинчатые включения темноокрашенного стекла. Раскристаллизовавшаяся часть стекла имеет высокий показатель светопреломления ( $N_g = 1,654$ ) и относится к  $\gamma$ -форме ортосиликата кальция. Кристаллизуется  $\gamma$ -форма двухкальциевого силиката в виде призмочек со спайностью по призме (рис. 3.4, а).

Железистые основные шлаки представляют собой тонкокристаллический агрегат, состоящий из дендритов магнетита, располагающихся среди тонкоигольчатых кристаллов анортита и перистой массы кристаллов псевдоволластонита (рис. 3.4, б)

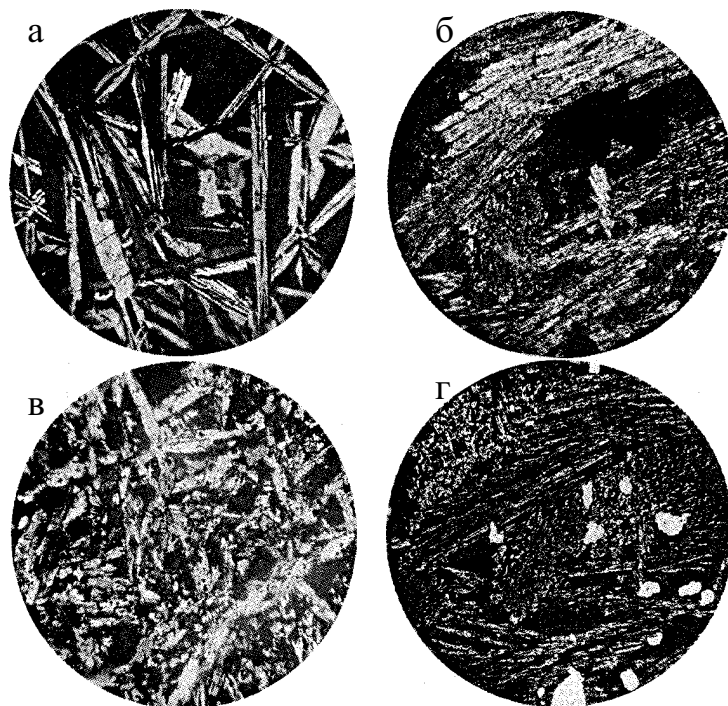
В магнезиальных основных шлаках в кристаллической фазе выделяются полисинтетические кристаллы ларнита ( $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ ) и множество коричневых изотропных зерен и дендритов. Крупные зерна имеют легкую спайность по кубу и относятся к периклазу (рис. 3.4, в).

Кристаллическая часть марганцовистых шлаков состоит из скелетных кристаллов с высоким показателем светопреломления и сильным двойным лучепреломлением. Кристаллическая фаза неоднородна и сложена вытянутыми бесцветными кристаллами с показателем светопреломления  $N = 1,740$  и расположенными между ними участками, окрашенными в буровато-желтый цвет. Эти участки имеют значительно более высокий показатель преломления –  $N = 1,775$ . Кристаллы обоих минералов одинаково ориентированы и образуют крупные одновременно гаснущие участки. Кристаллы оптически двуосны и отрицательны. Желтые кристаллы принадлежат тефроиту, а бесцветные представляют собой кальциево-марганцевый ортосиликат (рис. 3.4, г).



Нейтральные шлаки встречаются редко и в основном среди магнезиальных или марганцовистых шлаков.

Минералы, встречающиеся как в кислых, так и в основных доменных шлаках, приведены в табл. 3.4.



*Рис. 3.4. Структура основных доменных шлаков:  
а – известковый, проходящий свет, николи скрещены, увеличение  $\times 40$ ;  
б – железистый, проходящий параллельный свет, увеличение  $\times 45$ ;  
в – магнезиальный, проходящий свет, николи скрещены, увеличение  $\times 30$ ;  
г – марганцовистый, проходящий параллельный свет, увеличение  $\times 90$*

Преобладающим минералом алюмосиликатных шлаков является двухкальциевый силикат, содержание которого колеблется в пределах от 40 до 55 %. Кроме того, в шлаках образуется геленит в количестве 10–35 %, а также имеются тонкозернистые прорастания, состоящие главным образом из  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые в основном обеспечивают вяжущие свойства цемента на основе данного шлака.

В алюмосиликатных шлаках первым кристаллизуется двухкальциевый силикат обычно  $\gamma$ -формы в виде низко поляризующих трехлучевых дендритов (рис. 3.5, а, б). Геленит кристаллизуется в виде вытянутых призматических кристаллов квадратной сингонии после двухкальциевого силиката, но растет быстро и достигает значительных размеров до 100–150 мкм (рис. 3.5, в).

Таблица 3.4

## Характеристика минералов доменных шлаков

	Наименование	Состав	Показатель свето-преломления			Система
			$N_g$	$N_p$	$N_{cp}$	
1	Геленит	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1,669	1,658	1,669	Квадратная
2	Окерманит	$2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	1,638	1,631	1,631	Квадратная
3	Ортосиликат кальция (ларнит)	$\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$	1,735	1,717	1,726	–
4	$\gamma$ -форма ортосиликата кальция	$\gamma\text{-}2CaO \cdot SiO_2$	1,654	1,642	1,645	Моноклинная
5	Ранкинит	$3CaO \cdot 2SiO_2$	1,650	1,641	1,645	Ромбическая
6	Псевдоволластонит	$\alpha\text{-}CaO \cdot SiO_2$	1,654	1,610	1,61	Моноклинная
7	Шпинель	$MgO \cdot Al_2O_3$	1,718			Кубическая
8	Ольдгамит	CaS	2,137			Кубическая
9	Родонит	$MnO \cdot SiO_2$	1,739	1,733	1,735	Триклинная
10	Тефроит	$2 MnO \cdot SiO_2$	1,80	1,76	1,78	Ромбическая
11	Анортит	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	1,588	1,576	1,583	Триклинная
12	Сульфид марганца	MnS	2,70 (Li)			Кубическая
13	Диопид	$CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$	1,694	1,664	1,671	Моноклинная
14	Монтichelит	$CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$	1,653	1,639	1,646	Ромбическая
15	Перовскит	$CaO \cdot TiO_2$	Двупре-ломл. очень слабое		2,38	–
16	Лейцит	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	1,509	1,508	1,508	Ромбическая
17	Стекло	–	1,68–1,60			–

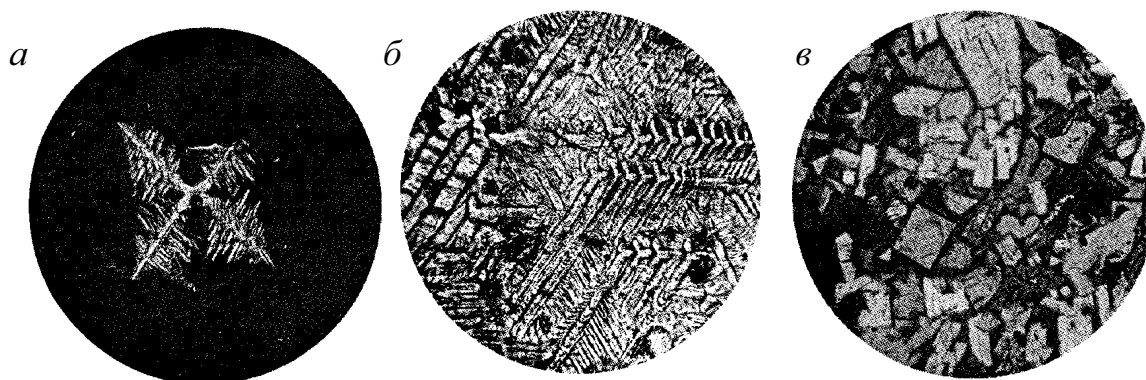


Рис. 3.5. Структура алюмосиликатных шлаков:  
 а и б – кристаллизация ортосиликата кальция  $\gamma\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ ;  
 в – кристаллизация геленита  $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

### 3.2. Химико-минералогический состав глиноземистых шлаков и их структура

Глиноземистые и высокоглиноземистые шлаки выплавляются из специальной доменной шихты. Иногда глиноземистые шлаки являются основным продуктом металлургического производства и называются глиноземистым клинкером.

При доменной плавке бокситов, в отличие от обычных доменных шлаков, получают шлаки с высоким содержанием  $Al_2O_3$  (45–55 %) и малым содержанием  $SiO_2$  (6–12 %). В таких шлаках преимущественно кристаллизуются моноалюминат кальция  $CA$  и геленит  $C_2AS$ .

Основным путем регулирования фазового состава глиноземистого шлака и характера кристаллизации минералов является скорость его охлаждения. При быстром охлаждении расплава он застывает в стекловидном состоянии, что снижает гидратационную активность глиноземистого шлака. При этом установлено, что геленит в стекловидном состоянии более активно взаимодействует с водой, чем в закристаллизованном, алюминаты кальция в кристаллическом состоянии более активны, чем в виде стекла. Поэтому режим охлаждения шлака подбирается таким образом, чтобы активные алюминаты кальция были закристаллизованы, а инертные оставались в виде застывшего стекла.

Из опыта работы Пашийского завода при сливе шлака опрокидывание ковша не должно быть быстрым, струя сливаемого шлака должна быть такой величины, чтобы обеспечивалось растекание шлака слоем 100–150 мм. Такой слой шлака дает наиболее благоприятные условия кристаллизации, и прочность цемента получается наиболее высокой. Весьма тонкий слой шлака застывает очень быстро, и активные минералы шлака находятся в стеклообразном состоянии (рис. 3.6).

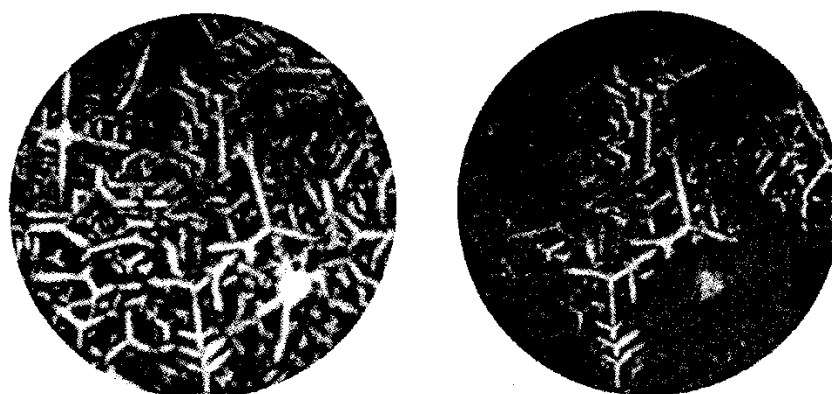


Рис. 3.6. Глиноземистый шлак быстрого охлаждения:  
а – скелетные кристаллы геленита, проходящий свет, без анализатора;  
б – скелетные кристаллы геленита, проходящий свет с анализатором, увеличение  $\times 90$

Обычный глиноземистый шлак содержит в основном два минерала: моноалюминат кальция СА ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и геленит  $\text{C}_2\text{AS}$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), а также сопутствующие минералы двенадцатикальциевый семиалюминат  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , двухкальциевый силикат  $\text{C}_2\text{S}$  и в небольшом количестве другие соединения.

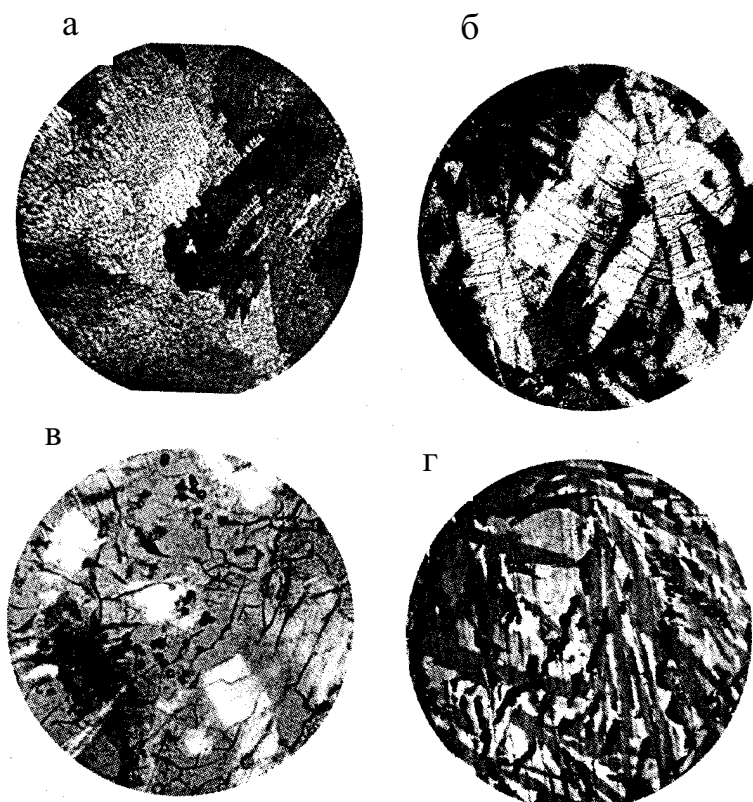
Моноалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  относится к ромбической системе, кристаллизуется в виде бесцветных таблитчатых кристаллов (рис. 3.7, а) со спайностью по одному направлению с прямым погасанием и высоким двупреломлением:  $N_g - N_p = 0,020$ . Показатели его светопреломления  $N_g = 1,663$  и  $N_p = 1,643$ . В промышленных глиноземистых цементах СА редко наблюдается в чистом виде. Как правило, он образует твердые растворы с однокальциевым ферритом или оксидом железа, в результате показатели преломления кристаллов СА повышаются до  $N_g = 1,680$ ,  $N_p = 1,660$ . Моноалюминат кальция может образовывать твердые растворы с оксидами хрома, марганца, при этом в зависимости от вида и количества оксидов металлов, внедренных в структуру минерала, его коэффициенты светопреломления изменяются.

Геленит  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  кристаллизуется в виде таблиц или призм, часто в глиноземистых шлаках наблюдается крестообразное срастание кристаллов (рис. 3.7, б). Показатели светопреломления:  $N_g = 1,669$  и  $N_p = 1,658$ ; двупреломление умеренное:  $N_g - N_p = 0,011$ . В проходящем свете кристаллы бесцветны, а при скрещенных николях имеют беловато-желтую поляризационную окраску. В качестве примесей геленит может содержать закись железа, оксиды магния, титана и трехвалентного железа. Наличие примесей различных веществ обуславливает зональное строение кристаллов геленита, непостоянство окраски и величин светопреломления. С соединениями мелилитовой группы (окерманитом, анортитом и др.) образует ряд твердых растворов, с моноалюминатом кальция – взаимные прорастания.

Алюминат кальция состава  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  в глиноземистом шлаке наблюдается в виде двух модификаций: устойчивой  $\alpha$ -формы и неустойчивой  $\alpha'$ -формы. Кристаллы устойчивой формы  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  характеризуются округлой формой (рис. 3.7, в), относятся к кубической сингонии и имеют показатель светопреломления  $N_{cp} = 1,608$ . В кристаллах, содержащих примеси, коэффициент светопреломления может увеличиваться до  $N_{cp} = 1,620$  и может изменяться окраска минерала от бесцветной до зеленой.

Неустойчивая  $\alpha'$ -форма  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется в виде таблитчатых и игольчатых кристаллов (рис. 3.7, г), имеющих окраску с ярко выраженным плеохроизмом от голубовато-зеленых до оливково-серых тонов. Показатели светопреломления  $\alpha'$ -форма  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $N_g = 1,692$ ;  $N_p = 1,687$ . В кристаллической решетке этого минерала могут раство-

ряться в различных количествах оксиды кремния, магния, титана, двух- и трехвалентного железа, марганца, при этом окраска и показатели преломления изменяются.



*Рис. 3.7 Кристаллы минералов глиноземистого шлака:*

*а – кристаллы моноалюмината кальция (проходящий свет, с анализатором, увеличение  $\times 200$ ); б – столбчатые кристаллы геленита (проходящий свет, с анализатором, увеличение  $\times 240$ ); в – крупные серые кристаллы  $C_{12}A_7$  в сочетании с белыми кристаллами  $CA$  (проходящий свет, без анализатора, увеличение  $\times 240$ ); г – игольчатые кристаллы  $\alpha'$ -формы  $C_{12}A_7$ , получены конвертерной плавкой глиноземистого шлака (отраженный свет, травление 1-процентным спиртовым раствором  $HNO_3$ , увеличение  $\times 600$ )*

Двухкальциевый силикат в глиноземистом шлаке встречается в  $\beta$ - и  $\gamma$ -формах. Их микроскопические данные будут представлены в разделе 4. К второстепенным минералам глиноземистого цемента относятся ольдгамит  $CaS$ , который характеризуется высоким светопреломлением  $N_{ср} = 2,137$ . Он повышает активность шлака, так как является дополнительным источником образования гидроксида кальция в результате гидролиза, т. е. сульфид кальция относится к активным составляющим шлака и находится преимущественно в кристаллической его части. Кристаллизуется в виде мелких зернышек, срастающихся звездочками.

Железосодержащая фаза в глиноземистом шлаке может быть представлена вюститом, одно- и двухкальциевым ферритом или алюмоферритами кальция из ряда твердых растворов  $C_6AF_2 - C_6A_2F$ .

Диоксид титана, содержащийся в шлаке при плавке титаномагнетитов, уменьшает активность шлака вследствие более низких гидравлических свойств титанатов кальция (перовскит  $CaO \cdot TiO_2$ ) по сравнению с силикатами кальция. Перовскит кристаллизуется в форме октаэдров с очень высоким показателем светопреломления  $N_{cp} = 2,38$ .

### 3.3. Петрографический анализ шлаков

Петрографический анализ гранулированных доменных шлаков сводится к определению соотношения количества стекла и кристаллической фазы, характеризующего качество шлака.

В основных гранулированных доменных шлаках характерно наличие  $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ . Кислые гранулированные доменные шлаки в большей степени состоят из стекла и изредка в них встречаются кристаллы мелилитовой группы. Главная масса их обычно представлена тонкозернистыми прорастаниями.

Петрографический анализ проб гранулированного доменного шлака проводят в порошках иммерсионным методом (см. главу 1). Выбор иммерсионной жидкости производят в зависимости от фазового состава проб, определенного с помощью рентгенофазового состава. Готовят иммерсионные препараты для определения необходимой фазы. Включая и выключая анализатор, подсчитывают количество стекла и анизотропной массы.

Для определения количества стекла и кристаллической фазы применяют иммерсионную жидкость с показателем светопреломления в пределах 1,68–1,69, в которой обломки стекла хорошо видны, так как показатель светопреломления его ниже и составляет  $N = 1,64 - 1,665$ . После этого переходят к определению показателя светопреломления минералов, если последние имеют достаточно крупные размеры и доступны для определения.

Если кристаллы мелкие и их трудно выделить из стекла, то учитывают их форму, величину двупреломления, а также величину показателей светопреломления по отношению к стеклу.

В основном гранулированном доменном шлаке зерна  $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$  представлены обычно округлыми, при включенном анализаторе они окрашены в желтый цвет и имеют довольно высокий положительный рельеф по отношению к окружающему их стеклу. Выделив по этим признакам зерна  $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ , замеряют их размеры и подсчитывают количество.

Для выделения кристаллов  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> в рассыпавшихся в порошок шлаков применяют иммерсионную жидкость с показателем светопреломления равном 1,655–1,658, в которой у кристаллов  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> линия Бекке в двух главных направлениях при поднятии тубуса микроскопа идет на жидкость.

Наличие геленита или кристаллов группы мелилита в гранулированном доменном шлаке можно обнаружить по характерному для них квадратному сечению или конвертообразной форме скелетов, невысокому двупреломлению (сероватые тона при включенном анализаторе) и по показателям светопреломления, близким к показателю светопреломления стекла.

Установив присутствие в гранулированном доменном шлаке кристаллов геленита, замеряют их размеры и подсчитывают количество.

Петрографический анализ *алюмосиликатных шлаков* также производится в порошках иммерсионным методом, подсчет минералов – ориентировочно-визуальным методом (глава 1).

Основные минералы алюмосиликатных шлаков –  $\gamma$ -двухкальциевый силикат и геленит-распознаются по различной величине двупреломления и различным показателям светопреломления, а также по форме кристаллов. Кристаллы геленита имеют довольно крупные размеры и невысокое двупреломление. Кристаллы  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> обладают несколько более высоким двупреломлением, нередко имеют трещины спайности вдоль длинной оси кристалла и значительно более мелкие размеры.

Если алюмосиликатный шлак представляет собой тонкий порошок, то его перед анализом растирать не рекомендуется и проводить исследования нужно с объективом 60x или 40x. Если же в шлаке много крупных частиц, то можно просматривать его при объективе 20x. Лучше крупную фракцию отсеивать и просматривать отдельно крупную и мелкую фракции.

Для анализа следует пользоваться иммерсионной жидкостью со светопреломлением 1,655–1,657. В этой жидкости у кристаллов  $\gamma$ -формы двухкальциевого силиката светлая полоска Бекке при поднятии тубуса в двух случаях переходит в сторону жидкости, а у геленита – в сторону минерала (так как оба показателя у него выше:  $N_g = 1,669$ ,  $N_p = 1,658$ ). У  $\gamma$ -2CaO·SiO<sub>2</sub> более низкие показатели светопреломления:  $N_g = 1,654$ ,  $N_p = 1,642$ .

В основу оценки качества алюмосиликатного шлака положено так называемое геленитовое правило, которое заключается в том, что с увеличением содержания геленита в шлаке механическая прочность его понижается. Определив под микроскопом содержание геленита, можно судить о качестве шлака: шлак, содержащий 30 % геленита и более,

считается некондиционным, при наличии же геленита менее 15 % можно получить шлаковый цемент марки 250–300.

Петрографический анализ *глиноземистых шлаков* производят главным образом в порошках иммерсионным методом. При этом определяют процентное содержание  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  и  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . Основными признаками, по которым распознаются эти минералы, является различная величина двупреломления и характер их кристаллизации. Кристаллы  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризуются более высоким двупреломлением среди этих минералов; при включенном анализаторе они желтые, а кристаллы геленита, обладающие более низким двупреломлением, при включенном анализаторе имеют серую или беловатую окраску; у  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  при выключенном анализаторе зеленая окраска.

Кроме того, для определения  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  пользуются иммерсионной жидкостью со светопреломлением  $N = 1,655 - 1,657$ . В этой жидкости у  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  в одном направлении светлая каемка полосы Бекке при поднятии тубуса переходит в сторону жидкости, а в другом направлении в сторону минерала, так как один показатель светопреломления у него ниже, чем у этой жидкости ( $N_p = 1,643$ ), а другой – выше ( $N_g = 1,663$ ). У геленита в обоих случаях светлая полоска Бекке будет идти на минерал, так как оба показателя светопреломления у него выше ( $N_g = 1,669$ ,  $N_p = 1,658$ ).

Подсчет минералов производится ориентировочно – визуальным методом.

Наличие  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  можно установить микрохимической реакцией. Порошок шлака помещают на стекло, добавляют несколько капель дистиллированной воды, покрывают препарат покровным стеклом и по истечении одного часа просматривают образец. Быстрое взаимодействие  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  с водой приводит к образованию характерных сферолитов вокруг частичек минерала.

Оригинальный метод ускоренного определения минералогического и химического составов глиноземистого шлака разработан на Пашийском металлургическо-цементном заводе.



## 4. СИНТЕЗ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В ТЕХНИКЕ

### 4.1. Основные понятия в технической петрографии

Термин петрография в переводе с греческого означает описание камня. **Геологическая петрография** – наука, занимающаяся всесторонним изучением горных пород, т. е. природных минеральных агрегатов определенного вещественного состава и строения, образующих в земной коре самостоятельные тела. Горная порода состоит, как правило, из нескольких, реже из одного минерала. Общее число известных в настоящее время горных пород и их разновидностей превышает пятьсот названий. Практическое значение как полезные ископаемые имеют 30 – 40 горных пород.

Объектами исследования **технической минералогии и петрографии** искусственного камня являются синтетические минералы, соединения и полиминеральные продукты, созданные в производственных или лабораторных условиях.

Технические минералы и полиминеральные материалы, представляющие собой продукты различных технологических процессов, существенно отличаются от природного камня многими специфическими особенностями.

#### **Искусственные минералы.**

Согласно общепринятым взглядам, к искусственным минералам относятся неорганические продукты промышленного или лабораторного синтеза, аналогичные по составу, структуре и физико-химическим свойствам природным минералам. Среди известных в настоящее время около трех тысяч природных минералов и их разновидностей около трети воспроизведены в лабораторных условиях, а наиболее ценные искусственные минералы, например алмаз, кварц, корунд, муассанит, муллит, шпинель, флюорит, криолит, графит и многие другие, выпускаются в массовом количестве на специализированных заводах или производствах.

Искусственные минералы целенаправленно синтезируются в промышленных или лабораторных условиях. В отличие от природных эти минералы чаще всего получают с заданным сочетанием потребительских свойств, как правило, более высоких, чем у естественных минералов. Например, выпускаемые кристаллы рубина значительно превосходят по чистоте и качеству лучшие природные разновидности корунда. Большая часть природных минералов пока не получена в лабораторных и промышленных условиях, так как они в настоящее время не представляют практической ценности.

**Синтетические неорганические соединения** – это продукты металлургических, химических, силикатных и других производств, а также

лабораторного синтеза, весьма близкие по физико-химическим свойствам к минералам, но пока не имеющие природных аналогов. Число таких синтезированных соединений почти на порядок превышает количество минеральных видов, известных в настоящее время в земной коре, метеоритном веществе и в лунном грунте.

Они существенно отличаются по конституции от природных минералов, многие синтетические неорганические соединения не имеют самостоятельных названий, например иттриево-алюминиевый гранат  $Y_3Al_5O_{12}$  (ИАГ), титанат бария  $BaTiO_3$ , другие важные для техники соединения носят специальные названия, например:  $3CaO \cdot SiO_2$  – алит,  $Al_2O_3 \cdot TO_2$  – тиа-лит,  $NaCaPO_4$  – ренанит,  $NaO \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$  – девитрит и др.

Углубленное исследование минерального вещества земной коры с применением микрорентгеноспектрального и других современных методов позволяет выявить большое число неорганических соединений, существование которых в природе ранее подвергалось сомнению (например, самородные металлы – алюминий, кадмий, цинк, свинец, бескислородные и интерметаллические соединения, кремнистые и известьсодержащие шпинелиды и другие минералы, недавно установленные в неравновесных магматических и гидротермальных образованиях). Открытие многих неорганических соединений в земной коре, метеоритном веществе и лунном грунте формально дает основание называть их синтетические структурно-химические аналоги искусственными минералами.

Следовательно, в большинстве случаев различие между терминами неорганическое соединение и искусственный минерал также чисто условное. По мере развития науки и методов диагностики вещества все большее число неорганических соединений формально переходит в категорию искусственных минералов. Только в последние тридцать лет в природе открыто более 300 минералов, синтетические аналоги которых были ранее получены в лабораториях. В качестве примера можно привести алюминат  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ , давно описанный в глиноземистом цементе. В 1964 г. в природе открыт его структурно-химический аналог, названный майенитом. Это дает основание называть синтетический  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  искусственным майенитом.

**Технический камень.** В отличие от терминов синтетический минерал или искусственный кристалл, понятие технический камень – собирательное название минеральной продукции, получаемой из природного минерального сырья промышленным способом и в больших объемах. По содержанию понятия технический камень и горная порода в определенной степени тождественны. Техническому камню свойственны поликристаллическая структура и чаще всего полиминеральный состав. Как правило, технический камень получают из горных пород и минералов путем

термического и (или) химического воздействия. При этом коренным образом изменяются минеральный состав и строение сырьевых материалов.

Важнейшими разновидностями технического камня являются различные строительные материалы, огнеупоры, шлаки, керамика, стекло и др.

В преобладающем большинстве технический камень имеет силикатный, в меньшей степени – оксидный и другой составы. Химический состав технического камня представлен элементами, имеющими наиболее широкое распространение в природе: это кремний, кислород, алюминий, железо, магний, кальций, титан, углерод и др.

Минеральный состав массовых разновидностей технического камня представлен соединениями различных классов, среди которых преобладают силикаты и алюмосиликаты. Видная роль принадлежит простым и сложным оксидам (минералы кремнезема, оксиды железа, глинозем, шпинелиды и др.).

Несмотря на некоторые аналоги строения и свойств, технический камень в большинстве случаев существенно отличается от горных пород особенностями, обусловленными тем, что его синтез осуществляется человеком целенаправленно.

Большинство синтетических минералов имеет кристаллическую структуру, но размеры индивидов варьируют от субмикроскопических кристаллитов до крупных монокристаллов. Таким образом, объекты технической минералогии – это, как правило, искусственные кристаллы различных неорганических веществ с определенным химическим составом и кристаллической структурой.

**Главной задачей технической петрографии является систематическое изучение минерального или фазового состава, микроструктуры и свойств технического камня в зависимости от физико-химических условий технологии производства, а также поведения технических материалов при эксплуатации в различных средах.**

## **4.2. Процессы синтеза минерального вещества в технике**

Главное отличие условий технического минералообразования от природного – большой диапазон колебаний термодинамических параметров: температуры ( $T$ ), давления ( $P$ ), концентраций ( $C$ ).

Если большинство горных пород в природе образуется при высоких давлениях и при участии воды, углекислоты и других флюидов, то в технике технологические процессы получения массовых видов каменной продукции протекают чаще всего при нормальном давлении и в «сухих» условиях, когда газовая (паровая) фаза не определяет состав конечного продукта – технического камня.

Часто в техническом камне формируются такие сочетания соединений и искусственных минералов, которые невозможны в природе.

В сравнении с геологическими процессами минералообразования, длительность которых исчисляется зачастую миллионами, а иногда и миллиардами лет, синтез технического камня происходит в несоизмеримо короткое время. Главными термодинамическими факторами природного породообразования являются температура и давление.

В техническом синтезе определяющий параметр формирования камня (за исключением алмаза, эльбора и др.) – температура, меняющаяся в широком интервале (от нормальной до нескольких тысяч градусов).

Несмотря на принципиальные отличия горных пород и технического камня по условиям образования и вещественному составу, между этими группами материалов имеются и аналогии, обусловленные, в частности, общностью некоторых процессов минералообразования и кристаллогенезиса.

Способы получения минерального вещества в промышленности разнообразны и многочисленны. Наибольшее распространение в практике получили методы выращивания кристаллов в твердой фазе из расплавов, растворов и паров. Наряду с этим для получения многих искусственных минералов и неорганических соединений применяют специальные способы: реакционное спекание, транспортные химические реакции, синтез при высоких давлениях и температурах, кристаллизация из гелей, электролиз и др.

В настоящее время наиболее широкое развитие имеют следующие методы синтеза технического камня, монокристаллов и неорганических соединений:

- 1) высокотемпературный твердофазный синтез;
- 2) получение кристаллических и аморфных материалов из расплава;
- 3) кристаллизация из раствора;
- 4) кристаллизация из раствора – расплава;
- 5) кристаллизация из газовой (паровой) фазы.

У каждой разновидности технического камня и искусственных минералов (соединений) специфические особенности технологии производства. Любая технология технического камня – это совокупность приемов и операций целенаправленного изменения вещественного состава и структуры исходного сырья с целью получения материалов и изделий с заданным комплексом физико-химических и технических свойств.

Технологическая схема получения обычных керамических и огнеупорных изделий предусматривает дробление, измельчение, рассев порошков, смешивание компонентов и термическую обработку.

С точки зрения физической химии и технической петрографии обычная керамическая технология технического камня представляет собой циклическое воздействие на исходное природное минеральное или синтетическое вещество механических напряжений и высоких температур, обуславливающих желаемую конституцию целевого продукта, т. е. его оптимальный минеральный (фазовый) состав и текстурно-структурные особенности.



Рис. 4.1. Схема структурных изменений в техническом камне при термообработке

### 4.3. Методология изучения технического камня

По аналогии с горными породами и рудами техническому камню свойственны определенные текстурно-структурные особенности, обусловленные его происхождением и последующими превращениями, т. е. генезисом (предысторией) в широком смысле этого слова.

При минералого-петрографических исследованиях природного и технического камня главными объектами изучения являются:

- **минеральные индивиды**, которые могут быть монокристаллом, кристаллическим зерном, кристаллитом, выделением стекла или коллоидного вещества любой формы, дисперсности и происхождения;
- **минеральные агрегаты** – сростки минеральных индивидов, образовавшихся в идентичных физико-химических условиях и имеющих близкие морфологические и структурные признаки.

Как известно, морфология, строение и свойства минеральных индивидов в природном камне определяются его генезисом (в широком смысле этого слова). Учение о генезисе минеральных индивидов и агре-

готов названо его автором (Д. П. Григорьевым) **онтогенией**. Изучение онтогении дает обширную информацию о зарождении, развитии, изменении и уничтожении минеральных индивидов и агрегатов в природе.

Используя генетическую информацию и результаты экспериментальных исследований, находят зависимость генетических критериев от совокупности термодинамических, кинетических и других параметров минерало- и рудообразования.

Следовательно, в генетической минералогии по следам процессов, происходивших в природе (часто миллионы лет назад), расшифровываются сами процессы природного минералообразования и рудогенеза.

В технике применение методов онтогении позволяет решить обратную задачу: установить качественную и количественную зависимость различных онтогенических критериев от заранее известных термодинамических и любых других контролируемых параметров синтеза камня.

Для техники актуально моделирование процессов синтеза некоторых природных минералов, текстур и структур, обладающих уникальными физико-химическими и потребительскими свойствами. Моделирование природных геологических процессов для решения прикладных задач получило название **геоники**.

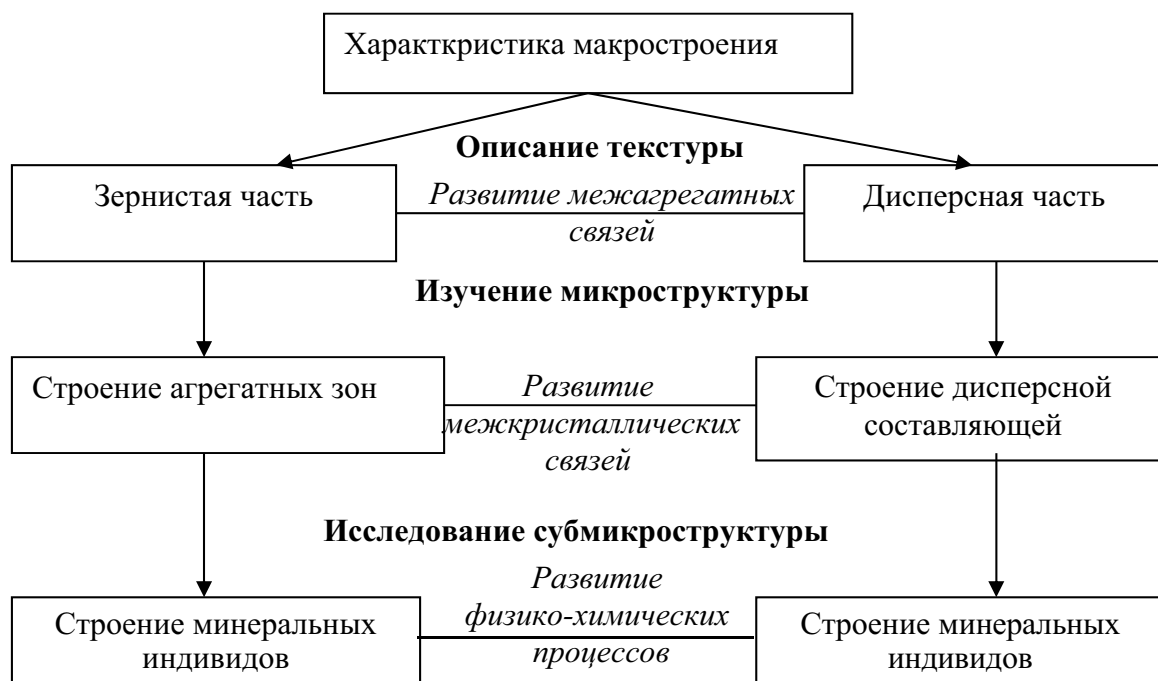


Рис. 4.2. Последовательность микроскопического изучения строения технического камня

**Геоника** является перспективным направлением в неорганическом материаловедении и технологии искусственного камня. Классическими примерами геоники можно считать гидротермальный синтез искусственного кварца и получение алмаза при высоких РТ-параметрах, технология которых базируется на исследовании процессов природного минералообразования, т. е. «подсказана» природой.

Последовательность петрографического изучения строения гетерогенных огнеупорно-керамических изделий и материалов показана на рис. 4.2.

Термин **текстура** в геологии, металловедении и неорганическом материаловедении имеет различный смысл. Применительно к природным (горным) породам **текстурой называют особенности строения, обусловленные морфологией, величиной и характером взаимного срастания минеральных агрегатов или других составных частей (текстурных элементов)**. В металловедении под термином текстура понимают ориентированную структуру, возникающую при затвердевании, деформации, кристаллизации из газовой фазы, термической обработке и других процессах в металлах и сплавах.

На Международной конференции специалистов по керамике в Оксфорде в 1961 г. было предложено текстурой называть количественное соотношение и характер распределения твердых частиц и пор.

По К.К. Стрелову, текстура характеризует строение, определяемое пористостью керамических (огнеупорных) материалов.

#### 4.4. Масштабы структуры технического камня

Минеральное вещество, материал или изделие любого происхождения и состава имеют несколько уровней (масштабов) строения. Условно по абсолютному размеру структурных элементов можно выделить следующие порядки (уровни):

- а) атомный (ионный) или молекулярный (размер структурных элементов порядка  $n \cdot 10^{-10}$  м);
- б) субмикроскопический, выявляемый электронной микроскопией (размер структурных элементов, например, коллоидных частиц, полимерных комплексов, кристаллитов и порядка  $n \cdot 10^{-7}$  м);
- в) микроскопический, т. е. наблюдаемый с использованием оптической микроскопии (размер кристалла, зерна или любого индивида  $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-4}$  м);
- г) макроскопический, видимый визуально или с применением простейших оптических приборов, например лупы (размер элемента структуры более  $n \cdot 10^{-3}$  м).

Масштабы строения искусственного камня можно классифицировать следующим образом:

Таблица 3.1

*Масштабы строения технического камня*

Порядок	Увеличение, кратность	Масштаб строения	Элементы строения
I	1–5	Макростроение	Макрозоны, макронеоднородности и т. д.
II	5–50	Микротекстура	Минеральные агрегаты и текстурная пористость
III	50–500	Микроструктура	Минеральные индивиды и структурная пористость
IV	500–5000 и более	Субмикроструктура	Элементы внутреннего строения минеральных индивидов

**Макростроение** обычно наблюдают визуально или с минимальным (5-кратным) увеличением. Макростроение является строением **первого порядка**, включающим геометрию изделия (монокристалла) или частиц материала, зональность, вид излома, включения и другие макронеоднородности. Изучение макростроения дает важную первичную информацию об исходном состоянии материала (изделия) после изготовления и характере их разрушения в процессе эксплуатации.

**Второму порядку строения** (увеличение микроскопа 5–50-кратное) соответствует микротекстура, определяющаяся в основном морфологией, размерами и распределением минеральных агрегатов и крупных пор. Характер микротекстуры зависит от технологических факторов или условий эксплуатации материала (изделия) и от природы вещества, его физико-химических свойств.

При 50–500-кратных увеличениях микроскопа обычно видна **микроструктура**, т. е. строение **третьего порядка**, обусловленное формой, размерами и характером срастания минеральных индивидов и пор, соизмеримых с размерами последних (структурообразующая пористость). Данный масштаб строения наиболее часто используют при петрографическом описании технического камня. Характер микроструктуры определяет ряд структурно-чувствительных свойств изделий (механические, термические и др.).

При больших увеличениях оптического (>500 крат) и применении электронных микроскопов удастся выявить строение **четвертого порядка**, или **субмикроструктуру**.

Субмикроструктура представляет собой внутреннее строение минеральных индивидов, т. е. кристаллов и выделений аморфного или



коллоидального вещества. Элементы строения при этом – различные дефекты кристаллов: блоки мозаики (субиндивиды), включения, поры, микротрещины, дислокации и их скопления, следы пластической, упругой и хрупкой деформаций.

Необходимо подчеркнуть, что изучение субмикроструктуры имеет исключительно важное значение для познания различных физико-химических процессов. Это обусловлено тем, что элементарные стадии процессов и превращений (диффузионных, химических, испарения, растворения, перекристаллизации и др.) начинаются на поверхности и по ослабленным (дефектным) участкам и направлениям в индивидах и субиндивидах. Следовательно, индивиды и субиндивиды – это фронт протекания элементарных или первичных стадий физико-химических процессов, которые фиксируются при минералого-петрографическом изучении материалов (изделий).

#### **4.5. Форма минеральных индивидов в техническом камне**

Форма (морфология) индивидов в неорганических материалах оказывает существенное или даже определяющее влияние на **технические свойства материала** (изделия). Например, применение нитевидных, пластинчатых кристаллов и неорганических волокон позволяет повысить ударную вязкость, прочность на разрыв и другие свойства композиционных материалов почти на два порядка в сравнении с индивидами тех же веществ, но изометричной формы.

Морфология индивида – основной источник генетической информации как в природном, так и в техническом камне. Именно в форме индивида отражены физико-химические условия и другие характеристики различных стадий эволюции минерала (соединения, материала). Кроме того, морфология индивидов – важный диагностический признак, посредством зрительного восприятия которого первоначально определяют минерал (вещество) и его свойства.

**Идеальная форма кристалла** определяется совокупностью элементов симметрии кристаллического многогранника, называемой видом симметрии. Существует 32 вида симметрии кристаллов, которые объединены в семь групп, называемых сингониями.

Элементами симметрии являются центр инверсии, плоскость симметрии, поворотные оси и инверсионные оси симметрии.

Сингонии в свою очередь разделяются на три категории: низшую, среднюю и высшую. К низшей категории относятся: триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии; к средней – тригональная, тетрагональная и гексагональная, к высшей – кубическая сингония.

Всего известно 47 простых форм идеальных кристаллов. Из них 7 форм относятся к низшей категории сингонии (рис. 4.3), 25 – к средней категории (рис. 4.4), 15 – к кубической сингонии (рис. 4.5).

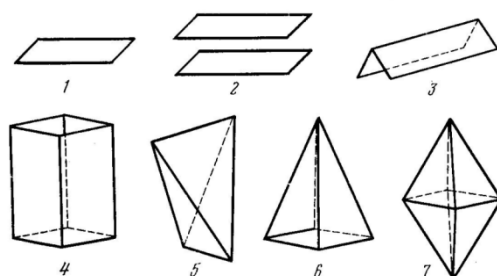


Рис. 4.3. Простые формы низшей категории сингоний:  
1 – моноэдр, 2 – пинакоид, 3 – диэдр, 4 – ромбическая призма, 5 – ромбический тетраэдр, 6 – ромбическая пирамида, 7 – ромбическая дипирамида

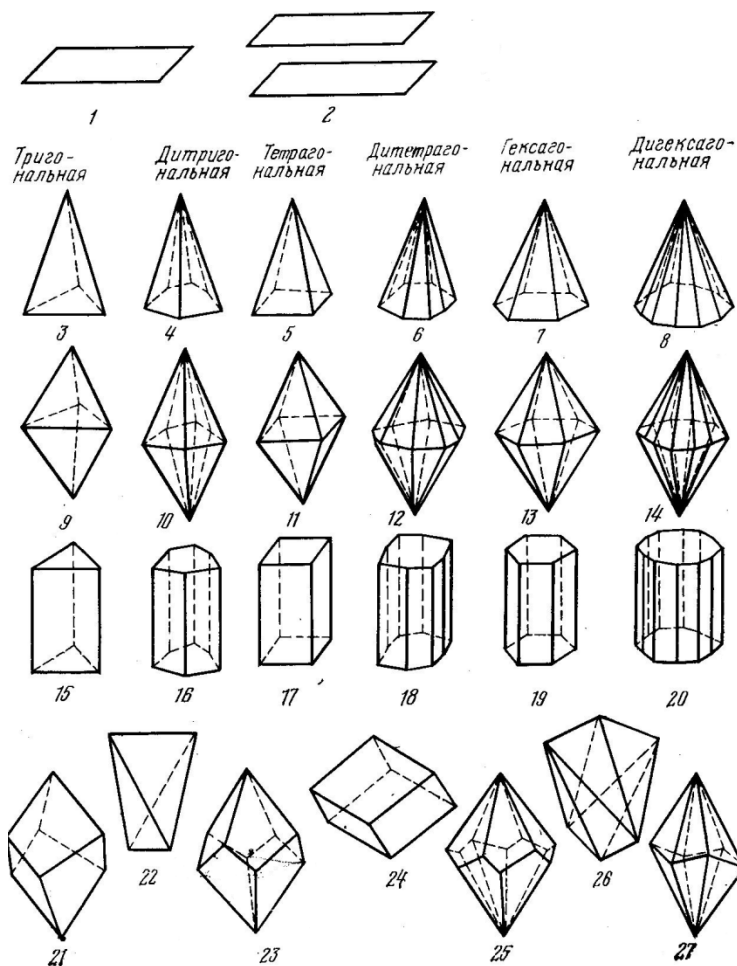
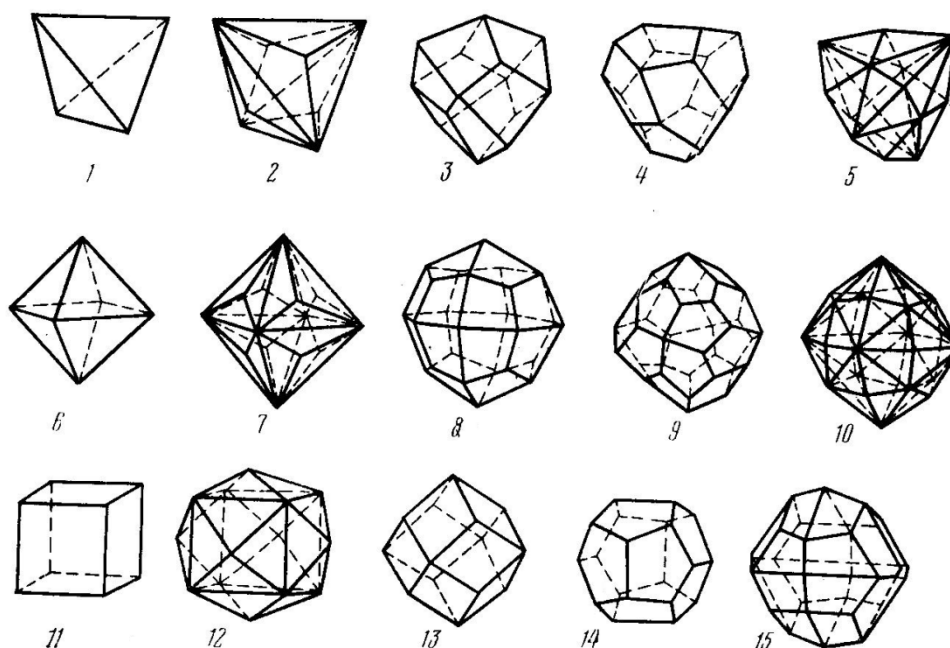


Рис. 4.4. Простые формы средней категории сингоний:  
1 – моноэдр, 2 – пинакоид, 3–8 – пирамиды, 9–14 – дипирамиды, 15–20 – призмы,  
21 – тригональный трапецоэдр, 22 – тетрагональный тетраэдр,  
23 – тетрагональный трапецоэдр, 24 – ромбоэдр, 25 – гексагональный трапецоэдр,  
26 – тетрагональный скаленоэдр, 27 – тригональный скаленоэдр



*Рис. 4.5. Простые формы кубической сингонии:*

- 1 – тетраэдр, 2 – тригон-тритетраэдр, 3 – тетрагон-тритетраэдр,  
 4 – пентагон-тритетраэдр, 5 – гексатетраэдр, 6 – октаэдр,  
 7 – тригон-триоктаэдр, 8 – тетрагон-триоктаэдр, 9 – пентагон-триоктаэдр,  
 10 – гексоктаэдр, 11 – гексаэдр, 12 – тетрагексаэдр, 13 – ромбододекаэдр,  
 14 – пентагон-додокаэдр, 15 – дидодокаэдр

Как в природе, так и в технике правильные, идеально развитые кристаллические многогранники встречаются исключительно редко. Широко распространены **искаженные формы**. Отклонения от идеальных форм обусловлены неблагоприятными условиями кристаллогенезиса, особенно воздействием градиента концентраций, температур, гравитационного и других полей, обуславливающих неравномерное питание растущего кристалла веществом. Помимо обычных многогранников в реальных кристаллах широко распространены кривогранные, скелетные, дендритные, пойкилитовые и другие формы.

**Скелет** представляет собой трех- или двухмерный каркас (остов) кристалла, выросшего параллельно ребрам или вершинам воображаемого правильного многогранника (рис. 4.6). Скелетный рост очень распространен в технических материалах на первых стадиях кристаллизации вещества. В благоприятных условиях в дальнейшем при зарастании межреберных пустот скелетная форма индивида преобразуется в плоскогранную. Типичные скелетные формы природных кристаллов: кристаллы льда (снежинки), плавающие «воронки» поваренной соли. В технике скелетные кристаллы характерны для продуктов парогазового синтеза (периклаз, цинкит, силикаты и др.)

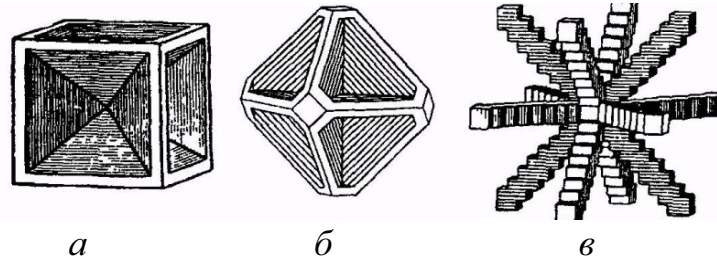


Рис. 4.6. Реберные и вершинные формы скелетных кристаллов галита  $\text{NaCl}$  (а), пирита  $\text{FeS}_2$  (б) и меди  $\text{Cu}$  (в)

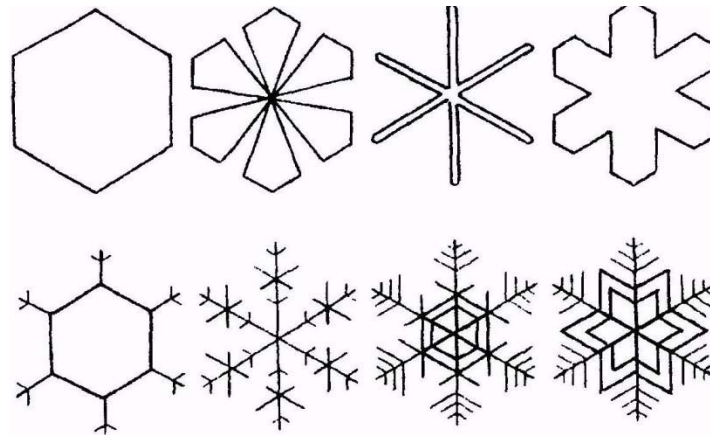


Рис. 4.7. Схемы основных типов снежинок (по У. Накайя)

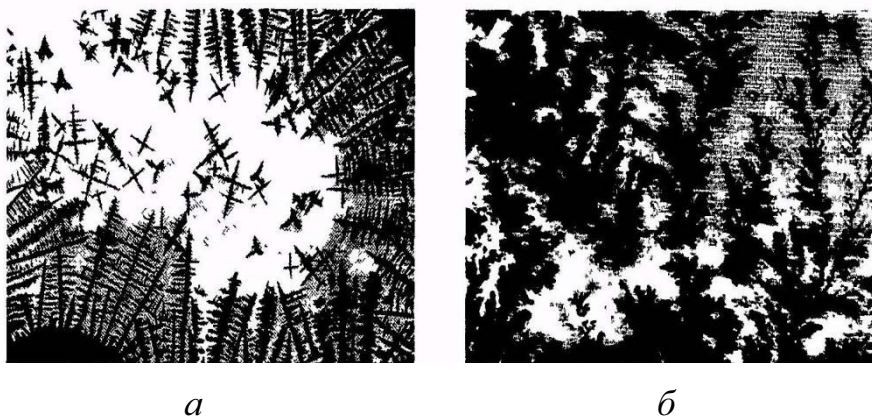


Рис. 4.8. Дендритные формы роста хлористого аммония (а) и оксидов марганца (б)

**Дендрит** (в переводе с греч. – дерево) представляет собой расщепленный двух- или трехмерный скелетный кристалл с многочисленными изогнутыми отростками (субиндивидами).

В связи со сложной изогнутостью ответвлений в процессе дополнительного роста (в отличие от скелета) дендрит может постепенно преобразоваться в поликристалл. Дендриты часто возникают при затвердевании вязких силикатных расплавов (магнетит, шпинель и другие минералы с высокой кристаллизационной способностью).

**Пойкилит** (в переводе с греч. – пестрый камень) является монокристаллом, содержащим многочисленные дисперсные включения инородного вещества, захваченного в процессе роста. Пойкилитовые формы характерны для кристаллов растворимых солей (кристаллогидратов), выросших из недостаточно чистых растворов (суспензий). Часто встречаются пойкилитовые формы кристаллизации легкоплавких соединений в дисперсной среде, содержащей твердые частицы тугоплавкой фазы.

#### **4.6. Генезис и строение технического камня**

Строение технического камня характеризуется совокупностью (суммой) текстурных, структурных показателей и особенностей внутренней структуры минеральных индивидов. В зависимости от условий образования или последующих превращений строение искусственных минералов и материалов подвержено закономерным изменениям. Характер текстурно-структурных превращений в техническом камне определяется термодинамическими параметрами. Сочетание интенсивных и экстенсивных термодинамических параметров минералообразования обуславливает генезис (происхождение) минералов (соединений), текстур, структур камня, морфологию и другие особенности индивидов. Следовательно, из одних и тех же исходных (сырьевых) материалов можно получить различные структурно-фазовые состояния, варьируя температурой, давлением, концентрацией компонентов и активных добавок, скоростью подвода тепла или охлаждения и другими приемами.

Ниже на типичных примерах строения иллюстрируется методология структурно-генетического анализа технического камня.

При синтезе и последующей эксплуатации большинства разновидностей технического камня происходят следующие генетические типы превращений минерального вещества (материала, изделия):

- 1) структурные изменения, обусловленные механическими напряжениями (механогенез);
- 2) высокотемпературные твердофазные превращения (пирогенез);
- 3) инфильтрация (импрегнация) и реакционное замещение (метасоматоз);
- 4) кристаллизация из расплава, перекристаллизация через высокотемпературную жидкую фазу;
- 5) кристаллизация из раствора;
- 6) кристаллизация из паров, перекристаллизация через высокотемпературную газовую фазу.

#### 4.6.1. Механогенные структуры

В процессе синтеза и применения многие искусственные минералы и материалы из них нередко подвергаются механическим напряжениям, вызывающим, как правило, упругие, хрупкие, реже пластические и комбинированные деформации в слагающих их агрегатах и индивидах. Существуют **три группы источников механических напряжений** в искусственных минералах, материалах и полученных из них изделиях:

- 1) собственно механические нагрузки (статические и динамические);
- 2) термические удары;
- 3) вторичные (структурные) напряжения.

Собственно **механические напряжения** возникают в основном при механической обработке минералов (дробление, измельчение, прессование и т. д.), а также вследствие воздействия гравитационных, распорных или иных нагрузок в конструкциях.

**Термические напряжения** возникают как при резких колебаниях температуры вследствие неоднородного сжатия (расширения) поверхностных и внутренних слоев, так и при одностороннем нагреве изделий при воздействии температурного градиента.

Главнейшие физико-химические процессы, вызывающие возникновение **вторичных (структурных) напряжений**, – это, например, процессы кристаллизации и перекристаллизации, полиморфные превращения, химические реакции, сопровождающиеся **объемными изменениями**.

По масштабному фактору и генезису в минеральных изделиях выделяют три группы напряжений.

**Напряжения первого рода (макронапряжения)** локализуются в пределах всего изделия (материала) и обуславливаются внешними силами окружающей среды. При этом принято сжимающие напряжения считать отрицательными, растягивающие – положительными.

**Напряжения второго рода** возникают в пределах минерального агрегата (поликристаллического зерна) при механической обработке, температурных колебаниях или фазово-структурных превращениях как за счет внешних, так и собственных внутриагрегатных сил.

**Напряжения третьего рода (микронапряжения)** проявляются непосредственно внутри минеральных индивидов (кристаллов, стеклофазы, их участков, блоков). Эти напряжения выражаются в статическом искажении кристаллической решетки минералов и обусловлены чаще всего воздействием внутриминеральных сил различного происхождения.

Во многих случаях напряжения, превышающие предел прочности минерала (изделия), реализуются хрупким разрушением с образованием трещин.

Помимо трещинообразования и разрушения механические напряжения в техническом камне вызывают специфические «механогенные» текстурно-структурные изменения:

- перераспределение конденсированных фаз и пор,
- скольжение,
- двойникование,
- блокивание,
- искажение решетки и другие явления.

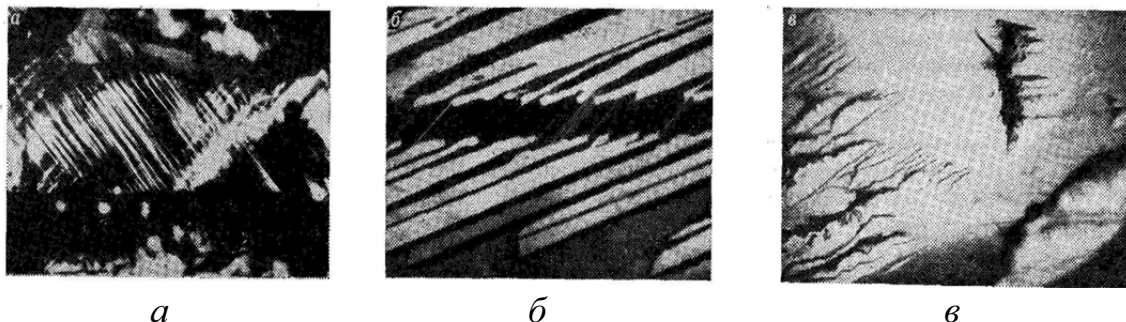


Рис. 4.9. Механогенные структуры деформированных кристаллов периклаза: а – образование линий скольжения, б – механическое двойникование, в – блокивание, увел. –  $80\times$

Специфической особенностью минеральных индивидов, находящихся в напряженном состоянии, является **аномальная интерференционная окраска**, выявляемая в поляризованном свете при скрещенных николях микроскопа.

Внутренние напряжения в **изотропных** индивидах (соединения кубической сингонии и аморфные вещества типа стекла) вызывают **поляризацию** света и эффект **двупреломления**, а в оптически анизотропных средах изменяют форму оптического эллипсоида.

К наиболее типичным элементам механогенных структур в техническом камне относятся микро- и макротрещины различного происхождения. В связи с низкими значениями ударной вязкости и относительно малой пластичностью даже при высоких температурах разрушение многих минеральных продуктов (огнеупоры, высокотемпературная керамика, стеклокристаллические и другие материалы) связано с образованием и развитием термических и (или) механических трещин, в том числе усталостных.

Морфологические типы трещиноватых структур могут быть весьма разнообразны, но чаще всего характер трещин определяется природой материала. В кристаллах, имеющих совершенную спайность (рис. 4.9, а), ориентировка трещин совпадает с плоскостями спайности, т. е. параллельна плоским сеткам кристаллической структуры с наибольшей ретикулярной плотностью.

Термические и механические напряжения нередко вызывают образование прямолинейных спайных микротрещин даже в кристаллах с несовершенной спайностью, например в шпинели  $MgAl_2O_4$  по  $\{111\}$  (рис. 4.9, б).

Типичными механогенными текстурами и структурами являются:

- кластическая (обломочная),
- порфиροкластическая,
- трещиноватая,
- скольжения,
- двойникования,
- блокирования,
- деформационная,
- разбухания и др.

Ближайшие аналоги механогенных технических структур – структуры и текстуры, возникающие в природе при эндогенных и экзогенных процессах. К их числу относятся превращения природного минерального вещества при физическом выветривании, динамическом, термальном и контактовом метаморфизме, диагенезе и метасоматозе, а также образование трещин при затвердевании интрузивных и эффузивных пород.

#### **4.6.2. Пирогенные структуры и текстуры**

Высокотемпературные твердофазные превращения (пирогенез) имеют исключительно важное значение для технологии керамических, огнеупорных и других оксидных и силикатных материалов (изделий) массового производства. Пирогенные процессы минерало- и структурообразования условно подразделяются на:

- физические (полигонизация, первичная, собирательная и вторичная рекристаллизация, коалесценция пор, усадка и др.);
- физико-химические (спекание и перекристаллизация с участием жидкой и газовой фаз, полиморфные превращения, образование и распад твердых растворов, термическое старение, формирование перекристаллизационной зональности в градиентных средах и др.);
- химические (твердофазные химические реакции, различные топохимические твердофазные процессы: дегидратация, декарбонизация и др.).

Рассмотрим кратко некоторые характерные структуры технического камня, формирование которых определяется в основном пирогенными процессами.

Образование керамической структуры (керамического черепка) сопровождается, как правило, уменьшением линейных размеров и объема исходного материала, получившего название усадки. При больших зна-



чениях усадки усадочные макротрещины на поверхности изделия образуют сетку и видны визуально.

На первых стадиях высокотемпературного обжига термически активного сырья (карбонаты, гидроксиды, гидросиликаты и другие минералы) наблюдается образование **псевдоморфоз** с сохранением реликтов формы и некоторых элементов структуры исходной породы, например границ зерен и трещин спайности.

Усадочные явления при формировании керамических структур выражаются в образовании двух- и трехмерных пустот типа трещин-пор и различной формы пор. С увеличением температуры твердофазного спекания объемная доля пористости существенно снижается, а размер кристаллов увеличивается.

При этом вытянутые усадочные трещины-поры преобразуются в поры неправильной и округлой формы. Аналогичную тенденцию к высокотемпературной изометризации при высокотемпературном спекании имеют вышеописанные унаследованные механогенные трещины.

В тонкой керамике, получаемой из дисперсных исходных порошков, на конечных стадиях твердофазного спекания интенсивно протекают диффузионные процессы собирательной рекристаллизации и коалесценции пор. В равновесных условиях диффузионные поры принимают ограниченную форму типа «отрицательных кристаллов».

При субсолидусных температурах в связи с переходом материала в термопластичное состояние в результате вязкого течения происходит сфероидация пор.

Формирование микроструктуры керамики в условиях спекания с участием жидкой фазы, хорошо смачивающей кристаллическое вещество, определяется процессами собирательной перекристаллизации тугоплавкой фазы. Отмечается двоякое поведение формы кристаллических индивидов, зависящее от природы тугоплавкой фазы и состава расплава. Например, кристаллиты оксидов с кристаллической структурой типа NaCl при наличии равновесного силикатного расплава приобретают округлую форму с локальными взаимными срастаниями «прямыми связями», а зерна хромшпинелида становятся идиоморфными в виде правильных или скелетных октаэдров.

При продолжительном воздействии высоких температур, превышающих температуру начала собирательной рекристаллизации (перекристаллизации), формируются крупнокристаллические неравномернозернистые структуры термического старения материала. Образование таких структур резко снижает показатели прочностных и термомеханических свойств керамических материалов.

Характер текстуры и структуры материалов, формирующихся в пирогенных условиях, зависят от **симметрии среды**. В равновесных изотермических и изобарических условиях возникают однородные (равномерно-кристаллические и равномерно-пористые) текстуры и структуры. При отсутствии жидкой фазы происходит образование **полиэдрических** структур (рис. 4.10), характеризующихся совокупностью примерно одинаковых по форме и размеру многогранников (полиэдров), имеющих в сечении полигональную форму. В равновесных условиях средняя величина двугранных углов на стыке соседних индивидов в полигонах приближается к  $120^\circ$ . Такую же форму в этом случае имеют диффузионные поры («отрицательные кристаллы»).



*Рис. 4.10. Полиэдрическая структура*

При наличии жидкой фазы кристаллические индивиды приобретают форму, определяющуюся их перекристаллизационной способностью. Морфология кристаллов в этом случае определяется составом кристаллофазы и варьирует от идиоморфной (полностью ограненной) до аллотриоморфной (т. е. неправильной формы). Следовательно, в данном случае форма кристалла может служить дополнительным диагностическим признаком минерала (соединения).

В условиях воздействия **градиентного теплового (термического) или барического (вызванного давлением) полей** или их сочетаний характер текстуры и структуры любого материала определяется пространственной симметрией поля в соответствии с правилом симметрии среды П. Кюри. В результате продолжительной термообработки в условиях температурного градиента формируются **параллельно-ориентированные** текстуры (структуры), подобные друзам перекристаллизации в природе. Названия таким структурам дают на основании сходства с соответствующими предметами: **столбчатая, шестоватая, параллельно-шестоватая, гребенчатая и т. д.**

Особенно характерны столбчатые текстуры для перекристаллизационной зональности, формирующейся в огнеупорных и керамических изделиях в процессе службы в футеровках различных тепловых агрегатов.

Субмикроструктура пирогенных минеральных индивидов имеет ряд типоморфных (специфических) особенностей, отличающих их от индивидов другого генезиса:

- 1) минимальная плотность дислокаций, оптических аномалий и других дефектов, связанных с внутренними напряжениями;
- 2) наличие субмикропор, захваченных в процессе роста движущимися границами;
- 3) образование характерных структур распада твердых растворов (рис. 4.10);
- 4) девитрификация стекла;
- 5) образование коалесцентных диффузионных пор в кристаллах;
- 6) характер поверхности индивидов и др.

Наиболее близкий аналог пирогенеза в природе – это контактовый термальный метаморфизм (пирометаморфизм), однако, как правило, метаморфические процессы происходят при более высоких значениях  $P$  и  $T$  параметров и с участием различных флюидов.

#### **4.6.3. Структуры кристаллизации из расплава**

Синтез минерального вещества из расплава и раствора – расплава (метод флюса) является традиционным в технологии многих разновидностей технического камня: плавленых абразивных, огнеупорных вяжущих и других материалов, продуктов стекольного производства (стекло, стекловолокно, ситаллы и др.), каменного литья, шлаков, пористых искусственных заполнителей и ряда других полиминеральных материалов, а также технически ценных монокристаллов (рубин, шпинель и др.).

Широкий ассортимент технического камня, получаемого при различных термодинамических параметрах из природного и искусственного сырья силикатного, алюминатного и другого состава, обуславливает многообразие текстур и структур плавленых материалов. В зависимости от вещественного состава и технологических факторов реальное строение продукта изменяется от кристаллического до аморфного.

Морфология минеральных индивидов, образующихся при затвердевании расплавов, определяется в основном **вязкостью и скоростью их охлаждения**.

Чем ниже величины вязкости и скорости охлаждения, тем более совершенна кристаллическая текстура и структура получаемых плавленых продуктов.

Наиболее вязкие силикатные расплавы (ультракислые, высококремнеземистые и др.) при обычных условиях вообще не кристаллизуются.

Силикатные расплавы среднего состава при быстром охлаждении (закалка) затвердевают в виде стекла, содержащего редкие мельчайшие кристаллиты, сферолиты, реже дендриты минералов с высокой кристаллизационной способностью.

При медленном охлаждении или отжиге, как правило, удается достигнуть практически полной раскристаллизации продуктов затвердевания с образованием дендритовых, скелетных и, в меньшей степени, идиоморфных (относительно совершенной кристаллической формы) кристаллов. Зародышами кристаллизации обычно являются твердые частицы, вокруг которых формируются сферолитовые выделения, которые при скрещенных николях образуют характерный черный крест и дают отрицательное удлинение слагающих их волокон (индивидов).

Следовательно, сферолиты – это микроскопические минеральные агрегаты кристаллитов, возникающих из расплавов при неблагоприятных условиях.

Дендриты обычно представляют собой минеральные агрегаты (реже индивиды) разветвленной формы, состоящие из изогнутых индивидов (субиндивидов), образующих единый двух- или трехмерный сросток. Характерной особенностью дендрита является древовидная форма, иногда состоящая из скоплений скелетных индивидов.

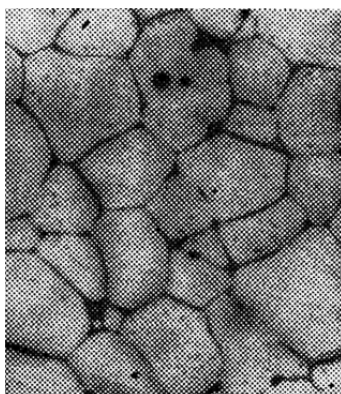
Скелетными кристаллами считаются несовершенные пустотелые монокристаллические индивиды, внешне напоминающие контуры или отдельные элементы остова (каркаса) кристалла правильной формы. В отличие от дендритов, скелеты имеют более совершенную форму, которая при определенных условиях переходит в правильный многогранник.

**Мономинеральные поликристаллические плавленые материалы** имеют полиэдрическую или гранобластовую структуру (рис. 4.11). Последняя отличается от полиэдрической тем, что границы зерен (кристаллов) имеют неравновесную криволинейную форму, а двухгранные углы при вершинах отличаются от  $120^\circ$ .

От аналогичной структуры спеченных материалов строение плавленных продуктов характеризуется отсутствием межзерновых и внутрикристаллических пор, полным плавлением и перекристаллизацией включений, в том числе и наиболее тугоплавких, более высокой плотностью дислокаций, микротвердостью, прочностью, размерами блоков и другими особенностями.

Микроструктуры плавленных **полиминеральных** продуктов определяются не только фазовыми соотношениями в соответствующих системах, но и условиями охлаждения расплавов. Если система имеет

обычный эвтектический характер, то при неравновесной (быстрой) кристаллизации эвтектика часто не возникает и более легкоплавкое конгруэнтно плавящееся соединение не образуется.



*Рис. 4.11. Гранобластовая структура*

Д.С. Белянкин и Н.А. Торопов впервые установили отклонение эвтектической кристаллизации поликомпонентных расплавов от теоретической схемы. Вместо многостадийной схемы в реальных поликомпонентных силикатных расплавах часто имеет место **неравновесная одноприемная** кристаллизация. Позднее Г.А. Рашиным открыто свойство многокомпонентных силикатных и алюмосиликатных расплавов образовывать при различных условиях охлаждения всевозможные неравновесные сочетания фаз, названное автором **вариативностью** минералообразования, или **гетероморфизмом**.

Следовательно, в практике петрографического изучения плавленых силикатных материалов необходимо учитывать, что аналогичные по составу расплавы могут иметь после охлаждения различный минеральный (фазовый) состав.



*Рис. 4.12. Порфировая структура алюмосиликатного огнеупора*

Расплавы, закристаллизованные по неравновесной схеме одноприемной кристаллизации, имеют неравномерно зернистую, так называемую порфировую структуру. Порфировые вкрапленники в этом случае

представлены первой кристаллизующейся фазой, кристаллы которой часто в процессе охлаждения подвергаются частичному растворению (резорбции) в остаточном расплаве с формированием характерных коррозионных контуров (рис. 4.12).

В отличие от пирогенных образований кристаллы, полученные из расплава, часто имеют характерное неоднородное, чаще всего зональное строение, связанное с закономерным распределением примесей и включений. Особенностью субмикроструктуры кристаллов, полученных из расплава, является высокая плотность дислокаций, наличие механических двойников, линий скольжения и блоков мозаики. Мозаичное строение кристаллов отчетливо видно после травления границ субиндивидов.

Микроструктуры данного генетического типа проявляют морфологическое сходство с текстурами и структурами магматических и других пород.

#### **4.6.4. Структуры кристаллизации из растворов**

Для синтеза материалов и монокристаллов в технике, как правило, в качестве растворителя применяют воду или водные растворы определенного состава, реже другие жидкости. Как было показано выше, традиционное применение воды в технологии многих искусственных материалов и изделий связано не только с общедоступностью, но и с особыми физико-химическими свойствами этой жидкости. В зависимости от термодинамических параметров осуществления технологических процессов и агрегатного состояния воды условно можно выделить три модификации процессов:

- криогенные (ниже точки кристаллизации воды),
- гидротермальные (при повышенных температурах и давлениях)
- и обычные (при нормальном давлении и температурах ниже точки кипения).

**Криогенные** процессы нашли применение в технологии специальной керамики, получаемой из химически соосажденных солей соответствующих металлов. Операция охлаждения продуктов химического соосаждения способствует улучшению качества специальной керамики, например ферритной.

**Гидротермальные** процессы используют для выращивания нерастворимых в обычных условиях монокристаллов и для интенсификации гидратационного упрочнения строительных и других материалов. Широкое применение эти процессы имеют в гидрометаллургии для извлечения металлов из руд, промышленных отходов и получения автоклавных металлических порошков.

**Обычные** процессы массовой кристаллизации или перекристаллизации из растворов являются традиционной технологической операцией в различных отраслях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой и др.

**Морфология минеральных индивидов и текстурно-структурные особенности** продуктов кристаллизации из растворов зависят от многих факторов:

- растворимости и структуры вещества;
- температуры и давления;
- скорости изменения интенсивных термодинамических параметров;
- наличия твердых затравок, растворимых примесей и т. д.

В зависимости от сочетания указанных факторов дисперсность продуктов кристаллизации варьирует от субмикронных коллоидальных частиц (размер менее 0,1 мкм) до крупных монокристаллов массой в несколько килограммов, а форма индивида соответственно меняется от неправильной до весьма совершенной у монокристаллов.

Как и при других способах синтеза минерального вещества, промежуточными по степени совершенства формами роста могут быть нитевидные кристаллы, сферолиты, дендриты и скелеты. Поликристаллические легкорастворимые вещества часто имеют полиэдрическую и зернистую структуру с различной степенью идиоморфности слагающих их индивидов.

Наряду с кристаллическими веществами при спонтанной кристаллизации в технике часто возникают аморфные и гелевидные структуры. Иногда гели используют преднамеренно в качестве жидких сред для регулируемого синтеза совершенных монокристаллов и нитевидных кристаллов растворимых соединений.

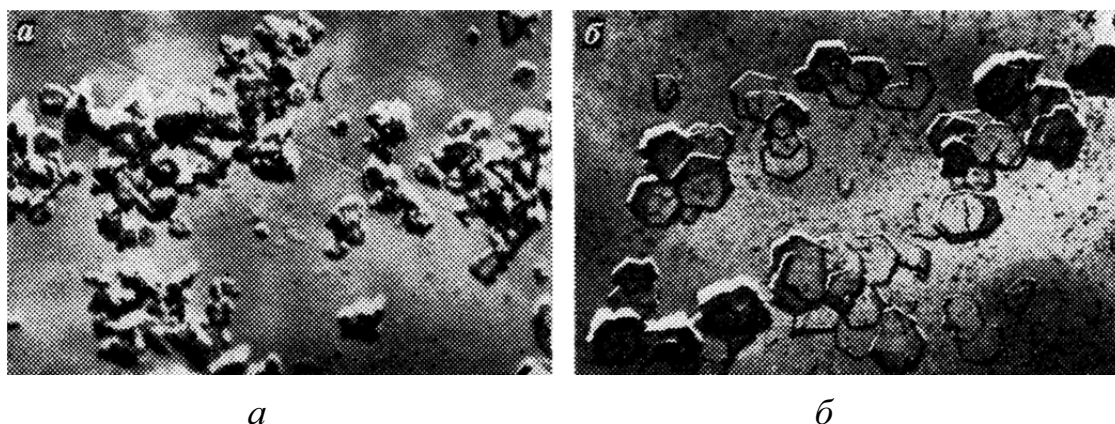
Низкотемпературные условия минералообразования в технике (за исключением выращивания специальных монокристаллов в гидротермальных и обычных условиях) чаще всего вызывают формирование дисперсных структур с индивидами размером менее 0,1 мкм.

Условно по величине индивидов можно выделить

- коллоидные (менее 0,1 мкм),
- дисперсно-кристаллические (0,1–10 мкм)
- и мелкозернистые (10–100 мкм) микроструктуры (рис. 4.13).

Широкое распространение дисперсных структур в гидратированных полиминеральных продуктах (строительные бетоны, промышленные отложения из растворов, накипи, шламы и др.) обусловлено относительно низкими значениями **скорости роста из растворов** кристаллов большинства веществ.

**Общими закономерностями** минерало- и структурообразования при синтезе полиминеральных неорганических веществ из растворов являются следующие.



*Рис. 4.13. Коллоидная (а) и дисперсно-кристаллическая (б) микроструктуры брусита, увел. 6700<sup>x</sup>*

1. Преобладающее образование водосодержащих соединений и минералов с конституционной (гидроксильные группы) и кристаллизационной водой. Возможно одновременное присутствие обеих форм связанной воды, а также химически не связанной цеолитной воды. Содержание воды в составе соединений обусловлено процессами гидратации и гидролиза исходных веществ. Наличие цеолитной воды предопределяется особым типом кристаллической решетки цеолитов.

2. Усложнение химического состава продуктов кристаллизации за счет участия в минералообразовании (помимо воды) углекислоты (карбонизация), различных оснований, кислот, солей и других водорастворимых соединений (сульфатизация, выщелачивание, хлорирование, химическая очистка и другие технологические процессы и операции).

3. Широкое распространение скрытокристаллических структур (продукты твердения вяжущих, суспензии, шликеры, химические осадки и др.).

4. Формирование преимущественно колломорфных, порошковых, натечных, слоистых, пористых, кавернозных и реже массивных текстур.

5. Образование аморфных водосодержащих минералов гелевидной структуры (опал, аллофан, керолит и др.), а также низкосимметричных соединений, относящихся к низшей и средним категориям сингоний. Однако из этого правила имеются исключения (например, некоторые гидроалюминаты и гидроферриты кальция относятся к кубической сингонии).

6. Резкое увеличение числа минеральных видов и количества водосодержащих соединений в сравнении с безводными (аналогами), разлага-



ющихся при нагревании с образованием более простых по составу и высокосимметричных по структуре фаз. Примером могут быть четыре алюмината кальция ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые при гидратации образуют более 15 гидроалюминатов и других водосодержащих твердых фаз.

7. Существенное повышение (на несколько порядков) удельной поверхности гидратных новообразований в сравнении с исходными материалами.

8. Способность ряда дисперсных неорганических веществ (в том числе с малой растворимостью в воде в обычных и гидротермальных условиях) при взаимодействии с водой или другими жидкими средами к твердению за счет гидратации, гидролиза, растворения, перекристаллизации, химических реакций, поликонденсации, полимеризации и других физико-химических процессов с образованием прочного материала.

К числу таких веществ относятся гидравлические вяжущие материалы (портландцемент, известь, глиноземистый, магнезиальный цементы) и смеси дисперсных гидравлически инертных материалов с растворами фосфатных, сульфатных, хроматных и других химических связующих.

Одним из многочисленных примеров кристаллизации из растворов является **высаливание**, т. е. образование и кристаллизация легко растворимых солей при увлажнении и последующей сушке керамических и строительных материалов. Установлена пространственная и генетическая связь высаливания с так называемыми **выцветами** – поверхностными парофазными отложениями конденсатов летучих соединений. К таким мобильным в высокотемпературных условиях соединениям относятся преимущественно щелочные сульфаты, хроматы, карбонаты и другие соли.

Эксплуатация искусственных строительных материалов в химически агрессивных средах сопровождается **растворением** минералов бетона (цемента), отложением **новообразований** в порах (инфильтрация с переотложением, близкая по структурному проявлению к инфильтрационному метасоматозу в природе) и **объемным замещением** материала по диффузионному механизму.

Процессы гидратации в монолитных материалах вызывают деструкцию, т. е. изменение или полное разрушение первичной структуры, обусловленное внутренними напряжениями вследствие положительных объемных изменений при взаимодействии с водой.

Физико-химические процессы и структурные превращения, протекающие в техническом камне при последующей эксплуатации или нахождении в условиях, отличающихся от исходных технологических параметров ( $P$ ,  $T$ ,  $C$ ), вызывают формирование новых или вторичных структур.

#### 4.6.5. Парофазные структуры

В этом разделе приведена характеристика наиболее типичных высокотемпературных текстур и структур, возникающих при непосредственном участии физических, физико-химических и химических парофазных процессов.

Как известно из физической химии высокотемпературных процессов, при повышении температуры давление паров соединений и минералов возрастает в экспоненциальной зависимости и в точке кипения становится равным атмосферному. Это обуславливает интенсивное испарение неорганических веществ, осуществляемое обычно путем термической диссоциации или сублимации (возгонки). В ряде случаев оба механизма действуют одновременно.

В менее нагретых зонах печей или других термических агрегатов пары конденсируются с образованием характерных нитевидных, скелетных, реже изометричных кристаллов.

Чаще всего образование и рост нитевидных кристаллов осуществляется по ранее рассмотренному механизму газо-транспортных химических реакций. По генетической классификации Д.П. Григорьева, закономерные игольчатые образования нитевидных кристаллов на твердой поверхности можно отнести к типичным друзам нарастания.

Продукты парофазного синтеза в зависимости от физико-химических условий кристаллизации могут иметь разное строение. Структура минеральных индивидов и агрегатов в зависимости от скорости охлаждения и природы веществ, конденсирующихся из паровой фазы, варьирует от аморфной (тонкие пленки, ультрадисперсные порошки и покрытия) до полнокристаллической. Установлено, что по мере улучшения условий парофазной кристаллизации форма и структура минеральных индивидов совершенствуются в следующей последовательности:

аморфное вещество (стекло) в виде пленок и глобул (сферические капли) → дисперсный кристаллический порошок → нитевидный кристалл → сферолит, состоящий из нитевидных индивидов → пластинчатый индивид → скелетный кристалл → идиоморфный монокристалл.

Продукты газотранспортных окислительно-восстановительных реакций тугоплавких соединений осаждаются в температурной последовательности, определяемой величиной упругости их насыщенного пара, которая в свою очередь зависит от температуры плавления вещества.

Так, при конденсации паров тугоплавких оксидно-карбидных кремнеземсодержащих материалов первым кристаллизуется муассанит ( $\alpha$ -SiC), а в дальнейшем, по мере снижения температуры, нитевидные кристаллы карбида кремния обрастают глобулями кремнеземистого стекла – лешательерита (рис. 4.14, а).

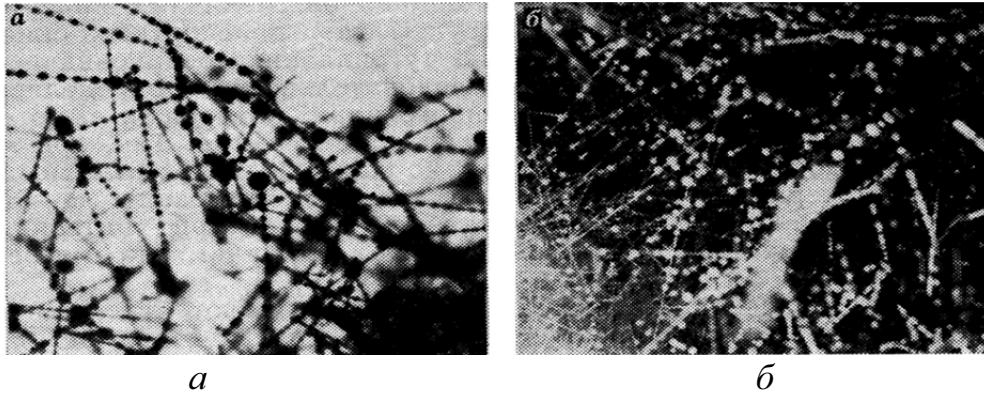


Рис. 4.14. Продукты кристаллизации из газовой фазы

Морфологически аналогичную структуру имеют агрегаты возгонов магнезиально-силикатного состава, представленные нитевидными кристаллами периклаза и сферолитами форстерита (рис. 4.14, б).

При росте в условиях значительного пересыщения пара нитевидная (круглая в сечении) морфология кристаллов периклаза переходит в скелетную с реберными и вершинными формами роста.

В некоторых случаях индивиды приобретают форму удлиненных пластин с характерными слоями роста. Периодические колебания состава газовой среды подтверждаются зональным распределением примесей и последующей кристаллизацией вторичных ветвей на поверхности участков кристалла, загрязненного примесями.

Если продукты испарения находятся в герметичном высокотемпературном пространстве, то при достаточно высоком давлении паров и длительной изотермической выдержке скелетные индивиды постепенно переходят в совершенные кристаллы правильной кристаллографической формы. Правильную октаэдрическую форму имеют кристаллы хромшпинелида и других минералов группы шпинели, синтезированные путем испарения – конденсации паров оксидов магния, хрома, алюминия и железа при температуре 1800 °С в слабовосстановительной среде.

Микроскульптура граней парофазных кристаллов варьирует от микроскопически гладкой до закономернорельефной. Последняя особенно характерна для граней куба кристаллов периклаза, выросших в кавернах плавящихся блоков, а также карбида кремния, цинкита и других соединений с высокой упругостью пара. Обычно рельеф отражает диффузионно-спиральный механизм роста парофазных кристаллов. При этом на определенных гранях, ориентированных перпендикулярно к оси винтовой дислокации, четко видны спирали роста.

Спонтанная парофазная кристаллизация в технике приводит к образованию тонкокристаллических или аморфных агрегатов, обычно имеющих характерную концентрически-зональную (микрослоистую)

текстуру. Помимо отложений на поверхности футеровок металлургических печей подобные текстурно-структурные особенности имеют парофазные высокотемпературные пленки и покрытия, наносимые на металлы, сплавы и керамику при газопламенном и плазменном напылении. Степень закристаллизованности парофазных покрытий зависит от природы вещества и температурно-временных условий нанесения.

С парофазными процессами связаны также спекание и собирательная перекристаллизация многих материалов (изделий), содержащих минералы (соединения) с относительно высокой упругостью пара, например карбида кремния, цинкита, оксида хрома и ряда других веществ.

При термическом старении полифазной керамики в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации происходит избирательное (селективное) испарение компонентов, имеющих более высокое давление пара, и обогащение соединениями с меньшей упругостью пара. Так, например, многолетняя высокотемпературная эксплуатация периклазо-хромитовых огнеупоров в условиях одностороннего нагрева приводит к полному испарению хромшпинелида и частичному периклаза с формированием ориентированно-пористых текстур.

Учитывая, что управляемый парофазный синтез в технике осуществляют как при нормальном, так и высоком давлении паров, можно полагать, что ближайшим аналогом подобных природных процессов является минералообразование, протекающее при пневматолитовых и вулканических (фумаролы и эксгаляции) процессах.

## 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

### 5.1. Определение минерального и химического состава искусственного камня петрографическим методом

#### 5.1.1. Количественно-минералогические расчеты в шлифах

Для того, чтобы определить пористость изделия, выявить процентное соотношение минералов в шлифе или узнать примерный химический состав исследуемого минерала, производят количественные подсчеты либо с помощью окулярной линейки (линейный метод), либо окулярной сетки (подсчет по площадям). Эти методы основаны на том, что площади (S) или линейные разрезы (L) зерен минералов пропорциональны их суммарным объемам. Следовательно, чтобы вычислить объемные проценты каждого присутствующего в шлифе минерала (например, кварца, пироксена, полевого шпата и магнетита), нужно определить суммарную площадь, приходящуюся на долю каждого минерала.

**Линейный подсчет** – заключается в том, что с помощью окулярной линейки подсчитывают суммарное количество делений, приходящихся на долю каждого минерала. Поры и канадский бальзам при подсчете не учитываются. Полученные суммарные данные для каждого минерала в пересчете на 100 % дают количественную характеристику материала в объемных процентах.

**Подсчет по площадям** основан на измерении площадей, занимаемых каждым минералом. Для этого считают число клеток, приходящихся на каждый минерал. Поры и канадский бальзам из подсчета также исключают. Неполные клетки подсчитывают приблизительно (0,5, 0,3, 0,2 клетки). Вся площадь сетки состоит из  $20 \times 20 = 400$  клеток. Пусть на долю одного минерала приходится 80 клеток. Составляют пропорцию:

$$\begin{aligned} 400 &- 100 \% \\ 80 &- X; \\ X &= \frac{80 \cdot 100}{400} = 20 \% . \end{aligned}$$

Получаем процентное содержание минерала в данном квадрате. Практически подсчет обычно производится в 30–50 квадратах, после чего находят средний процент содержания минерала в шлифе. Результаты подсчета в объемных процентах нужно перевести в массовые проценты. Для этого объемные проценты каждого минерала умножают на его истинную плотность. Полученные относительные массовые количества суммируют. Приняв сумму за 100% , пересчитывают их в процентную форму.

Полученные в массовых процентах количественные соотношения минералов в шлифе можно перевести в форму химического анализа и получить таким образом примерный химический анализ материала шлифа.

Для этого нужно знать химический состав минерала и количество оксидов, приходящихся на его 100-процентное содержание. Например, согласно подсчету, в шлифе содержится 21 мас.% диопсида. На 100 % диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  приходится 25,9 % CaO, 18,5% MgO и 55,6 %  $\text{SiO}_2$ . Составляют пропорции:

$$\begin{aligned} 25,9 \text{ CaO} &- 100 \% \text{ CaMgSi}_2\text{O}_6 \\ X &- 21 \%. \end{aligned}$$

Находят процентное содержание оксидов, приходящихся на 21 мас.% минерала. Проведя подобные расчеты для всех минералов и суммировав содержание оксидов, получим примерный химический состав материала.

### **5.1.2. Определение линейных размеров**

Для определения размеров зерен, включений, пор и т. д. пользуются окулярной линейкой, которая называется окуляр-микрометром. В наборе микроскопа всегда имеется окуляр, в котором вставлена линейка с 100 делениями. Так как при исследовании шлифов пользуются сменными объективами, то нужно знать цену деления этой линейки для каждого объектива.

Для определения цены деления окулярной линейки применяют объект-микрометр. Линейка объект-микрометра длиной в 1 мм также разделена на 100 делений и вставлена в металлическую оправу.

Вставив окуляр-микрометр в тубус микроскопа и отрегулировав его на резкость, помещают вместо шлифа на столик микроскопа объект-микрометр таким образом, чтобы пучок света, идущий от зеркала, находился в центре стеклянного окошка объект-микрометра. Затем нужно сфокусировать до появления в поле зрения второй линейки (объект-микрометра). Для определения цены деления окулярной линейки располагают линейку объект-микрометра параллельно первой, при этом края линеек должны совпадать.

Подсчитывают, сколько делений окулярной линейки совпадает с 1 мм линейки объект-микрометра и составляют пропорцию, например: на 1 мм – 58 делений окуляра, на  $x$  мм – 1 деление окуляра,

$$x = \frac{1}{58} = 0,017 \text{ мм} = 17 \text{ мкм}$$

Зная цену деления окулярной линейки, производят замеры зерен минералов, пор и включений.

Таблица 5.1

*Результаты количественно-минералогических исследований минералов*

Минералы	Число клеток	Относит количество минерала	Количество минер. в объемных, %	Ист. плотность г/см <sup>3</sup>	Количество минер. в мас. %
----------	--------------	-----------------------------	---------------------------------	----------------------------------	----------------------------

## 5.2. Петрографические исследования текстуры и структуры огнеупорных материалов

Огнеупорами называют неметаллические материалы и изделия, отличающиеся повышенной огнеупорностью. Огнеупорность – это свойство материала противостоять воздействию высоких температур (без расплавления, испарения, растрескивания, пластической деформации или иного интенсивного разрушения структуры). Показателем огнеупорности является температура, при которой испытуемый образец стандартной геометрической формы размягчается и деформируется. Для мономинеральных огнеупоров огнеупорность практически совпадает с температурой плавления. Большинство полиминеральных огнеупоров имеет огнеупорность, как правило, ниже температуры плавления. Огнеупоры различаются по химическому и минералогическому составу, огнеупорности, пористости, способу формования, термической обработке, размерам.

Огнеупорные изделия, подвергающиеся постоянному воздействию расплавленных шлаков, стекла и других материалов, должны быть стойкими к действию таких реагентов. Резкие смены температур приводят к созданию значительных тепловых напряжений в огнеупорных изделиях и образованию трещин, разрывов и сколов. Технические свойства огнеупоров, определяющие возможность их применения при строительстве и эксплуатации промышленных печей зависят не только от химико-минералогического состава огнеупоров, но и от особенностей строения, микроструктуры.

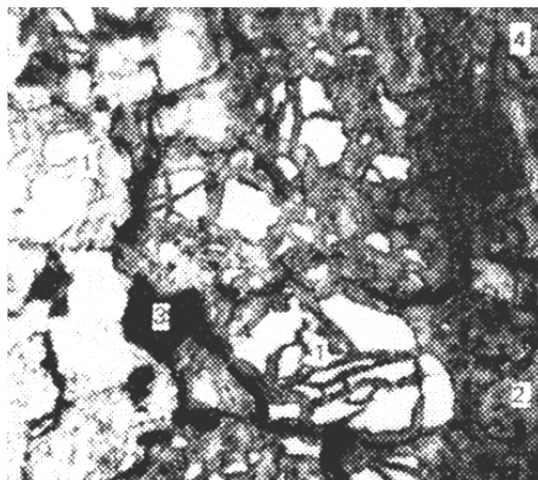
### 5.2.1. Характеристика некоторых огнеупорных материалов

#### Динасовые огнеупоры.

Динасом называется огнеупорный материал с содержанием SiO<sub>2</sub> не менее 95 мас. %. Огнеупорной основой динасовых изделий служит кремнезем в форме тридимита и кристобалита. Огнеупорность динасовых изделий зависит от химического состава. С повышением содержания SiO<sub>2</sub> огнеупорность повышается.

Минеральный состав обожженных динасовых огнеупоров представлен в основном чешуйчатым и метастабильным (бесструктурным) кристобалитом, тридимитом и остаточным кварцем. Микроструктура

динаса характеризуется тесным взаимным срастанием призматических кристаллов и копьевидных двойников тридимита в дисперсной составляющей изделий и сохранением реликтов крупных зерен кварца, окруженных кристобалитовыми оболочками, в зернистой части (рис. 5.1).



*Рис. 5.1 Микроструктура динасового огнеупорного изделия до службы: 1 – остаточный кварц и кристобалит, 2 – тридимит, 3 – поры, 4 – стеклофаза. Свет отраженный. Увел 110<sup>x</sup>*

В процессе эксплуатации в высокотемпературных промышленных печах в динасовых изделиях формируется зональность, как правило, перекристаллизационного типа. Зоны различаются минеральным составом и текстурно-структурными особенностями.

#### **Алюмосиликатные огнеупоры**

Выделяют следующие группы алюмосиликатных огнеупоров:

- полукислые  $\text{SiO}_2 < 85 \%, \text{Al}_2\text{O}_3 < 28 \%$ ;
- шамотные  $28 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45 \%$ ;
- муллитокремнеземистые  $45 \% < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 62 \%$ ;
- муллитовые  $62 \% < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 72 \%$ ;
- муллитокорундовые  $72 \% < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 90 \%$ .

**Полукислые** огнеупоры по фазовому составу состоят из остаточного кварца и кристобалита (в сумме  $> 50 \%$  массовой доли), тонкокристаллического муллита и алюмосиликатного стекла. Содержание муллита не превышает 25–30 % (по объему). Изготавливают чаще всего из полукислых глин, содержащих повышенное количество кремнезема (кварца).

**Шамотные** огнеупоры получают из огнеупорных пластичных глин или каолинов. При термическом перерождении (в условиях нормального давления) каолинит в конечном итоге (через ряд промежуточных продуктов) превращается в смесь муллита и кристобалита.

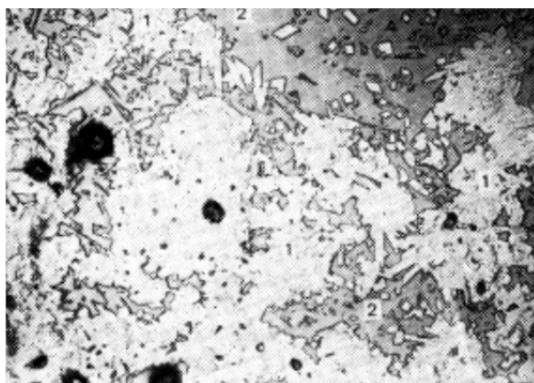


Шамотные обжиговые огнеупорные изделия содержат 35–50 % муллита и 50–60% (по объему) алюмосиликатного стекла. Изделия имеют скрытокристаллическую структуру (размер кристаллитов муллита не превышает 2–5 мкм).

**Муллитокремнеземистые, муллитовые и муллитокорундовые огнеупоры, содержащие 45–90 % (массовой доли)  $Al_2O_3$** , получили название **высокоглиноземистых**. В отличие от шамотных, спеченные высокоглиноземистые материалы и изделия содержат две генетические разновидности: муллит первичный (продукт термического перерождения каолинита, кианита или силлиманита) и вторичный (продукт твердофазного взаимодействия корунда с кремнеземом).

**Муллитокремнеземистые** изделия отличаются от собственно шамотных более высоким содержанием муллита (55–70 %), меньшим количеством стеклофазы (20–40 % по объему) и свободного кремнезема (остаточный кварц и кристобалит). Для увеличения количества муллита, являющегося преобладающим минералом и носителем огнеупорных и других ценных свойств, при производстве муллитокремнеземистых изделий кроме каолинита используют также природное высокоглиноземистое сырье (гидраргиллитовую глину, кианит, силлиманит, андалузит, бокситы, диаспор) и технический глинозем.

**Муллитовые** огнеупоры, получаемые из каолинита и глинозема, состоят из муллита (~90 %) и алюмосиликатного стекла (~10 % массовой доли). В связи с высокой температурой обжига (1600–1650 °С) муллитовые изделия под микроскопом имеют явнокристаллическую структуру (рис. 5.2).



*Рис. 5.2 Микроструктура муллитового огнеупора до службы. Свет отраженный. Увел 290<sup>x</sup>*

**Муллитокорундовые огнеупоры** имеют минимальное количество стекла (до 3–5 % по объему). Под микроскопом виден остаточный корунд (до 15 %). Минеральной основой является нестехиометрический муллит, содержащий в твердом растворе  $Al_2O_3$ .

## Основные огнеупоры

В отличие от кислых (кремнеземистых и некоторых групп алюмосиликатных) материалов, в составе которых преобладает кремнезем, основные огнеупоры состоят преимущественно из двухвалентных тугоплавких оксидов: MgO, CaO, BaO, BeO и др. Соотношение RO/SiO<sub>2</sub> в основных огнеупорах обычно значительно превышает единицу.

К основным огнеупорам массового производства относятся:

- магнезиальные,
- магнезиально-известковые,
- магнезиально-шпинелидные
- магнезиально-силикатные.

**Магнезиальные огнеупоры** получают путем обжига или плавления природных магнезитов, бруситов, жженой магнезии и химически чистого оксида магния.

Минеральной основой всех магнезиальных изделий и материалов является периклаз. Помимо него в составе этих огнеупоров, полученных из природного сырья, известно более 20 примесных соединений. Минеральный состав последних определяется фазовыми соотношениями в 6-компонентной системе MgO – CaO – FeO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>.

К наиболее распространенным примесным соединениям в периклазовых огнеупорах относятся форстерит, монтичеллит, силикаты кальция, мервинит, магнезиоферрит, свободную известь. Микроструктура магнезиальных огнеупоров приведена на рис. 5.3.

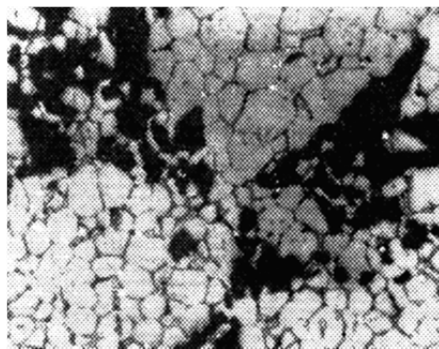


Рис. 5.3. Периклазовое изделие (кирпич). Свет отраженный. Увел. 45<sup>x</sup>

Периклазовые на шпинельной связке изделия содержат до 8,5 % (массовой доли) магнезиально-глиноземистой шпинели.

**Магнезиально-шпинелидные** огнеупоры получают из смесей периклаза, природного хромита (Mg,Fe)O·(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и синтетических шпинелей (шпинелидов) спеканием или плавлением. Главные разновидности магнезиально-шпинелидных огнеупоров:

- периклазохромитовые,
- хромитопериклазовые,

- хромитовые,
- периклазошпинелидные,
- шпинельные.

В периклазе образуются твердые растворы полуторных оксидов, распадающиеся при медленном охлаждении с выделением вторичных шпинелидов сложного состава.

Состав вторичных шпинелидов в магнезиально-шпинелидных изделиях определяется дисперсностью хромитовой составляющей шихты. В периклазохромитовых и хромитопериклазовых огнеупорах с крупнозернистым хромитом, где диффузионно-обменные реакции между периклазом и хромшпинелидом затруднены, вторичный шпинелид по составу приближается к магнезиоферриту. В периклазошпинелидных изделиях, содержащих тонкомолотый хромшпинелид, образуется вторичный шпинелид сложного состава  $(Mg, Fe^{2+})O \cdot (Cr, Fe^{3+}, Al)_2O_3$ . При медленном охлаждении FeO переходит в оксид  $Fe_2O_3$ . Таким образом, особенностью минерального состава магнезиально-шпинелидных огнеупоров является наличие двух генетических разновидностей шпинелидов: первичного (измененного природного) и вторичного.

**Магнезиально-силикатные огнеупоры** представлены

- периклазо-форстеритовыми,
- форстеритовыми и
- форстеритохромитовыми материалами и изделиями.

Минеральная основа этих огнеупоров – форстерит  $2MgO \cdot SiO_2$  и периклаз. Магнезиально-силикатные огнеупоры получают преимущественно из природного сырья: дунитов, оливинитов, серпентинитов, талькомагнезитов, кремнеземистых магнезитов и асбестовых отходов с добавкой спеченного периклаза, хромитовой руды и др. Промышленное производство форстеритовых и форстеритохромитовых огнеупоров базируется на использовании серпентинизированных дунитов, состоящих из серпентина, оливина, брусита и магнетита.

Огнеупорные соединения изделий этого типа представлены форстеритом, хромшпинелидом и периклазом, более легкоплавкие минералы слагаются феррошпинелидом типа магнезиоферрита, клиноэнстатитом (или стеклом аналогичного состава) и монтичеллитом (привносится с добавкой спеченного периклазового порошка). Микроструктура неравнозернистая, характеризуется тесным срастанием форстерита с периклазом и наличием кольцевых пор вокруг крупнозернистого хромшпинелида (рис. 5.4).

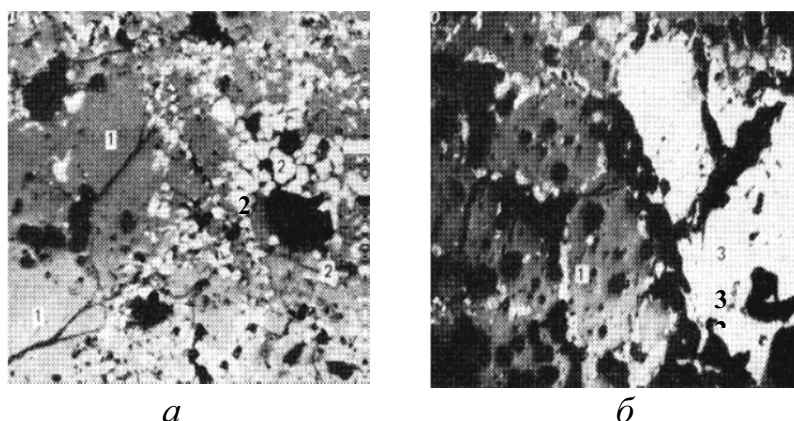


Рис. 5.4 Микроструктура форстеритового (а) и форстеритохромитового (б) огнеупоров. 1 – форстерит, 2 – периклаз, 3 – шпинелид, темное – поры. Свет отраженный. Увел. 50<sup>x</sup>

### Цирконистые огнеупоры

Названные огнеупоры представлены группами бадделеитовых, бадделеитокорундовых (бакоровых) и цирконовых огнеупорных материалов, изделий и керамики.

**Бадделеитовые** огнеупоры получают из природного сырья (бадделеитовый концентрат) и технических продуктов (диоксид и другие соединения циркония). В сырьевую смесь обычно вводят добавки CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> и др., образующие в ZrO<sub>2</sub> устойчивые кубические твердые растворы. Для производства термостойких и высокопрочных огнеупорно-керамических материалов наряду с кубическим твердым раствором вводят до 15 % нестабилизированной (моноклинной) ZrO<sub>2</sub>.

Минеральный состав оксидных циркониевых материалов представлен кубическим твердым раствором ZrO<sub>2</sub> (аналог минерала тажеранита) и моноклинным ZrO<sub>2</sub> (аналог минерала бадделеита). Второстепенные фазы представлены стеклом (до 5 %), цирконатом кальция CaZrO<sub>3</sub> и остатками неусвоенного стабилизатора (добавки).

**Бадделеитокорундовые** (сокращенно – бакоровые) огнеупоры имеют фазовый состав, описываемый тройной системой ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Минеральный состав их представлен (мас. %): корундом (40–50), бадделеитом (10–40) и алюмосиликатным стеклом (13–20).

Бакоровые огнеупоры получают путем плавления смесей технического глинозема, циркона и бадделеита в электродуговых печах. Расплав заливают в огнеупорные формы, а после его затвердевания остаточные напряжения снимают дополнительной термообработкой.

Плавнелитые бакоровые огнеупоры применяют для кладки ответственных элементов стекловаренных, металлургических печей, в которых имеются агрессивные расплавы.

**Цирконовые огнеупоры** состоят в основном (более 75 %) из минерала циркона  $ZrSiO_4$ . Другие фазы представлены сростком стекла и диоксида циркония, образовавшихся за счет добавок в шихте или примесей в исходном сырье, а также в результате частичной термической диссоциации циркона при высокотемпературном обжиге изделий. Данную группу огнеупоров получают путем использования в качестве исходного сырья цирконового концентрата. Цирконовые изделия обладают повышенной химической и термической стойкостью. Применяются для изготовления ответственных изделий для установок непрерывной разливки стали, тиглей индукционных печей для плавки металлов и сплавов.

### **5.2.2. Вторичное структурообразование в огнеупорных материалах**

На примере огнеупоров хорошо изучены текстурно-структурные особенности и механизм формирования зон различного происхождения. Чаще всего высокотемпературные материалы при эксплуатации в тепловых устройствах и агрегатах подвергаются одностороннему воздействию температур и реагентов различной агрессивности. В связи с этим генезис зональности определяется в первую очередь величиной градиентов температуры и химического потенциала (активности) реагентов среды.

Практика эксплуатации огнеупоров в различных условиях показывает, что в процессе службы эти материалы сохраняют твердое состояние, однако наиболее нагретые слои могут переходить в **пиропластичное** или даже в жидкое состояние. Из термодинамики неравновесных процессов следует, что кинетика и механизм зонообразования будут определяться природой высокотемпературных гетерогенных процессов миграции как собственных твердых, жидких и газообразных веществ, так и реагентов, поступающих из внешней среды и находящихся в различном агрегатном состоянии. Следовательно, зонообразование может осуществляться вследствие внутреннего и внешнего массообмена.

Наиболее высокие скорости миграции в традиционные пористые материалы имеют газообразные вещества и смачивающие расплавы с низкой вязкостью. Относительно медленными процессами массопереноса являются объемная диффузия, диффузионная ползучесть (крип) и диффузия в расплавах с высокой вязкостью.

Теоретический прогноз показывает, что формирование зональности любого происхождения должно приводить к изменению химического состава зон. В реальных случаях степень изменения химического состава определяется интенсивностью внутреннего перераспределения вещества за счет термокапиллярных и термодиффузионных процессов и внешнего массообмена материала с окружающей средой. Продукты

взаимодействия огнеупора с реагентами печей могут подвергаться избирательному оплавлению или испарению, что должно создавать условия для избирательного выноса вещества (пироселекция) и реакционно-го замещения исходного минерального вещества (метасоматоз).

Генетическая классификация зональности базируется на строгом учете механизма ее формирования одновременно с двух позиций: термодинамики необратимых процессов (на макроуровне) и термодинамики Гиббса (в микромасштабе).

Идеализированный вариант классификации высокотемпературной зональности в огнеупорно-керамических материалах характеризует четыре наиболее простых генетических типа. На практике наряду с **перекристаллизационной, метасоматической, инфильтрационной и окислительно-восстановительной** зональностью возникают их двойные или более сложные сочетания, существенно осложняющие текстурно-структурные и другие особенности материала.

Такие типы зонообразования принято называть полигенными (т. е. имеющими несколько происхождений).

**Перекристаллизационная** зональность характеризуется термокапиллярным перемещением легкоплавких примесных расплавов в менее нагретые слои, превращением наиболее нагретой рабочей зоны в друзу перекристаллизации, автолизией («самоочистка» по А.Е. Ферсману) высокотемпературных слоев с наибольшим термическим старением керамического материала. Наиболее близким аналогом перекристаллизационной зональности в природе являются преобразования структуры и текстуры минерального вещества в условиях контактового термального метаморфизма.

В идеальном случае (при отсутствии твердых растворов, примесных и других включений) в однофазных материалах в термоградиентных условиях может формироваться **рекристаллизационная** зональность, т. е. в рабочей зоне происходит ориентированный твердофазный собирательный рост кристаллов по тепловому потоку (по правилу симметрии среды Кюри–Вульф).

Другим простым генетическим типом является **инфильтрационная** зональность, обусловленная пропиткой (инфильтрацией) относительно химически инертными расплавами, например некоторыми сплавами и шлаками. Инфильтрационная зональность характеризуется заполнением порицаемых пор-капилляров инородным расплавом. При воздействии внешнего гидростатического давления глубина инфильтрации расплава увеличивается.

Если в порах и кристаллах происходит отложение твердого химически инертного вещества (например, продуктов конденсации из газовой фазы), то образуется **импрегнационная** зональность, структурно

идентичная инфильтрационной, но отличающаяся от последней механизмом образования. Генезис такой зональности может быть установлен путем анализа фазовых соотношений и особенностей строения измененных зон.

Следующий тип – **метасоматическая** зональность, как правило, оно возникает при химическом взаимодействии твердого или частично расплавленного огнеупорного материала с **агрессивными** расплавами или газообразными веществами. Формирование этой зональности чаще всего сопровождается химическими реакциями и приводит к постепенному замещению первичных соединений (минералов) вторичными новообразованиями.

В отличие от природных метасоматических процессов, метасоматоз в технике обычно протекает с положительными или отрицательными объемными изменениями – «разбуханием» или усадкой соответствующих зон. Чаще всего метасоматоз в огнеупорах осуществляется по сложному инфильтрационно-диффузионному механизму. При этом миграция вещества происходит путем переноса по открытым порам и пустотам, из которых компоненты диффундируют в твердые фазы замещаемого материала.

Четвертым простым типом является **окислительно-восстановительная** зональность, образующаяся при эксплуатации огнеупоров в газопеременных средах или в газовых средах, которые имеют окислительно-восстановительный потенциал, отличающийся от первоначального при изготовлении огнеупора. Формирование окислительно-восстановительной зональности может быть также связано с термическим окислением или восстановлением при охлаждении (нагревании) огнеупорных изделий, содержащих соединения переходных металлов, например железа.

Характерные особенности окислительно-восстановительной зональности: резкая смена валентности соединения, имеющего минимальную свободную энергию образования, изменение окраски зон, специфика фазовых соотношений в зонах и отсутствие перекристаллизации новообразований. Формирование окислительно-восстановительной зональности часто сопровождается объемными изменениями, вызывающими образование трещин на границах зон (структурное растрескивание).

Более сложные типы зональности в огнеупорах представлены сочетаниями вышеописанных простых генетических типов. Среди них наибольшее распространение имеют перекристаллизационно-метасоматическая, биметасоматическая и инфильтрационно-перекристаллизационная.

Таким образом, вторичное высокотемпературное структурообразование сопровождается коренными фазовыми и структурными преобразованиями искусственного минерального вещества. С определенными

ограничениями можно допустить, что зонообразование в технике в некоторой степени аналогично соответствующим неравновесным процессам в природе, но, естественно, не может в достаточной степени моделировать последние в связи с существенными различиями РТС-условий.

### 5.2.3. Наблюдение текстуры и структуры огнеупорных материалов под микроскопом

**Цель работы:** установить фазовый состав материала, особенности микроструктуры – размеры и распределение фаз, характер пор и трещин.

#### Объекты исследования – аншлифы огнеупоров:

- динасовый огнеупор (до и после службы);
- шамотный огнеупор;
- периклазо-шпинелидный огнеупор;
- хром-магнезитовый огнеупор;
- магнезитовый огнеупор;
- форстеритовый огнеупор;
- высокоглиноземистый огнеупор;
- бадделеито-корундовый.

#### Ход работы

1. Изучить текстуру образца в отраженном свете, используя увеличение 5–50<sup>x</sup>. Описать текстуру образца, указав морфологию, размеры и распределение минеральных агрегатов и текстурообразующих пор. По результатам наблюдений оформить таблицу 5.2.

2. Пользуясь увеличением 50–350<sup>x</sup>, в отраженном свете изучить микроструктуру огнеупорных материалов. Установить фазовый состав, строение и характер распределения минеральных индивидов, наличие пор, трещин. Результаты представить в виде таблицы 5.3.

3. Сделать зарисовки.

Таблица 5.2

*Микротекстура образцов*

Образец	Увеличение	Минеральные агрегаты			Текстурообразующие поры	
		Форма	Размер	Цвет	Форма	Размер

Таблица 5.3

*Микроструктура образцов*

Образец	Увеличение	Минеральные индивиды			Структурообразующие поры	
		Форма	Размер	Цвет	Форма	Размер



**Вывод:** дать развернутую характеристику строения образцов огнеупорных материалов путем последовательного описания текстуры и микроструктуры.

### **Контрольные вопросы**

1. Что называют текстурой материала?
2. Дайте определение минерального индивида, минерального агрегата.
3. Какую информацию несут особенности текстурно-структурного строения материала?
4. Какие виды огнеупоров вы знаете?
5. Назовите причины вторичного структурообразования в огнеупорных материалах.
6. Генетические типы зональностей в огнеупорах.

### **5.3. Изучение природы кристаллических включений в стеклах**

**Цель работы:** провести наблюдение кристаллических включений в стекле, освоить методику диагностики кристаллических включений.

**Объекты исследования:** образцы стекла, содержащие различные кристаллические включения.

Качество стекломассы характеризуется ее химической и физической однородностью, наличием однородных включений, называемых пороками.

В зависимости от назначения изделий в них допускаются разные пороки и их количество. Самые строгие требования предъявляются к оптическому, листовому стеклу, полированному и оконному. В стеклянных банках, бутылках, армированном и орнаментном стекле допускается больше пороков при условии, если они не понижают механическую и термическую стойкость изделий.

Пороки стекломассы делят на три группы:

- газовые включения (пузыри и мошка);
- стекловидные включения (свилы и шлиры);
- твердые включения (камни и кристаллы).

Свилы – «нити», «волокна» чужеродного стекла, отличающиеся химическим составом, вязкостью, плотностью, светопреломлением.

Шлиры – округлые стекловидные включения, обычно окрашенные соединениями железа, образующиеся в результате попадания капли с верхнего строения печи (свода, стен, заклинков).

Расстекловывание – потеря материалом его стеклообразного состояния и переход в кристаллическое состояние. Камни кристаллизации могут появляться в стекле в результате:

- длительного пребывания стекломассы при температурах, благоприятных для образования и роста кристаллов;
- неправильного химического состава стекла;
- наличия в стекле химически неоднородных участков, газовых пузырьков, грязи и пыли.

В зависимости от состава стекол в них могут кристаллизоваться различные соединения. Из стекол, богатых оксидом кремния, выделяются кристаллы тридимита, кристобалита (рис. 5.5).

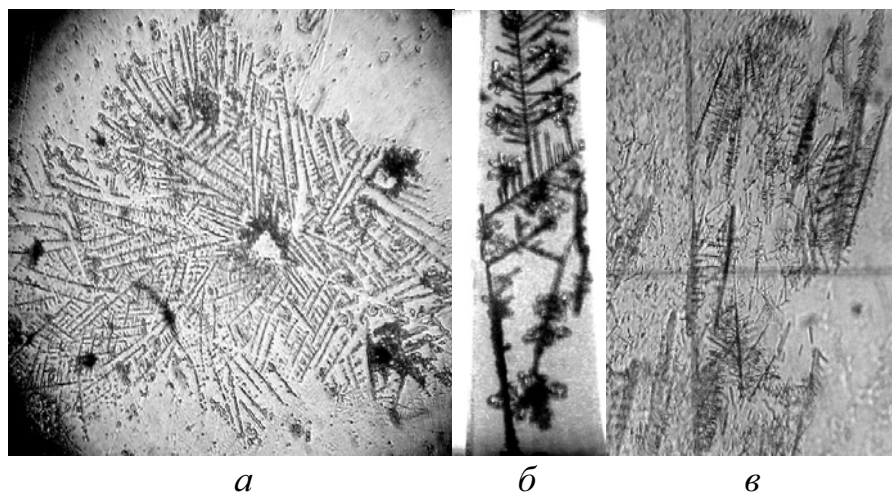


Рис. 5.5. Кристаллизация стекла в форме тридимита (а, б) и кристобалита (б, в). Увеличение  $63^x$

В стеклах, содержащих большое количество СаО, образуются кристаллы силикатов кальция,  $\alpha$ -  $\beta$ -волластонит.  $\alpha$ -волластонит (псевдо-волластонит) образуется при температуре выше  $1180^\circ\text{C}$ , кристаллы имеют форму пластин (в виде черепицы); кристаллы  $\beta$ -волластонита имеют форму палочек с заостренными концами (рис. 5.6, б).

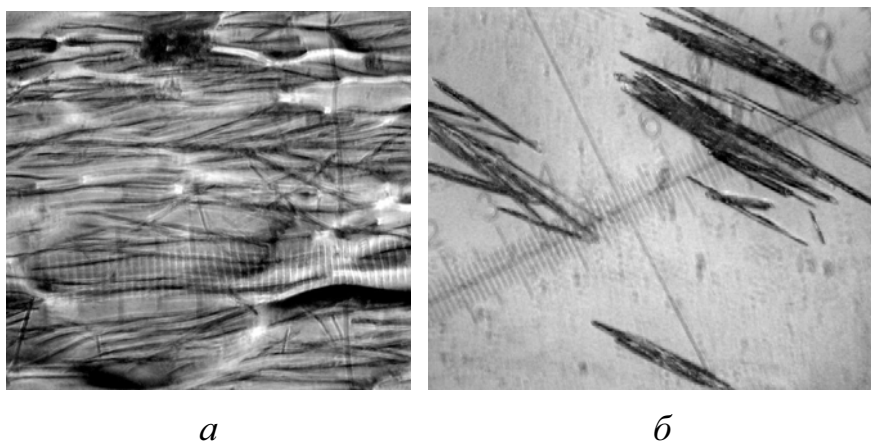


Рис. 5.6. Кристаллы девитрита (а) и  $\beta$ -волластонита (б) в стекле. Увеличение  $63^x$

В обычных промышленных стеклах (листовом, тарном) чаще всего кристаллизуется девитрит  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$  в виде тонких спутанных иголочек (рис. 5.6, а).

Для листового стекла, вырабатываемого по способу вертикального вытягивания, характерны поверхностные кристаллы девитрита. Иногда при участии стекломассы наблюдается обратимый переход волластонит  $\leftrightarrow$  девитрит.

### Ход работы

1. Поместить образец стекла на предметный столик. В проходящем свете, при одном никеле, пользуясь увеличением  $60\text{--}100\times$ , исследовать кристаллические включения в стекле.
2. Определить размеры кристаллов, провести наблюдение интерференционной окраски кристаллов при скрещенных николях. Зарисовать примеры кристаллов.
3. Идентифицировать кристаллические включения, руководствуясь рисунками 5.5, 5.6.
4. Результаты наблюдений оформить в виде таблицы 5.4.

Таблица 5.4

#### *Описание кристаллических включений в стекле и их идентификация*

Номер образца	Форма кристаллических включений	Размеры кристаллических включений	Интерференционная окраска	Вид кристаллического включения

**Вывод:** по характерным диагностическим признакам определить вид кристаллических включений в стеклах.

### Контрольные вопросы

1. От каких факторов зависит качество стекломассы?
2. Перечислите виды пороков в стеклах.
3. Что означает термин «расстекловывание»?
4. Причины кристаллизации в стеклах.
5. Какие кристаллические включения встречаются в стеклах, от чего это зависит?
6. Какие меры предпринимают, чтобы предотвратить кристаллизацию в стеклах?

## 5.4. Петрографический анализ портландцементного клинкера

Петрографические методы применяются не только в исследовательской практике, но и являются оперативными методами контроля технологического производства и качества продукции. Данные петрографического анализа позволяют судить о ходе технологического процесса и немедленно принимать меры к устранению его нарушений.

Под качеством клинкера обычно понимают его состав, микроструктуру и гидратационную активность, обеспечивающие выпуск цемента с требуемыми свойствами. Для оценки качества клинкера используются различные методы, среди которых метод оптической микроскопии является наиболее оперативным, позволяющим за 20–30 мин определить потенциальные возможности клинкера.

С помощью петрографического анализа определяют следующие характеристики клинкера и цемента:

- количество алита, белита и промежуточного вещества;
- характер кристаллизации минералов в клинкере и равномерность их распределения;
- размеры кристаллов отдельных минералов;
- количество свободной извести и свободного оксида магния;
- количество трехкальциевого алюмината;
- наличие различных примесей и добавок в цементе.

Петрографический контроль на цементном производстве осуществляется тремя способами:

- исследованием порошкообразных материалов клинкера и цемента в иммерсионных жидкостях;
- исследованием гранул клинкера и цементного камня в проходящем свете в прозрачных шлифах;
- исследованием гранул клинкера в отраженном свете в полированных шлифах.

### **5.4.1. Исследование порошкообразных материалов клинкера и цемента в иммерсионных жидкостях**

Петрографический анализ сырьевых материалов для получения клинкера в основном сводится к анализу остатков на ситах и нерастворимых остатков карбонатной породы. Его производят иммерсионным методом в порошках, определяя показатели светопреломления минералов, составляющих исследуемый порошок. После этого на основании показателей светопреломления находят состав данного минерала.

Определение свободного оксида кальция имеет большое значение для контроля производства цементного клинкера, силикатного кирпича, известково-кремнеземистых вяжущих и для научных исследований.

Содержание свободного оксида кальция не должно превышать в обычном портландцементном клинкере 1–2 %, в противном случае будет иметь место непостоянство объема или неравномерность изменения объема цемента, вызываемая изменением объема оксида кальция при гидратации. Избыточное содержание оксида кальция снижает прочность цемента.

Наличие большого количества свободного оксида кальция в клинкере обусловлено неполным связыванием извести сырьевой смеси. В этом случае наблюдается уменьшение количества алита и наряду с  $\text{CaO}_{\text{св}}$  содержится много белита, причем кристаллизация клинкерных минералов неотчетливая. На основании результатов анализа корректируются параметры обжига в цементной печи.

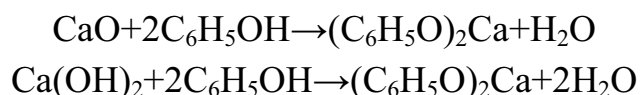
Если при большом количестве свободной извести содержание алита остается прежним, то причину следует искать в непостоянстве состава сырьевой смеси, вызываемом ее неправильной корректировкой. Усиленный обжиг в этом случае может привести лишь к пережогу топлива или разрушению футеровки, поэтому для корректировки режима обжига помимо контроля за содержанием  $\text{CaO}_{\text{св}}$  необходимо определять минералогический состав клинкера.

*Определение содержания свободного оксида кальция и гидроксида кальция в клинкере и продуктах его твердения методом Уайта*

Свободный оксид кальция вступает в реакцию с реактивом Уайта, образуя феноляты кальция, которые кристаллизуются из раствора в форме иголок или волокнистых образований – гнезд (рис. 5.7). С течением времени иголки сильно увеличиваются в размерах, а волокнистые гнезда распадаются на отдельные волокна или тонкие иглы, что затрудняет определение.

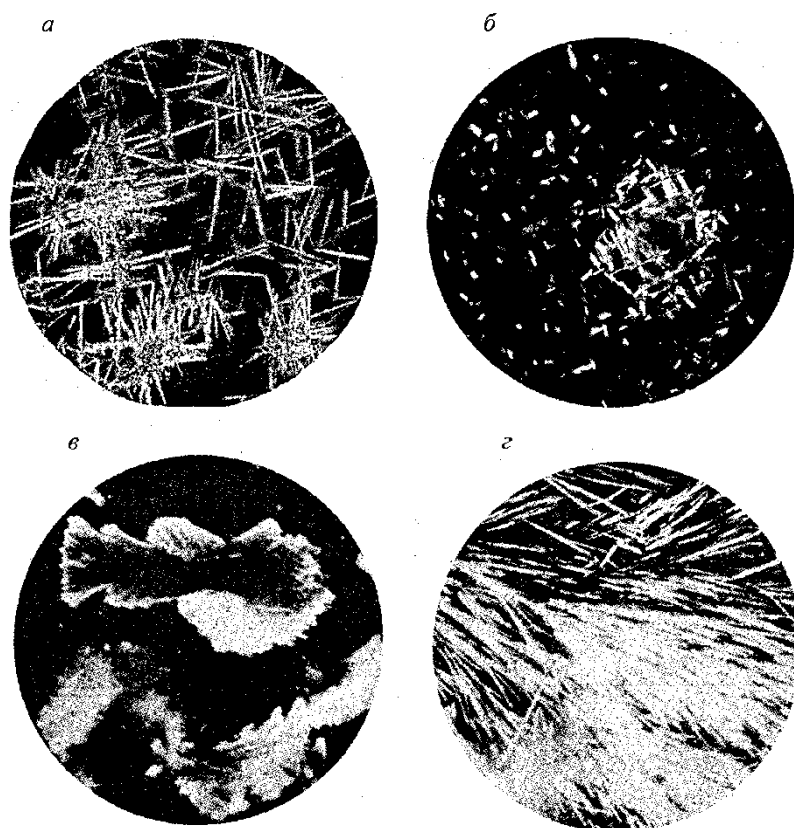
Заполнение всего поля препарата игольчатыми кристаллами фенолятов кальция указывает на большое количество свободной извести в исследуемом клинкере. Редко встречающиеся иглы и гнезда фенолятов свидетельствуют о ее небольшом количестве.

Иммерсионный препарат исследуемого материала готовят с использованием в качестве иммерсионной жидкости раствора фенола в нитробензоле (1:1) с добавкой 2–3 капель дистиллированной воды (жидкость Уайта). При наличии свободного  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  происходят реакции:



Через 5–10 мин образуются кристаллы фенолята кальция, имеющие игольчатую форму и хорошо различимые под микроскопом при вклю-

ченном анализаторе благодаря сильной интерференционной окраске. При наличии свободного СаО фенолят кальция образует перистые или сферолитовые скопления, а если имеется Са(ОН)<sub>2</sub> – отдельные крупные кристаллы. Для количественного определения СаО или Са(ОН)<sub>2</sub> подсчитывают количество центров образования (С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>О)<sub>2</sub>Са на определенной площади и сравнивают с результатами, полученными на эталонных образцах с известным количеством определяемого вещества. Чувствительность метода очень высока и позволяет определить СаО при наличии его около 0,1%.



*Рис. 5.7 Феноляты кальция:*

*а, б – отдельные кристаллы фенолятов кальция; в – феноляты перистого вида, г – волокнистые образования фенолятов кальция; проходящий свет, с анализатором, увеличение 200х*

### **Методика определения содержания свободного оксида кальция и гидроксида кальция методом Уайта**

1. Отобрать пробу в количестве 50 г, состоящую из гранул клинкера разного диаметра.

2. Измельчить пробу в чугунной ступке. Методом квартования отобрать от нее небольшое количество порошка 0,5–1 г, который тонко измельчить в агатовой ступке до размера крупных частиц не более 0,040–0,045 мм.

3. На предметное стекло поместить небольшое количество (на кончике шпателя) свежемельченного порошка клинкера или цемента, накрыть покровным стеклом, смочить реактивом Уайта.

4. Препарат поместить на предметный столик микроскопа. Наблюдения проводить в проходящем свете, при скрещенных николях, при увеличении порядка 300–400х (объективы 20х, 30х, 40х, 60х).

5. Зафиксировать время появления кристаллов фенолята кальция. Подсчитать количество кристаллов в поле зрения микроскопа, отметить форму кристаллов, сделать зарисовки.

**Вывод:** по количеству и форме наблюдаемых кристаллов сделать вывод о содержании в исследуемых образцах свободных СаО или Са(ОН)<sub>2</sub>.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем суть метода Уайта?
2. Какие реакции происходят при наличии в исследуемом материале свободного СаО или Са(ОН)<sub>2</sub>?
3. Какие отличительные особенности имеют кристаллы фенолята кальция?
4. Чем отличаются кристаллы фенолята кальция при наличии в исследуемом материале СаО или Са(ОН)<sub>2</sub>?
5. Как определяют количественное содержание СаО и Са(ОН)<sub>2</sub> в исследуемых образцах?
6. Как влияет избыточное содержание оксида кальция на прочность цемента?
7. В производстве каких материалов используют определение свободного оксида кальция?

### *Определение минералогического состава клинкера иммерсионным методом*

Основными минералами портландцементного клинкера являются алит, белит, трехкальциевый алюминат и алюмоферриты кальция.

*Алит* в клинкерах представляют собой трехкальциевый силикат, содержащий до 3–4 % примесных оксидов, главным образом MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с предельной растворимостью 2,2 и 1 % соответственно, а также оксиды Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.

В портландцементном клинкере в зависимости от вида сырья и условий обжига алит наблюдается в виде кристаллов различного габитуса, чаще всего в виде бесцветных или слабоокрашенных шестиугольных или прямоугольных таблитчатых или призматических кристаллов, имеющих зональное строение (рис. 5.8), а также изометрических зерен, включающих реликты белита. Алит может образовывать кристаллы

триклинной, моноклинной и ромбоэдрической (тригональной) модификации. Наиболее часто в заводских клинкерах преобладает алит моноклинной модификации, в присутствии фторидов может образовываться его ромбоэдрическая (тригональная) форма.

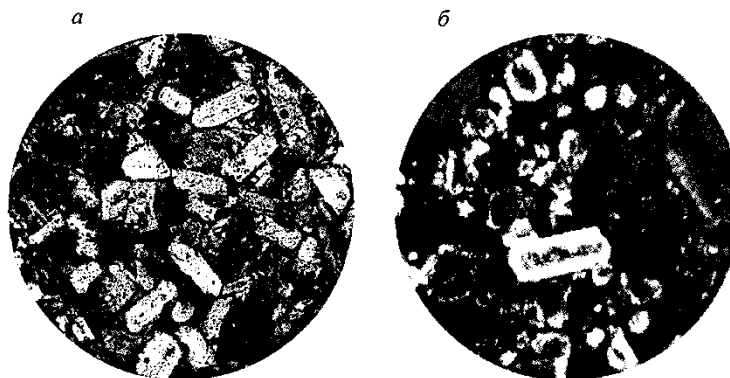


Рис. 5.8. Кристаллы алита, проходящий свет, увеличение –  $\times 440$ :  
*а* – бесцветные призматические кристаллы; *б* – зональное строение кристаллов алита

Кристаллы алита моноклинной модификации являются двуосными отрицательными с углом  $(-)\ 2V = 20\text{--}60^\circ$ , показатели светопреломления  $N_g = 1,7220 - 1,7238$ ,  $N_p = 1,7158 - 1,7197$ , чаще всего  $N_g = 1,723$ , а  $N_p = 1,717$ . В тонких шлифах в поляризованном свете моноклинная модификация легко различима по максимальному двупреломлению, которое составляет  $0,005 - 0,006$ . Кристаллы ромбоэдрической модификации одноосные отрицательные с углом  $2V = 0 - 2^\circ$ .

*Белит* в портландцементном клинкере представлен двухкальциевым силикатом, содержащим  $4 - 6\%$  примесных оксидов, главным образом  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$  и др., обладает сложным полиморфизмом; различают следующие полиморфные формы:  $\alpha\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ ,  $\alpha'\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ ,  $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$  и  $\gamma\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ .

В клинкерах белит обычно встречается в виде округлых или овальных кристаллов часто со штриховкой; в проходящем свете – с бурой окраской, в скрещенных николях – с желтой.

Наиболее общий тип белитовых зерен в промышленных клинкерах представляет собой округлые зерна со средним размером обычно  $20\text{--}24\ \mu\text{m}$  и имеет на поверхности две или больше групп параллельных штриховок и называется белитом 1 типа. Штриховки образованы пластинками, которые гасятся одновременно при наблюдении в проходящем свете при скрещенных николях внутри каждого набора таких штриховок и, следовательно, не являются двойниками.

Зерна белита 1 типа выкристаллизовываются из клинкерного расплава при температурах несколько выше  $1420\ ^\circ\text{C}$  в форме  $\alpha\text{-}C_2S$ . Пер-



вичная штриховка возникает при переходе  $\alpha \rightarrow \alpha'$  в результате охлаждения, при этом симметрия кристаллов понижается от гексагональной до орторомбической. Превращение  $\alpha \rightarrow \beta$ , происходящее при дальнейшем охлаждении, приводит к понижению симметрии до моноклинной. Это сопровождается расщеплением штриховок на две в каждой ориентации, что и является причиной появления вторичного набора штриховок.

Наблюдаются также кристаллы белита только с одним набором штриховок, поведение которых в проходящем свете при скрещенных николях показывает, что они являются двойниковыми пластинками. Такие кристаллы имеют обычно неправильную форму; они названы белитом II типа. Штриховка возникает при превращении  $\alpha'$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  в  $\beta$ -модификацию. Такие кристаллы могут образовываться либо при кристаллизации из жидкой фазы при температуре ниже температуры перехода  $\alpha \rightarrow \alpha'$ , либо при медленном охлаждении  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}$ .

Для зерен  $\alpha$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  характерна штриховка под косым углом, а зерна  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  имеют параллельную штриховку. Белит, образованный при более низких температурах, чем указанные выше, может не иметь штриховки.

Структурные полиморфные модификации  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$  и  $\beta$  невозможно сохранить при охлаждении до комнатной температуры, если их не стабилизировать примесными ионами. Во всех обычных портландцементных клинкерах белит содержит достаточное количество стабилизирующих ионов, чтобы предотвратить превращение в  $\gamma$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Синтетический  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  – двуосный положительный с высоким значением  $2V = 63^\circ$  и показателями светопреломления  $N_g = 1,730 - 1,735$ ,  $N_p = 1,707 - 1,717$ . Удельный вес –  $3,4 \text{ г/см}^3$ .

Кристаллы  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  – двуосные отрицательные с  $2V = 60^\circ$ , имеющие положительное и отрицательное удлинение, с параллельным погасанием и показателями светопреломления  $N_g = 1,654$ ,  $N_p = 1,642$ , характеризуются невысоким двойным лучепреломлением:  $N_g - N_p = 0,012$ ; удельный вес –  $2,98 \text{ г/см}^3$ .

В клинкерных белитах I типа пластинки  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  имеют средний показатель преломления  $N_{cp} = 1,720$  и двулучепреломление:  $N_g - N_p = 0,015 - 0,018$ .

*Трехкальциевый алюминат*  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  – минерал промежуточной фазы портландцементного клинкера, кубической сингонии, кристаллизуется в виде бесцветных округлых изометрических зерен или шестигульных пластинок со следами несовершенной спайности, наблюдается зональное строение кристаллов. Чистый  $\text{C}_3\text{A}$  оптически изотропен, показатель преломления  $N = 1,710$ , присутствие в его решетке железа увеличивает его до  $1,735$ ; плотность –  $3,029 \text{ г/см}^3$ .

Алюмоферриты кальция также входят в состав промежуточной фазы портландцементного клинкера и представляют собой непрерывный ряд твердых растворов, описываются общей формулой  $C_2A_xF_{1-x}$ , где  $x = 0 \div 0,7$  или  $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ . Наиболее изученные составы:  $C_6A_2F$  при  $x = 0,66$ ;  $C_4AF$  при  $x = 0,5$  и  $C_6AF_2$  при  $x = 0,33$ . Относятся к ромбической сингонии, по некоторым данным – к моноклинной. В клинкерах встречается в виде агрегатов неправильной формы и полисинтетических двойников с малым углом погасания, иногда встречаются призматические кристаллы.

Синтетический минерал  $C_4AF$  в проходящем свете красноватый, желто-бурый, бурый, содержащий  $MgO$ , окрашен в серый или черный цвет. Кристаллы двуосные, отрицательные, с высокими показателями светопреломления  $N_g = 2,04$ ,  $N_p = 1,96$ , с уменьшением отношения  $A/F$  показатели преломления увеличиваются; угол оптических осей  $2V = 75^\circ$ .

Плеохроирует в желто-коричневых тонах: по  $N_p$  – желто-коричневый (рис. 5.9, а), по  $N_g$  – коричневый (рис. 5.9, б). Плотность  $3,73 - 3,77 \text{ г/см}^3$ .

В портландцементных клинкерах алюмоферриты кальция очень часто находятся в тесном взаимном прорастании с алюминатами кальция, поэтому нет возможности их отделить друг от друга, особенно это характерно при быстром охлаждении. Когда исключается возможность полной кристаллизации клинкерного расплава, часть его застывает в стекло, давая аморфное промежуточное вещество, показатели светопреломления которого колеблются в зависимости от глиноземного модуля.

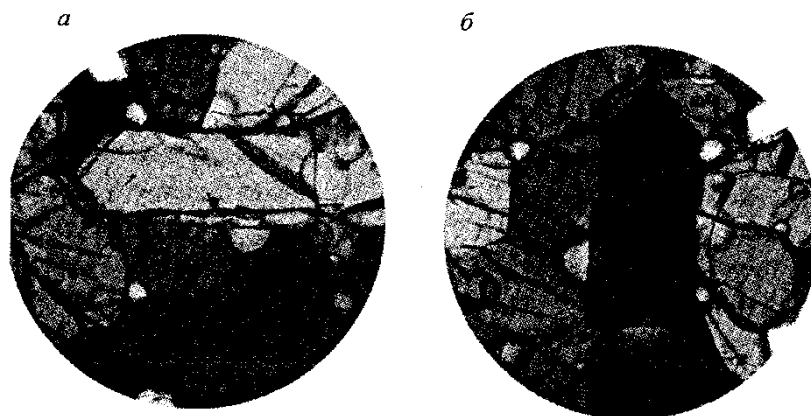


Рис. 5.9. Плеохроизм кристаллов алюмоферритов кальция

Определение минералогического состава клинкера иммерсионным методом производится из той же пробы клинкера после определения свободной извести. Исследования проводятся в иммерсионной жидкости со светопреломлением в пределах  $1.67-1.7$ , поскольку в них минералы клинкера достаточно рельефны и можно подсчитать их количество.

### *Методика определения минералогического состава клинкера*

1. Небольшое количество пробы помещается в центре предметного стекла и покрывается покровным стеклом, размером не больше  $1 \text{ см}^2$ . Затем препарат смачивается каплей иммерсионной жидкости.

2. Иммерсионным методом определяется величина светопреломления минералов, их окраска, величина двойного лучепреломления и подсчитывается их количество.

3. Количество желтых зерен белита подсчитывают при включенном анализаторе, при выключенном – содержание промежуточного вещества в виде бурой массы. Далее производится подсчет алита.

Трехкальциевый алюминат определяют методом прокрашивания специальным красителем кислотным «ярко-голубым 3». Метод основан на применении красителя, который окрашивает трехкальциевый алюминат и не окрашивает другие минералы клинкера. Обычно размеры зерен  $\text{C}_3\text{A}$  не превышают 5–15 мкм, поэтому пробу клинкера растирают тоньше, чем для иммерсионного препарата при определении минералогического состава клинкера.

### *Методика определения содержания трехкальциевого алюмината в клинкере*

1. Тонко растертый порошок клинкера помещают на часовое стекло, смачивают каплей 0,1 н. раствора  $\text{HCl}$  и перемешивают стеклянной палочкой.

2. На смоченный порошок наносят несколько капель красителя и снова тщательно перемешивают.

3. Через 2–3 мин, держа часовое стекло в наклонном положении, порошок промывают спиртом, одновременно собирая его избыток фильтровальной бумагой, до тех пор, пока спирт не будет окрашивать бумагу в интенсивно синий цвет.

4. Промытый спиртом порошок высушивается в течение 3–4 мин, затем из порошка готовят иммерсионный препарат, используя ту же жидкость, что применялась для определения минералогического состава.

5. Подсчет количества  $\text{C}_3\text{A}$  проводят под микроскопом с помощью линейного окулярного микрометра с включенным анализатором, так как необходимо проверять изотропность каждого окрашенного зерна, поскольку в порошке могут присутствовать примеси, которые также окрашиваются в синий цвет и при включенном анализаторе имеют интерференционную окраску. Препарат передвигают вдоль окулярной линейки, на которой замеряется сумма отрезков, приходящихся на окрашенные зерна  $\text{C}_3\text{A}$  и отдельно клинкерные зерна.

6. Подсчет производится в 2-х препаратах и из них берется средняя величина.

**Вывод:** по величине светопреломления минералов, окраске и форме наблюдаемых кристаллов сделать вывод о минералогическом составе клинкера

#### 5.4.2. Исследование гранул клинкера в отраженном свете

Исследование клинкеров в отраженном свете в полированных шлифах также требует значительной затраты времени на изготовление препаратов, однако преимущество этого метода, заключающееся в четком разграничении минералов в клинкере, достигается протравливанием полированной поверхности различными реактивами (табл. 5.5) и позволяет прогнозировать качество цемента.

Таблица 5.5

*Реактивы, применяемые для травления полированных шлифов клинкеров*

№ п/п	Реактивы	Продолжительность травления	Выявляемая фаза
1	Дистиллированная вода	2–3	Свободная известь, частично алит, белит и трехкальциевый алюминат
2	1%-й спиртовый раствор $\text{HNO}_3$	2–3	Алит, белит, маложелезистое глиноземное стекло
3	10%-й водный раствор КОН	15 при 30 °С	Стекло, обогащенное оксидом железа
4	Раствор щавелевой кислоты в этиловом спирте	5–15	$\text{C}_3\text{A}$ (окрашивается в красно-бурый цвет)
5	10%-й водный раствор HF	30–60	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
6	Раствор 0,25 см <sup>3</sup> 5 н. уксусной кислоты в 100 см <sup>3</sup> этилового спирта	3–20	Универсальный реактив для выявления качества обжига клинкера; свободная известь окрашивается в цвета от зеленого до малинового, кристаллы алита становятся синими, белита – бурыми
7	0,1 н. раствор HCl	10–20	Алит, белит

На поверхность тщательно отполированного шлифа наносят пипеткой реактив, через установленное время быстро удаляют остатки реактива фильтровальной бумагой. В правильно протравленном шлифе алит имеет серо-голубую окраску; кристаллы белита – желтоватую; промежуточное вещество – светлую или серую.

В исследовательской практике из приведенных реактивов наибольшее применение получили: дистиллированная вода, 1 %-й спиртовой раствор  $\text{HNO}_3$  и спиртовой раствор уксусной кислоты, так как позволяют исследовать микроструктуру клинкера.

Вода за 1–3 с сильно протравливает свободную известь. При более длительной выдержке она действует также на алит, белит,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и маложелезистое стекло, совершенно не затрагивая браунмиллерита и железистого стекла.

После травления дистиллированной водой в течение 5 с и промывки в спирте полированный шлиф, наблюдаемый через желто-зеленый фильтр, показывает, что  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  сильно протравливается (почти черный), а стекло выглядит серым. Последующее травление (2 с) 1%-м спиртовым раствором  $\text{HNO}_3$  уничтожает черную окраску  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , но оставляет стекло серым и хорошо оконтуренным.

Последовательное травление водой (2–5 с) и 1 %-м спиртовым раствором  $\text{HNO}_3$  (2–5 с) хорошо выявляет общую структуру клинкера и, в частности, структуру промежуточного вещества.

В промежуточном веществе различают:

- 1) темные прямоугольные, часто квадратные зерна, характерные для  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 2) «темную призматическую фазу», относимую к  $8\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}$  или твердому ее раствору с  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 3) темные неправильные участки бедного железом глиноземистого стекла;
- 4) светлые участки, относящиеся к браунмиллериту (или его твердым растворам) и железистому стеклу.

В медленно охлажденном клинкере стекло может совершенно отсутствовать. Наоборот, в быстро охлажденных клинкерах можно не найти кристаллического  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  и обнаружить наряду с браунмиллеритом также и железистое стекло. Темные прямоугольные и темные призматические вещества могут быть представлены одной фазой, например, трехкальциевым алюминатом, чистым или содержащим щелочи и пр.

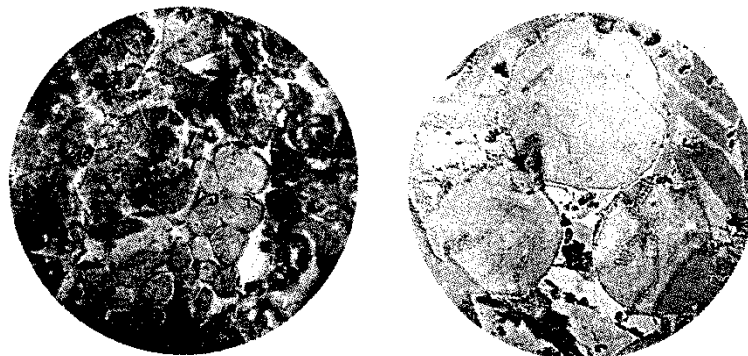
Применяя последовательно травление 1%-м раствором  $\text{HNO}_3$ , в спирте и 10 % водным раствором  $\text{KOH}$  (15 с при  $30^\circ$ ), можно определить в быстро охлажденных клинкерах присутствие железистого стекла.

Спиртовой раствор уксусной кислоты – универсальный реактив для выявления качества обжига клинкера. Свободная известь при таком травлении окрашивается в цвета от зеленого до малинового, алит становится синим, а белит – бурым.

Если в прозрачных шлифах обычно можно подсчитать лишь количество алита, белита и промежуточной фазы между ними, при этом трехкальциевый алюминат диагностируется с большим трудом, то в полированных шлифах непосредственно после травления приведенными выше реактивами можно детализировать и состав этой промежуточной массы (подсчет браунмиллерита, трехкальциевого алюмината и стекла), а также определить количество периклаза и свободной извести. Полученные при подсчете в шлифе объемные проценты фаз переводятся в весовые проценты, исходя из следующих удельных весов фаз:  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  – 3,28 г/см<sup>3</sup>;  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  – 3,13 г/см<sup>3</sup>;  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,77 г/см<sup>3</sup>; темная промежуточная фаза – 3,00 г/см<sup>3</sup>; свободная известь – 3,32 г/см<sup>3</sup>; периклаз – 3,58 г/см<sup>3</sup>.

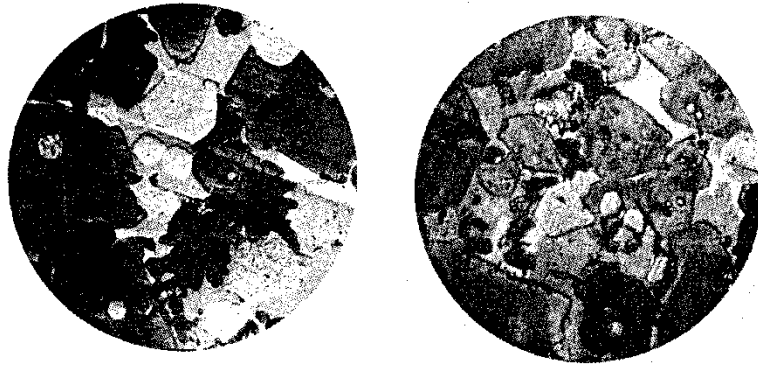
Отражательная способность минералов клинкера зависит от их показателей светопреломления; чем выше показатель, тем большей отражательной способностью обладает минерал. В клинкере самый высокий показатель светопреломления имеет промежуточное вещество, в состав которого входят алюмоферриты кальция, поэтому у него самая светлая окраска в аншлифе (белая). Часть минералов клинкера: периклаз, свободная известь, корольки металла, имеющие наиболее высокие показатели светопреломления, – хорошо распознаются в шлифе и без протравливания.

Свободный оксид кальция образует округлые, рельефные зерна, чаще группы зерен (рис. 5.10); периклаз – угловатые кристаллы или зерна (рис. 5.11); корольки металла – круглые с сильным металлическим блеском образования (рис. 5.12).

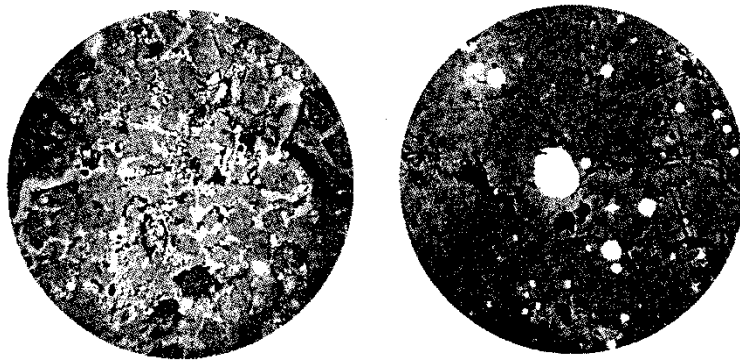


*Рис. 5.10. Зерна свободного оксида кальция в клинкере, отраженный свет, без травления, увеличение –  $\times 440$*

Исследования клинкера в отраженном свете в аншлифах, его отдельных составляющих, их формы, расположения в пространстве и относительно друг друга дают возможность судить о качества клинкера по форме кристалла. Исследования показали, что имеется чрезвычайно большое многообразие форм кристаллических разрезов основных минералов клинкера.

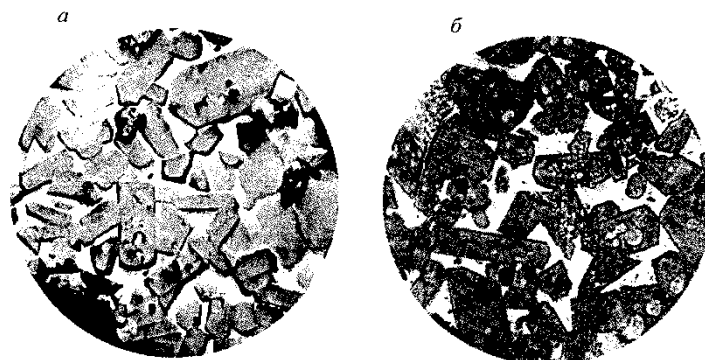


*Рис. 5.11. Зерна периклаза в клинкере, отраженный свет, без травления, увеличение –  $\times 440$*

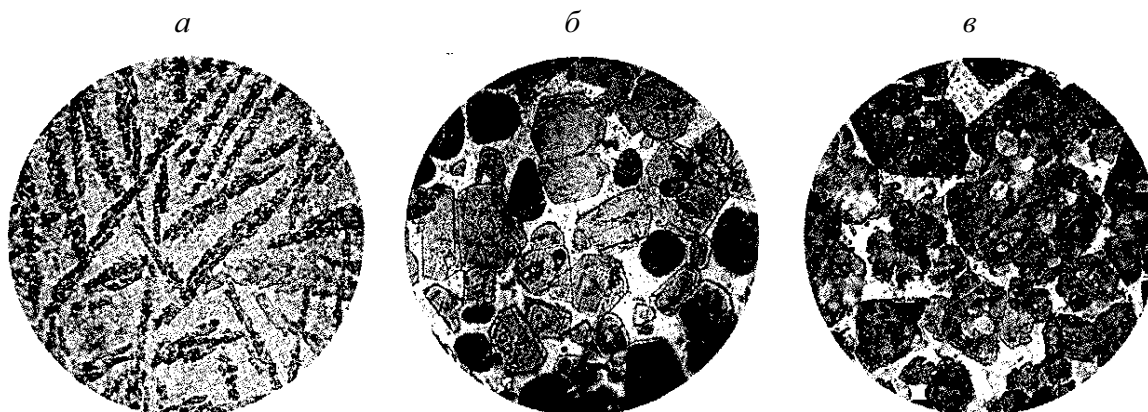


*Рис. 5.12. Корольки металла в клинкере, отраженный свет, без травления, увеличение –  $\times 440$*

Алит в полированных шлифах в отраженном свете хорошо выделяется после протравливания полированной поверхности в течение 15–20 с 0,25%-м спиртовым раствором уксусной кислоты или слабым раствором соляной кислоты в виде голубоватых, часто четких или иногда удлиненных гексагональных кристаллов, в виде дендритов, а также таблитчатых кристаллов или зерен неопределенной формы (рис. 5.13–5.14).



*Рис. 5.13. Гексагональные кристаллы алита в клинкере, отраженный свет, увеличение –  $\times 440$ : а – шлиф протравлен раствором уксусной кислоты в спирте; б – шлиф протравлен 0,1 н. раствором HCl*



*Рис. 5.14. Дендритные кристаллы алита (а), таблитчатые кристаллы алита (б) и кристаллы алита неопределенной формы с включениями белита (в), отраженный свет, увеличение – 440х*

В хорошо подготовленных и правильно протравленных шлифах наблюдается зональное строение кристаллов алита, которое выявляется по неравномерности окрашивания кристалла по периферии и в центре (рис. 5.15, а). Часто в виду специфики процессов клинкерообразования, протекающих во вращающейся печи, кристаллы алита содержат включения белита или промежуточной фазы, а также имеют крупную, среднюю или мелкую кристаллизацию (рис. 5.15, б, в, з).

Кристаллы белита в полированных шлифах в отраженном свете после протравливания имеют желтовато-коричневое окрашивание и большое разнообразие форм от правильных округлых или овальных кристаллов со штриховкой до чешуйчатых и бесформенных зерен (рис. 5.16–5.18).

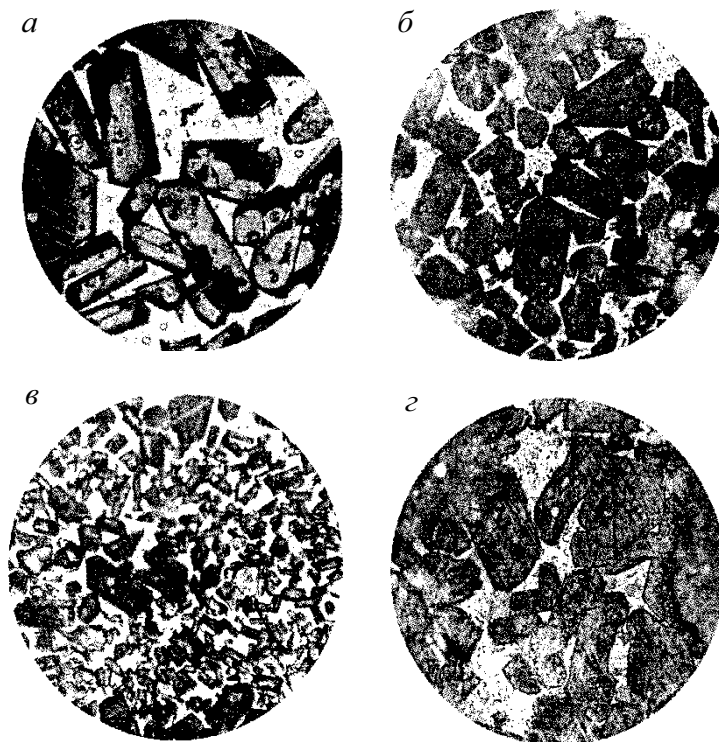
Установлено, что светлое промежуточное вещество обогащено железом, а темное алюминием.

Рассмотреть кристаллы трехкальцевого алюмината в полированных шлифах в отраженном свете можно только в белых клинкерах. Здесь он просматривается в виде рельефных гексагональных пластинок (рис. 5.18, з).

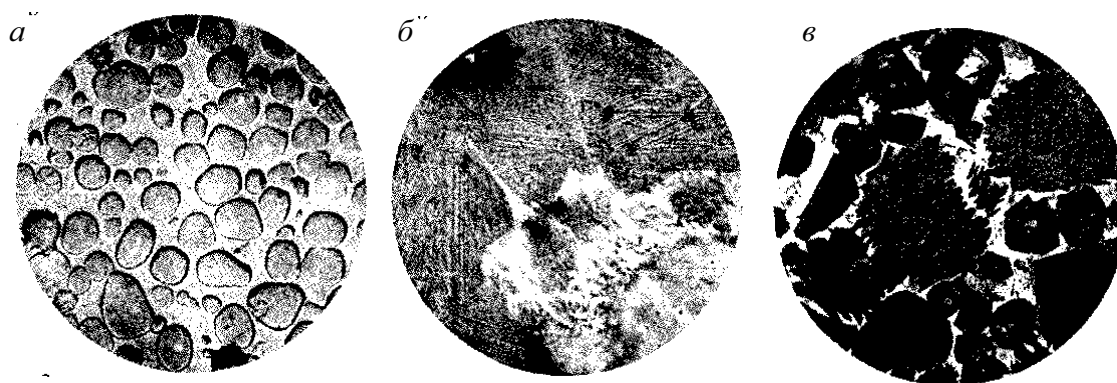
Промежуточная фаза в портландцементном клинкере может быть представлена в кристаллическом виде или в виде стекла. В полированных шлифах она имеет белую или светло-серую окраску, так называемое темное промежуточное вещество.

Иногда в шлифах просматривается мелко кристаллическое строение промежуточного вещества, состоящее из чередующихся мельчайших пластинок светлого и темного цвета (рис. 5.18).

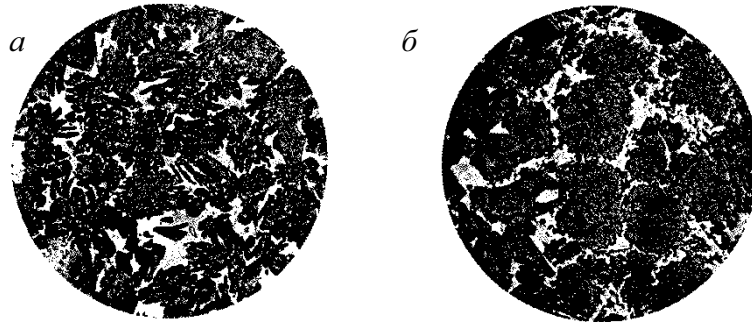




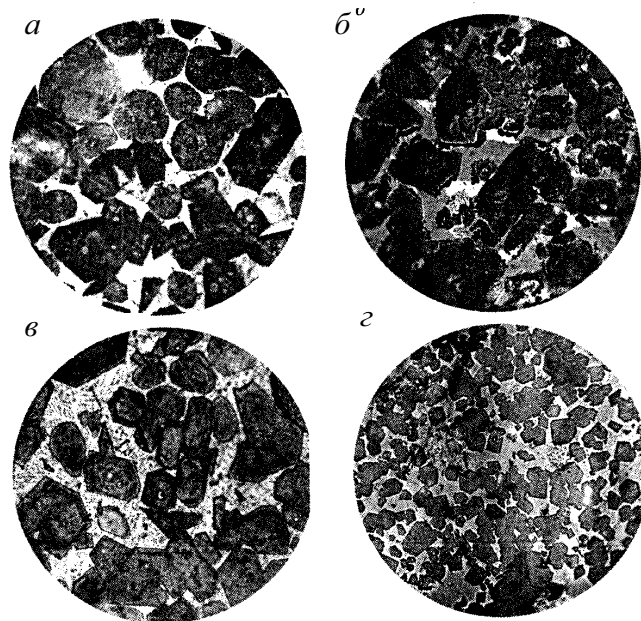
*Рис. 5.15. Зональное строение кристаллов алита (а), среднезернистая кристаллизация алита, размер кристаллов – 20–25 мкм (б), мелкозернистая кристаллизация алита, размер кристаллов – 5–10 мкм (в), крупнозернистая кристаллизация алита, размер кристаллов – 35–50 мкм (г), отраженный свет алита, увеличение –  $\times 440$ , шлифы протравлены 0,1 н. раствором HCl*



*Рис. 5.16. Округлые и овальные кристаллы белита (а), кристаллы белита со штриховкой (б), кристаллы белита с зазубренными краями (в) в клинкере, отраженный свет, увеличение –  $\times 440$ , шлифы протравлены 0,1 н. раствором HCl*



*Рис. 5.17. Чешуйчатые кристаллы белита (а), зернистый белит в клинкере, отраженный свет, увеличение –  $\times 440$ , илифы протравлены 0,1 н. раствором HCl*



*Рис. 5.18. Промежуточное вещество в портландцементном клинкере, отраженный свет, увеличение –  $\times 440$ , илифы протравлены 0,1 н. раствором HCl: а – светлое промежуточное вещество; б – темное; в – мелкокристаллическое; г – гексагональные кристаллы  $C_3A$  (клинкер для белого цемента)*

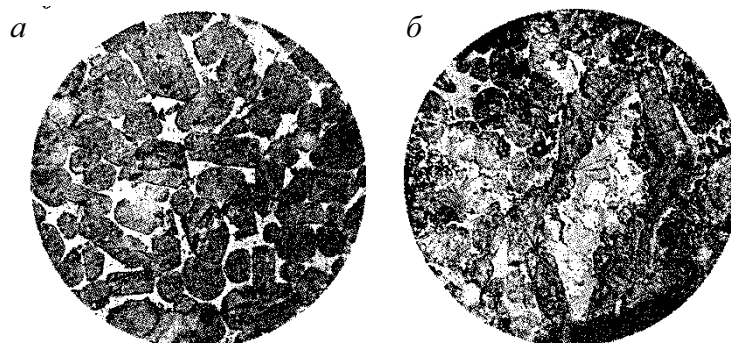
### **5.4.3. Оценка качества клинкера**

В процессе изучения взаимосвязи «микроструктура – свойства» клинкера метод отраженного света дает возможность выявить четкую зависимость гидравлической активности клинкера от его микроструктуры.

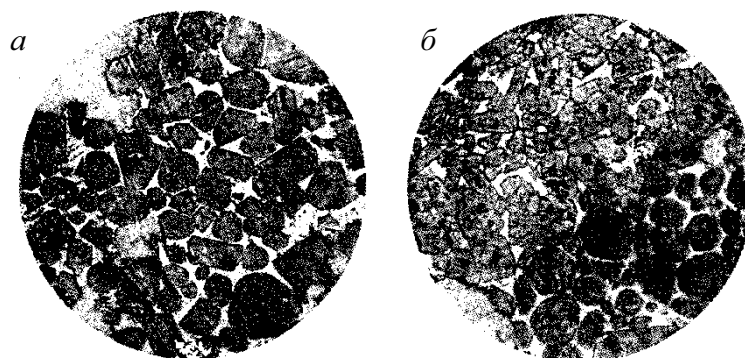
Качество клинкера петрографическим методом определяют по следующим факторам:

- по характеру кристаллизации минералов – четкая или нечеткая (рис. 5.19);
- распределению кристаллов – равномерное или неравномерное (рис. 5.20);
- форме и размеру кристаллов алита и белита;

- характеристике промежуточного вещества по отражательной способности: темное и светлое.



*Рис. 5.19. Характер кристаллизации минералов в клинкере, отраженный свет, увеличение –  $\times 440$ : а – четкая кристаллизация, шлиф протравлен 0,1 н. раствором HCl; б – неотчетливая кристаллизация, шлифы протравлены 0,1 н раствором HCl*



*Рис. 5.20. Равномерное (а) и неравномерное (б) распределение минералов в клинкере, отраженный свет, увеличение –  $\times 440$ , шлиф протравлен 0,1 н. раствором HCl*

Практически метод оценки качества клинкера заключается в определении микроструктуры клинкера в отраженном свете в аншлифах и оценки его качества в соответствии с характером кристаллизации минералов без физико-механических испытаний. В зависимости от сочетания тех или иных элементов микроструктуры клинкер относится к определенному классу. Это устанавливается экспериментально.

## **5.5. Исследование продуктов кристаллизации из раствора**

### **5.5.1. Гидратация и твердение гипсовых вяжущих**

**Цель работы** – провести наблюдения процессов гидратации и кристаллизации, определить размеры и скорость роста кристаллов гипсовых вяжущих.

**Объекты исследования:** строительный гипс, химически чистый ангидрит.

**Гипсовыми вяжущими веществами** называют тонкоизмельченные продукты термической обработки естественных или искусственных разновидностей сульфата кальция, способных при затворении водой схватываться, твердеть и превращаться в камень в воздушно-сухой среде (при относительной влажности воздуха не более 60 %).

Гипсовые вяжущие делят на: низкообжиговые, высокообжиговые, безобжиговые.

**Низкообжиговые** вяжущие быстро схватываются и твердеют, состоят они главным образом из полуводного гипса, полученного тепловой обработкой гипсового камня при температуре до 250 °С. К ним относятся строительный, формовочный, высокопрочный (технический) и медицинский гипс, а также гипсовые вяжущие из гипсосодержащих материалов.

**Высокообжиговые** вяжущие медленно схватываются и твердеют, состоят преимущественно из безводного сульфата кальция, полученного обжигом при температуре от 600 °С до 1000 °С. К ним относятся ангидритовое вяжущее (ангидритовый цемент), высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) и отделочный гипсовый цемент.

Все известные модификации сульфата кальция имеют три типа кристаллических решеток: решетки двуводного гипса, полугидрата и ангидрита. Обезвоженные полугидраты имеют ту же решетку, что и полугидрат, а решетка растворимых ангидритов аналогична той, что свойственна нерастворимому ангидриту.

**Безобжиговые** гипсовые вяжущие получают при тонком измельчении природных или искусственных разновидностей сульфата кальция.

Основой производства гипсовых вяжущих является тепловая обработка гипсового камня, при которой происходят постепенные процессы его обезвоживания (дегидратация). Степень дегидратации двуводного  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  зависит от температуры, условий и длительности тепловой обработки. На рис. 5.21 приведена схема дегидратации гипсового камня. В настоящее время изучены восемь модификаций сульфата кальция. Исследованиями установлено, что самостоятельными фазами являются:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , растворимый ангидрит  $\alpha$  –  $\text{CaSO}_4$ , нерастворимый ангидрит  $\beta$  –  $\text{CaSO}_4$  (встречается в природе).

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и нерастворимый ангидрит  $\beta$  –  $\text{CaSO}_4$  относятся к стабильным, а  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и растворимый ангидрит  $\alpha$  –  $\text{CaSO}_4$  – к метастабильным соединениям. Обезвоженные полугидраты и нерастворимые ангидриты самостоятельного практического применения не имеют. Нерастворимый ангидрит  $\beta$  –  $\text{CaSO}_4$  самостоятельно не гидратируется и не твердеет, но при повышении температуры обработки до 800 °С и более происходит частичное разложение сульфата кальция и в составе вяжущего появляется активная известь  $\text{CaO}$  (2–3 %), которая активизирует про-

цессы схватывания и твердения.  $\beta$  – нерастворимый ангидрит является основой эстрих-гипса.

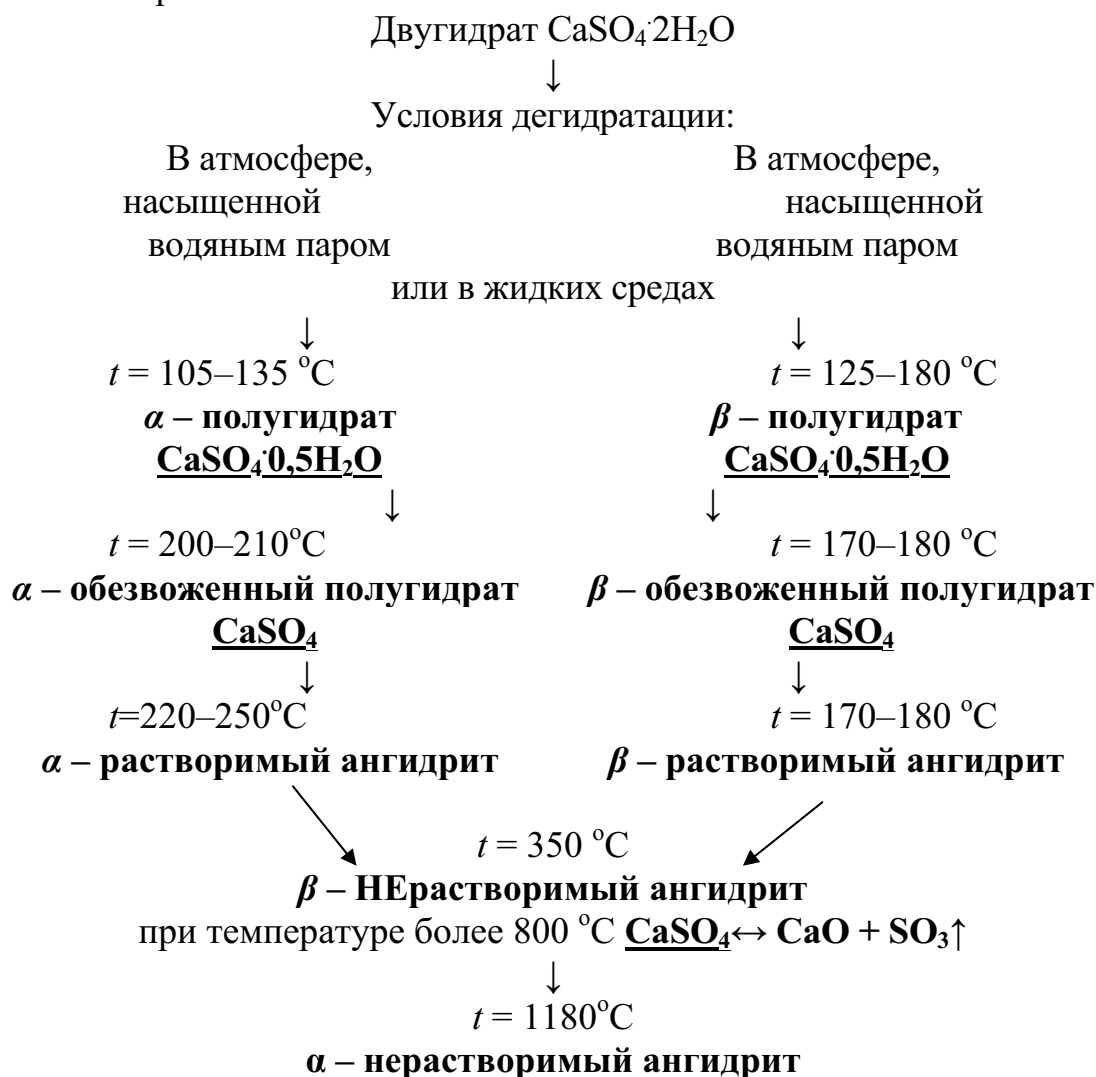


Рис. 5.21. Схема дегидратации двуводного гипсового камня

### 5.5.2. Схватывание и твердение полуводного гипса

Схватывание и твердение полуводного гипса обусловлено переходом его при взаимодействии с водой в двуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по схеме:



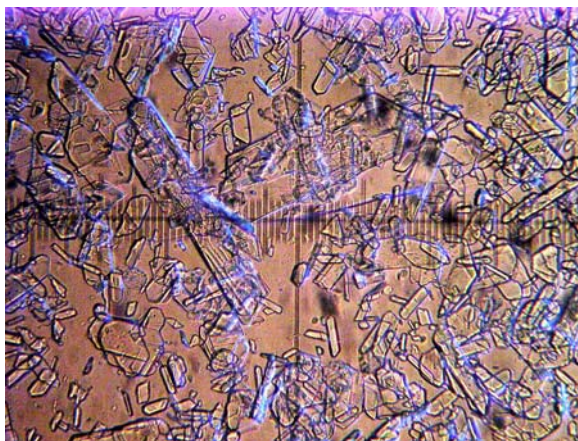
По теории Ле Шателье (1887 г.) при смешении полуводного гипса с водой он растворяется с образованием метастабильного насыщенного водного раствора. В растворе  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  взаимодействует с водой и переходит в двуводный гипс. Так как растворимость полугидрата  $\text{CaSO}_4$  в воде, считая на  $\text{CaSO}_4$ , составляет около 8 г, а равновесная растворимость двуводного гипса – около 2 г на 1 л, то раствор становится пересыщенным по отношению к двуводному гипсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому в жидкой фазе

возникают условия для образования зародышей кристаллов двуводного гипса и выделения их из раствора. Это в свою очередь вызывает уменьшение концентрации полугидрата  $\text{CaSO}_4$  в жидкой фазе и создает возможность для растворения новых порций этого вещества и образования насыщенного и пересыщенного раствора  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . По мере выделения из раствора все новых и новых количеств двуводного гипса его кристаллы растут, переплетаются, срастаются, что обуславливает схватывание и твердение исходной смеси гипса с водой. Кристаллы двуводного гипса имеют вытянутую форму со скошенными концами (рис. 5.22).

По теории А.А. Байкова (1923 г.), процессы твердения полуводного гипса, а также других минеральных вяжущих веществ, образующих гидратные соединения, можно разделить на три периода.

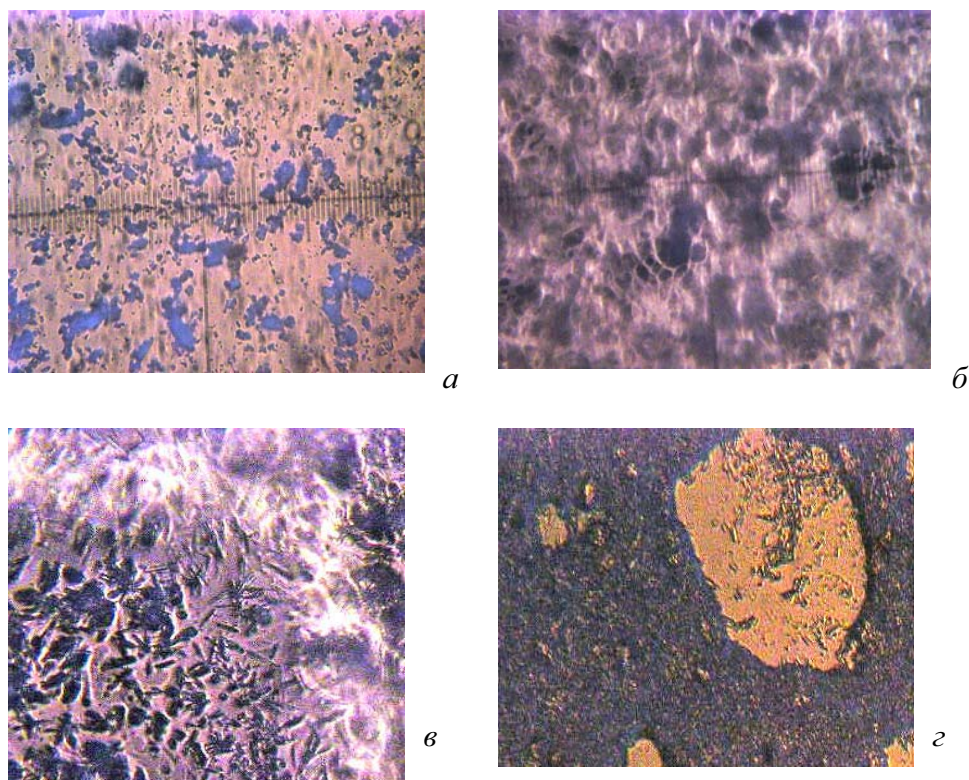
**В первый период**, начинающийся с момента смешения гипса с водой, вода взаимодействует с полуводным гипсом с прямым присоединением ее к частицам  $\text{CaSO}_4$ .

**Во втором периоде** на границе раздела твердой и жидкой фаз наблюдается помутнение за счет растворения полугидрата  $\text{CaSO}_4$  и образования его насыщенного и пересыщенного раствора (рис. 5.23, а). Затем появляется множество кристаллов двуводного гипса в виде высокодисперсных кристаллических частичек и образуется коллоидная масса в виде геля, что сопровождается началом схватывания массы (рис. 5.23, б).



*Рис. 5.22. Кристаллы двуводного гипса*

**В третий период** коллоидные частички двуводного гипса перекристаллизуются с образованием более крупных кристаллов (конец схватывания – рис. 5.23, в). Затем происходит интенсивный рост, срастание и обрастание кристаллов, они переплетаются между собой, образуя войлоковидный сrostок, что сопровождается твердением системы и ростом ее прочности (рис. 5.23, г).



*Рис. 5.23. Стадии гидратации и твердения гипсовых вяжущих (увеличение 140<sup>x</sup>)*

Следует подчеркнуть, что, по А.А. Байкову, эти периоды не следуют строго один за другим. Они налагаются так, что в твердеющей массе одновременно протекают процессы коллоидообразования, характерные для второго периода, и процессы перекристаллизации в более крупные частички. Дальнейшее высыхание затвердевшей системы приводит к значительному увеличению прочности.

Гидратация основной массы полуводного гипса и кристаллизация двуhydrата  $\text{CaSO}_4$  практически заканчиваются одновременно через 20–40 мин после затворения. К этому же времени достигается и максимальная прочность системы во влажном состоянии.

#### *Методика проведения работы*

1. Поместить небольшое количество порошка гипсового вяжущего (на кончике шпателя) на предметное стекло, накрыть покровным стеклом.
2. Пипеткой ввести небольшое количество воды под покровное стекло.
3. Поместить препарат на предметный столик микроскопа. **Включить сундомер.**
4. Наблюдения вести в проходящем свете, при одном николе, увеличение – 140–200<sup>x</sup>. Фиксировать время появления новообразований.

5. Определить величину кристаллов двуводного гипса, скорость их роста.
6. Провести наблюдение интерференционной окраски кристаллов при скрещенных николях.
7. Результаты исследований оформить в виде зарисовок.

**Вывод:** дать характеристику процессам схватывания и твердения гипсовых вяжущих; указать размеры и скорость роста кристаллов гипсовых вяжущих.

### **Контрольные вопросы**

1. Виды гипсовых вяжущих.
2. Как отличается скорость гидратации и твердения различных видов гипсовых вяжущих и чем объясняется это отличие?
3. На какие стадии делятся процессы схватывания и твердения гипсовых вяжущих, что при этом наблюдается под микроскопом?
4. Как выглядят под микроскопом кристаллы двуводного гипса?
5. Перечислите области применения гипсовых вяжущих.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепелицин В.А. Основы технической минералогии и петрографии. – М.: Недра, 1987. – 255 с.
2. Ларионова С.М., Виноградов Б.Н. Петрография цементов и бетонов. – М.: Стройиздат, 1974. – 243 с.
3. Вегман Е.Ф., Руфанов Ю.Г.. Кристаллография, петрография и рентгенография. – М.: Металлургия, 1990. – 347 с.
4. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. – М.: Изд-во КДУ, 2005. – 592 с.
5. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. – М.: МИКХиС, 2007. – 304 с.
6. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учеб. пособие / под науч. ред. Б.И. Пирогова и Б.Б. Шкурского. – 2-е издание, испр. и доп. – М.: КДУ, 2010. – 736 с.
7. Торопов И.А., Булак Н.Н. Курс минералогии и петрографии с основами общей геологии. – М.: Высш. шк., 1972. – 426 с.
8. <http://www.catalogmineralov.ru>
9. <http://webmineral.com>

Учебное издание

СЕДЕЛЬНИКОВА Мария Борисовна  
МИТИНА Наталья Александровна  
ВЕРЕЩАГИН Владимир Иванович

## **МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ СИЛИКАТНЫХ И ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Учебное пособие

Научный редактор *доктор технических наук,  
профессор В.А. Лотов*


Корректурa *С.В. Ульянова*

Компьютерная верстка *Д.В. Сотникова*

Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Подписано к печати 19.11.2013. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл. печ. л. 8,96. Уч.-изд. л. 8,10.  
Заказ 1285-13. Тираж 100 экз.

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, [www.tpu.ru](http://www.tpu.ru)