

МИНЕРАЛОГИЯ

Академик Д. С. БЕЛЯНКИН, В. В. ЛАПИН и Ю. П. СИМАНОВ

К МИНЕРАЛОГИИ β -ГЛИНОЗЕМА

В исследованном нами недавно высокоглиноземистом шлаке из Зестафони (1) мы констатировали одновременное присутствие трех самостоятельных кристаллических форм глинозема: 1) α -глинозема, или, иначе, корунда; 2) известковистого β -глинозема, или, иначе, известкового гексаалюмината, и 3) еще одного β -глинозема, рентгенографически близкого к щелочной его разновидности, но со светопределением, значительно более высоким, чем у этой последней. В настоящее время, в результате изучения опытного высокоглиноземистого шлака алюмотермической плавки, полученного нами из Свердловска от В. В. Михайлова, мы располагаем еще одним случаем, где в пределах одной и той же технической породы присутствуют два β -глинозема, на этот раз известковистый и нормально щелочной. Вследствие некоторых специальных его особенностей он также заслуживает детального описания.

В нижеследующей табл. 1 представлен химический состав этого нового шлака (обр. № 719) по двум химическим анализам В. А. Молевой. Первый из них валовой, а второй — анализ остаточной преобладающей части шлака после обработки его последовательно плавиковой и соляной кислотами и затем еще — содой.

Таблица 1

	1	2		1	2
SiO ₂	5,50	следи	MgO	2,18	1,77
Al ₂ O ₃	71,05	87,92	MnO	1,48	0,58
Fe ₂ O ₃	0,28	0,05	K ₂ O	1,60	1,24
TiO ₂	6,02	3,30	Na ₂ O	2,90	1,48
Nb ₂ O ₅	1,80	0,70	H ₂ O	0,32	—
R ₂ O ₃	0,75	0,24			
CaO	6,40	3,07	Сумма	100,28	100,35

Общее представление о минералогическом составе и микроструктуре нашего шлака дает микрофото, выполненное с аншлифа при увеличении в 145 раз. Хорошо различаются здесь, прежде всего, крупные идиоморфные выделения кристаллического глинозема сложного состава из слабее отражающей центральной и сильнее отражающей периферической частей. Промежутки между этими выделениями заполнены стеклом, испещренным яркими дендритами кубического минерала. В согласии с химическим анализом породы мы идентифицируем его условно с титано-ниобатом кальция и натрия типа дизаналита. По всему полю аншлифа разбросаны, наконец, округлые пятнышки — разрезы мелких капелек металла.

В шлифе кристаллы глинозема, как в центральных, так и в периферических участках, с весьма совершенной базальной спайностью, свойственной β -глинозему. Центральные участки бесцветны. Светопреломление

ломление и двупреломление—как у натрового или калиевого β -глинозема: $N_o = 1,677 \pm 0,002$, $N_e = 1,640 \pm 0,002$, $N_o - N_e = 0,037$.

Периферические участки, в противоположность центральным, довольно интенсивно окрашены, с плеохроизмом от почти бесцветного по N_o до сине-зеленого по N_e . Светопреломление сильно повышенное, от $N_o = 1780 \pm 0,004$ до $N_e = 1,795 \pm 0,006$, что выше даже, чем у



чистого α -глинозема. Двупреломление равно приблизительно 0,009. Наиболее хорошо эти данные отвечают титан-содержащему известковому β -глинозему Филоненко (2). Судя по окраске минерала, наиболее вероятен здесь трехатомный титан.

Местные загрязнения как окрашенного, так, отчасти, и бесцветного β -глинозема происходят от крайне тонкой непрозрачной игольчатой пыли; повидимому, это рутил—продукт частичного распада первоначального твердого раствора β -глинозема, с параллельным окислением выпадающей Ti_2O_3 .

Специальная рентгено съемка наших препаратов, как исходного, так и после обработки его кислотами и содой, производилась по методу Дебая, с применением ионной трубки типа Гаддинга, с железным антикатодом, без фильтра, в камерах М. Р. З. (диаметр кассеты 57 мм). Результаты исследования приведены в табл. 2. Полную идентификацию дизаналита затрудняет то обстоятельство, что линии его: 022, 113, 222, 004, 224, 044, 135, 006, 026 и 137 накладываются на линии главных минералов шлака. Вытекающие из данных табл. 2 постоянные решетки шлакового щелочного β -глинозема: $a = 5,59 \text{ \AA}$ и $c = 22,65 \text{ \AA}$, почти точно совпадают с таковыми для $K_2O \cdot 11 Al_2O_3$: $a = 5,58 \text{ \AA}$ и $c = 22,67 \text{ \AA}$ по Бреггу, Готтфриду и Уесту (4). Постоянные решетки известкового β -глинозема нашего шлака, напротив, заметно отличаются от лагерквистовских для $CaO \cdot 6 Al_2O_3$: $a = 5,56_5 \text{ \AA}$ и $c = 21,93 \text{ \AA}$ в первом случае и $a = 5,53_6 \text{ \AA}$ и $c = 21,82_5 \text{ \AA}$ во втором (6).

Для количественно-минералогической характеристики шлака, прежде всего, мы подсчитали в шлифе относительные количества порознь

Таблица 2

№ 719, необработанный		№ 719, обработанный кисло- тами			Известковый β-глинозем		Щелочной β-глинозем*		β-глинозем Браунмил- лера		Синтетический дизаналит	
интенсив- ность	d	интенсивность	d	d	hkl	d	hkl	d	интен- сивность	d	hkl	
оч. сл.	3,66	оч. сл.	3,65	3,65	(006)	—	—	—	—	—	—	
оч. сл. т.	2,746	сл.	2,744	2,745	(008)	—	—	—	—	2,748	(022)	
оч. сл. т.	2,687	ср. сл.	2,691	2,699	(112)	—	—	—	—	—	—	
ср. сл. т.	2,623	ср.	2,631	2,627	(107)	2,621	(113)	2,60	ss	—	—	
ш. ср.	2,505	ср. ш.	2,496	2,482	(114)	2,505	(114)	2,52	s	—	—	
оч. сл. ш.	2,415	оч. оч. сл.	2,420	—	—	2,415	(200)	2,42	s	—	—	
ш. оч. сл.	2,37	оч. сл.	2,376	—	—	2,367	(202)	2,37	m	—	—	
оч. сл. ш.	2,302	оч. сл.	2,33	2,355	(202)	—	—	—	—	3,42	(113)	
оч. оч. сл.	2,250	оч. сл.	2,297	2,290	(203)	2,305	(203)	—	—	—	—	
оч. оч. сл.	2,226	оч. оч. сл.	2,247	—	—	2,250	(116)	2,25	—	2,24	(222)	
сл. т.	2,197	—	2,224	—	—	2,225	(204)	—	—	—	—	
оч. оч. сл.	2,136	оч. оч. сл.	—	2,207	(204)	—	—	—	—	—	—	
ср. сл.	2,119	ср. сл.	2,139	—	—	2,136	(205)	2,14	s	—	—	
сл. ш.	2,041	сл.	2,117	2,113	(205)	—	—	—	—	—	—	
ср. сл. т.	2,014	ср.	2,040	—	—	2,041	(206)	2,03	s	—	—	
оч. сл. ш.	1,935	оч. сл. ш.	2,016	2,012	(206)	—	—	—	—	—	—	
оч. сл.	1,839	оч. сл.	1,940	—	—	1,938	(207)	1,936	—	1,942	(004)	
оч. сл.	1,596	ср. сл.	1,842	1,842	(1,0,11)	1,839	(208)	1,834	—	—	—	
сл.	1,578	сл.	1,594	—	—	1,593	(217)	1,594	—	—	—	
сл.	1,568	оч. сл.	1,580	1,576	(217)	—	—	—	—	1,586	(224)	
ср. т.	1,540	ср.	1,567	1,566	(0,0,14)	1,568	(201)	—	—	—	—	
оч. оч. сл.	1,485	оч. сл.	1,540	1,536	(2,0,11)	—	—	—	—	—	—	
ш.	—	—	1,477	—	—	1,484	(306)	—	—	—	—	
оч. оч. сл.	1,458	оч. сл.	1,453	1,459	(219)	—	—	—	—	—	—	
ш.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ср. сл.	1,408	ср. сл.	1,408	1,401	(2,1,10)	1,414	(2,0,13)	1,415	—	—	—	
ср. ш.	1,393	ср.	1,395	1,392	(220)	1,397	(220)	1,333	ss	—	—	
оч. оч. оч.	1,368	оч. оч. сл.	1,369	—	—	1,368	(2,1,11)	—	—	1,374	(044)	
сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
сл. ш.	1,340	сл. ш.	1,343	1,345	(2,1,11)	1,342	(310)	1,344	s	—	—	
ср. сл.	1,313	ср. сл.	1,313	1,313	(2,0,14)	—	—	—	—	1,313	(135)	
оч. оч. оч.	1,303	—	—	1,300	(3,1,4)	—	—	—	—	1,295	(006)	
сл.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
оч. оч. сл.	1,266	—	—	—	—	1,265	(316)	—	—	—	—	
сл.	1,243	сл.	1,242	1,241	(228)	1,240	(317)	1,241	m	—	—	
оч. сл.	1,230	ср. сл.	1,230	1,230	(317)	1,227	(3,0,12)	—	—	1,229	(026)	
оч. оч. сл.	1,210	оч. оч. сл. ш.	1,203	1,207	(3,0,12)	1,210	(400)	—	—	—	—	
ш.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
оч. оч. сл.	1,191	оч. оч. оч. сл.	1,192	1,192	(2,0,16)	—	—	—	—	—	—	
ш.	—	ш.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
оч. оч. сл.	1,180	оч. сл. ш.	1,182	1,181	(1,0,18)	1,183	(404)	—	—	—	—	
сл. ш.	1,146	—	—	—	—	1,147	(1,1,18)	—	—	—	—	
оч. сл. ш.	1,115	ср. сл.	1,116	1,116	(1,1,18)	1,113	(408)	—	—	—	—	
оч. сл. ш.	1,102	—	—	1,103	(408)	—	—	—	—	—	—	
сл. ш.	1,096	ср. ш.	1,096	1,094	(323)	1,098	(323)	—	—	—	—	
сл. ш.	1,073	—	—	—	—	1,073	(2,2,13)	—	—	—	—	
оч. сл. ш.	1,052	сл. ш.	1,053	1,051	(411)	1,052	(412)	—	—	—	—	
ср. сл. ш.	1,042	ср. сл. ш.	1,042	1,0416	(413)	—	—	—	—	—	—	
ср. сл. ш.	1,033	ср. сл. ш.	1,032	1,033	(414)	1,034	(328)	—	—	—	—	
оч. сл. ш.	1,019	оч. оч. сл. ш.	1,019	—	—	1,019	(4,0,12)	—	—	—	—	
оч. оч. сл.	1,013	—	—	—	—	—	—	—	—	1,011	(137)	

Обозначения: ш. — широкая линия, т. — точечная линия, оч. — очень, сл. — слабая, ср. — средняя, s — яркая, ss — очень яркая, m — средняя, { — пределы широкой линии.

* У Браунмиллера (*) мы находим только d для β-глинозема без индексов. Индицируя с помощью графика Нилла те линии наших снимков, d которых близко подходят к d Браунмиллера, и вычисляя по формуле квадратичной формы a и c, получаем для них средние значения $a_0 = 5,59$, $c_0 = 22,65$, что близко подходит к данным Bragg, Gottfried и West (*). В 7-м столбце помещены для сравнения значения d, вычисленные обратно из полученных a_0 и c_0 .

обоих β -глиноземов и суммы стекла и дизаналита. В результате получились такие цифры:

	Объемн. %	Уд. вес	Весов. %	В 100 % β -глиноз.
Щелочного β -глинозема	29,1	3,30	26,5	35,0
Известкового β -глинозема	45,7	3,90	49,2	65,0
Стекла с дизаналитом	25,2	3,5	24,3	

В иммерзионных препаратах из порошка шлака, после обработки его кислотами и содой, подсчитывались далее β -глиноземы. При этом оказалось:

	1-й препарат	2-й препарат	Среднее	Уд. вес	Весов. %
Щелочного β -глинозема	34,7	43,4	39	3,30	35,1
Известкового β -глинозема	65,3	56,6	61	3,90	64,9

Порядок цифр, как видим, в обоих приемах подсчета вполне одинаков. В заключение мы обратились к расчету химического анализа обра-

Таблица 3

	Весов. %	Эквив.	Дизаналит		Щелочной β -глинозем		Известк. β -глинозем		
			эквивал.	весов. %	эквивал.	весов. %	эквивал.	весов. %	на 100%
Al_2O_3	87,92	0,8625	—	—	0,2981	30,41	0,5644	57,51	89,36
Fe_2O_3	0,05	0,0003	0,0003	0,05	—	—	—	—	—
TiO_2	1,24	0,0156	0,0156	1,24	—	—	—	—	—
Ti_2O_3	1,85	0,0129	—	—	—	—	0,0129	1,85	2,87
Nb_2O_5	0,70	0,0026	0,0026	0,70	—	—	—	—	—
R_3O_8	0,24	0,0003	0,0003	0,24	—	—	—	—	—
CaO	3,07	0,0547	0,0076	0,42	—	—	0,0471	2,65	4,12
MgO	1,77	0,0439	—	—	—	—	0,0439	1,77	2,75
MnO	0,58	0,0082	—	—	—	—	0,0082	0,58	0,90
K_2O	1,24	0,0132	—	—	0,0132	1,24	—	—	—
Na_2O	1,48	0,0239	0,0100	0,62	0,0139	0,86	—	—	—
Сумма	100,14			3,27		32,51		64,36	100,00

ботанного шлака на дизаналит и на оба β -глинозема. Дизаналиту придана была при этом нижеследующая, приводимая в справочниках, химическая формула: $7(Ca, Na_2)O \cdot 6TiO_2 \cdot Nb_2O_5$. Для щелочного β -глинозема был принят состав: $(K, Na)_2O \cdot 11Al_2O_3$. За вычетом их на известковый β -глинозем пришелся остаток состава: $(Ca, Mg, Mn)O \cdot 5,82(Al, Ti)_2O_3$.

Детали расчета см. в табл. 3. Конечно, все это весьма приблизительно, но характерно, что порядок цифр и здесь в общем тот же, как и выше, а именно: 33,5% щелочного и 66,5% известкового β -глинозема.

Наметившаяся уже в шлаке Зестафони и получившая здесь более полное свое развитие совместная кристаллизация двух отдельных β -глиноземов принадлежит, по нашему представлению, скорее всего к числу неравновесных явлений за счет, может быть, преимущественного в данном случае растворения Ti_2O_3 в известковом β -глиноземе.

Поступило
30 XII 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин, В. В. Лапин и Ю. П. Симанов, ДАН, 53, № 6, 553 (1946). ² Н. Е. Филоненко, ДАН, 48, № 6, 456 (1945). ³ Sedlitz, Fortschr. d. Mineral., 20, 66 (1938). ⁴ L. T. Brownmiller, Am. J. Sci., 15, 534 (1928). ⁵ W. L. Bragg, C. Gottfried and J. West, Z. Krist., 77, 255 (1931). ⁶ K. Lagerquist, S. Wallmark u. A. Westgren, Z. anorg. u. allg. Chem., 234, I (1937).