

240

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ АН СССР  
им. Н. С. КУРНАКОВА

*На правах рукописи*

Я. П. ОЛЬШАНСКИЙ

# СУЛЬФИДНО-СИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ,  
ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

*Москва — 1952 г.*

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ АН СССР  
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

*На правах рукописи*

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

# СУЛЬФИДНО-СИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ,  
ПРЕДСТАВЛЕННОЙ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Москва—1952

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

Лучше всего этот вопрос разработан применительно к нуждам черной металлургии. Здесь задача заключается в раскрытии законов распределения серы между жидким металлом и силикатным расплавом при небольших концентрациях серы. Имеется обширный заслуживающий доверия экспериментальный материал. Советскими учеными за последние годы проведена большая работа по теоретическому обобщению наблюдавшихся фактов.

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

Для понимания геологических процессов необходимо иметь сведения о взаимодействии силикатов с сульфидами, не содержащими избытка металла, а, напротив, часто содержащими избыток серы. Наибольший интерес представляет вопрос о взаимной растворимости компонентов в жидком состоянии. Эти системы изучены настолько мало, что спорными остаются самые общие качественные характеристики.

Таким образом, сульфидно-силикатные системы, в собственном смысле этого слова, до настоящего времени интересовали только геологов.

Как следует из литературного обзора достоверных сведений о сульфидно-силикатных системах очень мало. Большинство исследований ценны не своими конечными результатами, а многочисленными практическими примерами затруднений, с которыми связано экспериментальное изучение сульфидно-силикатных систем.

Обзор работ выяснил ведущую роль советских ученых в этой области.

В первом экспериментальном исследовании, посвященном сульфидно-силикатным системам, П. И. Лебедев в 1910 г., бывший тогда студентом Петербургского Политехнического института, удачно сочетал термический

анализ, разработанный Н. С. Курнаковым, и методы микроскопического петрографического анализа.

Результатом этого исследования было открытие твердых растворов CaS в  $\text{CaSiO}_3$ . О. Глазер (1926), изучавший ту же систему, на основании очень грубого и одностороннего использования термического анализа совершенно неосновательно отверг данные Лебедева и своими ошибочными ссылками на Фогта внес путаницу во взгляды на сульфидно-силикатные системы, непременной особенностью которых якобы является образование несмешивающихся жидкостей во всех случаях. А. И. Цветков в 1946 г. в своих очень тщательных исследованиях подтвердил образование твердых растворов CaS в  $\text{CaSiO}_3$  и отверг таким образом представления Глазера. Эта работа имеет большое значение потому, что в ней впервые показано, что взаимодействие сульфидов с силикатами вовсе не ограничено простейшим образованием несмешивающихся жидкостей.

В настоящей работе был найден другой случай образования твердых растворов (CaS в  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), что дает дальнейшее подтверждение работам Лебедева и Цветкова.

Методические затруднения, вызвавшие разноречивость результатов многих исследований, связаны с большой и разносторонней химической активностью сульфидно-силикатных расплавов, при экспериментировании с которыми не всегда к сожалению учитывались следующие обстоятельства.

1. Плавки должны вестись в атмосфере азота. В некоторых случаях во избежание испарения серы тигель нужно помещать в герметичный сосуд.

2. Крайне осложнен выбор материалов для постройки тиглей, зачастую экспериментатор вынужден отказаться от возможности работать в инертном сосуде.

3. Многие исследователи не обращали внимание на существенное изменение изучавшихся проб, вызванное взаимодействием с материалом тигля и атмосферой печи. В особенности часто происходило обогащение сульфидов избыточным металлом.

4. Использование термического анализа для исследования сульфидно-силикатных систем очень затруднено необходимостью применять защитные трубочки для термомпар, которые сами, не будучи инертными, изменяют состав расплава.

5. Для изучения некоторых сульфидно-силикатных

систем необходимо применение высоких температур (до 2500°), при которых все вышеизложенные затруднения значительно возрастают.

## 1. СИСТЕМЫ FeS — FeO — SiO<sub>2</sub> и Fe — FeS — FeO

Литературные данные о взаимодействии сернистого железа с силикатными расплавами очень противоречивы. Из них нельзя сделать никаких определенных выводов даже о порядке величин растворимости сульфида.

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

Вначале решено было провести серию плавков в железных тиглях. Это позволяло работать с чистыми расплавами железистых силикатов, но исключало возможность экспериментировать с FeS не содержащим избыточного железа. Таким образом было известно заранее, что эта часть работы не сможет дать прямого количественного ответа на вопрос о растворимости FeS, так как в железном тигле будет наблюдаться только равновесие между силикатным и сульфидно-металлическим расплавом (т. е. распределение FeS между силикатной и металлической фазами). Принимая во внимание, однако, отсутствие достоверных данных хотя бы о порядке величин растворимости FeS, такое исследование благодаря надежной воспроизводимости и определенности условий экспериментирования в железном тигле обещало дать полезные сведения.

Уже при первых попытках расплавить смесь железистого силиката и сульфида в железном тигле обнаружилось любопытное явление поверхностного течения расплавленного сульфида<sup>1</sup>. Последний выливался через

<sup>1</sup> Плавки велись в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода медью, нагретой до 400° С, и смесью K + Na при 170° С.

верхний край тигля благодаря поверхностному течению, что было проверено многократными опытами, при которых сульфид вытекал из совершенно целого тигля. Поверхностное течение по железной стенке тигля не прекращалось и в тех случаях, когда слой сульфида был закрыт сверху слоем расплавленного силиката.

Устранить поверхностное течение сульфида стало возможным применяя железные тигли-пробирки такой длины, чтобы их верхний край находился в более холодной части печи при температуре ниже эвтектической для системы Fe — FeS (985° C). В таком тигле пленка жидкого сульфида, смачивающая внутренние поверхности, затвердевает в верхней части и течение прекращается.

После длительной выдержки (3—6 часов) при высокой температуре тигель охлаждался в специальном холодильнике, присоединенном к печи так, что эта операция происходила также в атмосфере азота. Далее производился химический анализ силикатного и сульфидного слоев, образовавшихся в тигле.

Результаты этих опытов, давших хорошую воспроизводимость, приведены в таблице 1, из которой видно, что растворимость FeS в железистых силикатных расплавах быстро увеличивается с возрастанием содержания FeO в них.

Таблица 1

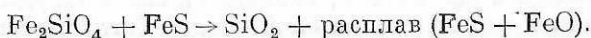
*Результаты плавки в железных тиглях при 1290°*

Состав исходного силиката вес. % FeO	61	71	80	85
Концентрация FeS в силикатной фазе, вес. % . . . . .	12	15	28	40

Оставалось, однако, сомнение в том, не находился ли сульфид в силикатной жидкости во взвешенном состоянии. Это сомнение было устранено опытами, в которых вышеупомянутое явление поверхностного течения расплавленного сульфида было использовано для доказательства образования истинных растворов сульфида в силикатных расплавах.

В железный тигель — пробирку, на дно которого предварительно наплавлялся слой сульфида, помещался другой маленький железный тигелек, наполненный фаялитом ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) и снабженный ножкой для того, чтобы тигелек стоял на некоторой высоте и сульфидная жидкость не могла в него перелиться. После длительной выдержки при  $1290^\circ$  сульфид проникал в маленький тигелек благодаря поверхностному течению с одновременным растворением в расплавленном силикате. Это проникновение сульфида сопровождалось поднятием его на некоторую высоту, что могло произойти только за счет образования истинного раствора сульфида в силикатном расплаве. Полученные при этом концентрации  $\text{FeS}$  совпали с определенными ранее. Таким образом было доказано существование силикатных расплавов, содержащих значительные количества растворенного  $\text{FeS}$ .

Далее была сделана попытка построить диаграмму состояния системы  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Оказалось, что фаялит ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) в присутствии  $\text{FeS}$  плавится incongruently с одновременной кристаллизацией  $\text{SiO}_2$  по схеме:



Поэтому взаимоотношения  $\text{FeS}$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  могут быть разобраны только в результате изучения тройной системы  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ , которая, однако, является частью четверной системы  $\text{Fe} - \text{S} - \text{O} - \text{SiO}_2$ , поскольку  $\text{FeS}$  (пирротин) и  $\text{FeO}$  (вюстит) — фазы переменного состава. Для изучения этих систем необходимо было разработать методы экспериментирования, применимые для изучения агрессивных веществ.

### Метод капиллярного отделения жидкости при изучении нонвариантных равновесий

Метод применим в тех случаях, когда участвующие в равновесии жидкости очень текучи и хорошо смачивают равновесные твердые фазы.

Из смеси изучаемых твердых фаз формируется таблетка, которая длительно выдерживается при постоянной температуре в заданной атмосфере на пористой подставке, приготовленной из какой-либо твердой фазы, участвующей в равновесии. Отмечается наименьшая температура, при



которой на подставке появляется пятно от пропитывающей ее жидкости, образовавшейся в результате взаимодействия твердых фаз.

Если изучается взаимодействие фаз А, В и С, то анализ пропитанной жидкостью подставки, изготовленной например из А, дает отношение В : С в жидкости. Повторяя опыт на подставке из другой твердой фазы, например В, получим отношение А : С в жидкости. Эти два отношения дают полный состав равновесной жидкой фазы.

Метод был проверен изучением эвтектических равновесий в системах Fe — FeS — FeO и Fe — FeO — SiO<sub>2</sub>.

### Изучение равновесий методом фильтрования при высоких температурах

Этот метод, в отличие от метода капиллярного отделения жидкой фазы, может быть использован для изучения моно и дивариантных равновесий.

В тигель-пробирку (диаметр 16/12 мм, длина 120—140 мм), приготовленный из какой-либо твердой фазы, участвующей в равновесии, набивается смесь твердых фаз, образующая фильтрующий слой. В дне тигля просверливается два — три отверстия диаметром около 1 мм. Приготовленный таким образом фильтр подвешивается в трубчатой печи, обеспечивающей длительное нагревание его при постоянной температуре в заданной атмосфере.

Из смеси твердых фаз, взятых в соотношениях, отвечающих составу предполагаемой равновесной жидкости, готовятся таблетки, которые после обжига (для придания механической прочности) измельчаются и рассеиваются с отбором крупинок 0,3—1,5 мм.

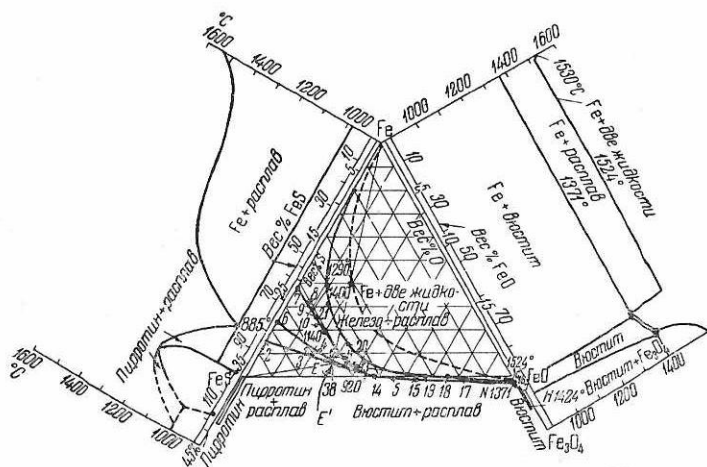
Эти крупинки небольшими порциями (чтобы не изменять значительно температуру) вбрасываются в разогретый фильтр. Жидкость, образующаяся при плавлении крупинок, протекает через фильтрующий слой и капает в холодный приемник. Путем нескольких предварительных опытов состав крупинок подбирается так, чтобы жидкость не изменялась после фильтрования. Для того, чтобы проверить равновесность полученной жидкости можно произвести повторное фильтрование одной и той же жидкости. Для этого из фильтрата затвердевшего в приемнике готовятся крупинки, которые вновь используются для фильтрования.

Устройство печи предусматривает проведение этих операций без нарушения герметичности и дает возможность отдельно собирать различные порции фильграта.

Метод был проверен на примере фильтрования жидкостей в системах  $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{Fe} - \text{FeS}$  через железные и кварцевые фильтры-пробирки.

### Система $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO}$

На фиг. 1 представлена диаграмма состояний системы  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO}$ , построенная с помощью описанных выше методов.



Ф и г. 1. Система  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO}$ .

Для определения эвтектической точки таблетки из смесей  $\text{Fe} + \text{FeS} + \text{FeO}$  нагревались на пористых пластинках из  $\text{Fe}$ ,  $\text{FeS}$  или  $\text{SiO}_2$ <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Специальными опытами было установлено, что присутствие пористой подставки из  $\text{SiO}_2$  не смещает равновесия в эвтектической точке.

Равновесные точки на изотермах диаграммы определялись фильтрованием через слой порошка железа или через смесь железа с вюститом.

Область равновесия двух жидкостей с твердым железом, ограниченная на диаграмме пунктирной линией, не могла быть изучена экспериментально. До  $1400^{\circ}\text{C}$  расслоение в системе не происходит. Попытки вести плавки сульфидно-окисных смесей в железных тиглях при более высоких температурах оказались неудачными.

Существование области расслоения в тройной системе не вызывает, однако, сомнений, поскольку такая область существует в пограничной системе. Продолжение области «Fe, две жидкости» в тройной системе экспериментально наблюдалось при изучении четверной системы Fe — FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>.

Диаграмма системы Fe — FeS — FeO была использована для построения диаграммы псевдодвойной системы FeS — FeO, необходимой для изучения системы FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>.

### Система FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>

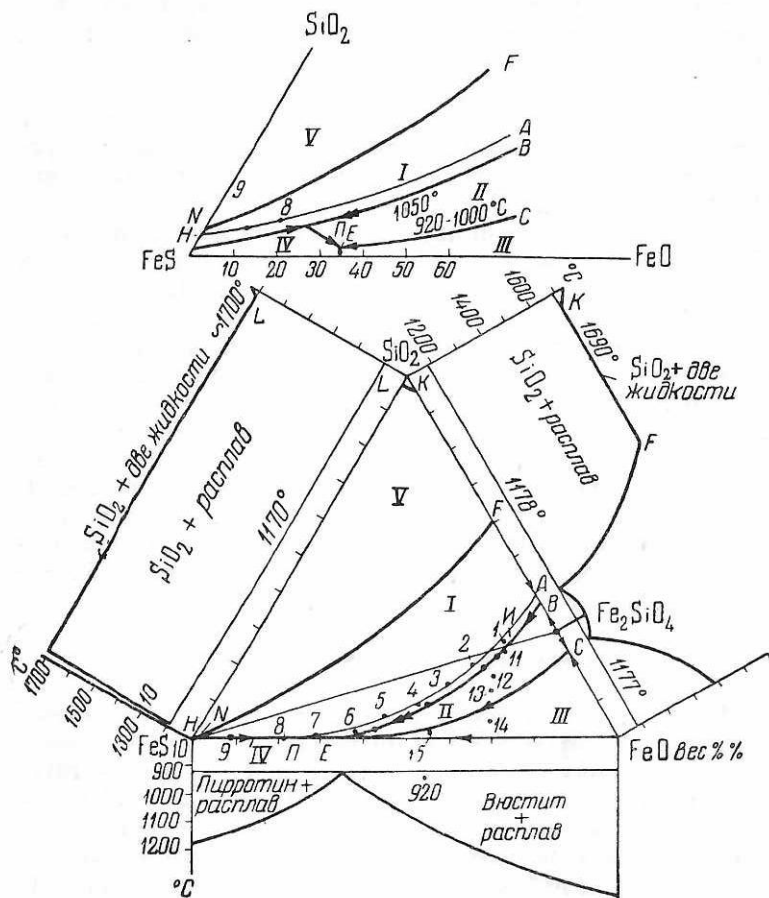
Эта система, строго говоря, не является тройной так как пирротин и вюстит могут содержать различное количество железа. Основные явления во взаимоотношениях FeS, FeO и SiO<sub>2</sub> могут быть, однако, описаны путем построения псевдотройной системы.

На фиг. 2 дана диаграмма состояния системы FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>, построенная на основании данных настоящего исследования.

Система характеризуется наличием точки двойного подъема **D**, в которой при нагревании смесей FeS + Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> начинается инконгруэнтное плавление Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> с одновременной кристаллизацией твердого SiO<sub>2</sub>. Координаты этой точки ( $1050^{\circ}\text{C}$ , состав жидкости — 70% FeS, 30% FeO, SiO<sub>2</sub> меньше 1%) найдены методом капиллярного отделения жидкой фазы.

Тройная эвтектика «FeS, FeO, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, жидкость» (E) найдена тем же методом ( $920^{\circ}\text{C}$ , 65% FeS, 30% FeO, SiO<sub>2</sub> — меньше 1%). Обе эти точки лежат, таким образом, очень близко к стороне диаграммы FeS — FeO. Взаимное их расположение показано на отдельной схеме в верхней части фиг. 2.

Линия монвариантного равновесия « $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , расплав» (пограничная линия полей  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{SiO}_2$  на диаграмме) нанесена на основании определений по методу



Ф и г. 2. Система  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ .

Поля на диаграмме: I —  $\text{SiO}_2$ , II —  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , III —  $\text{FeO}$ , IV —  $\text{FeS}$ , V — две жидкости.

фильтрации при высоких температурах. В качестве фильтрующего тигля использовались пробирки из кварцевого стекла, фильтрующий слой состоял из смеси  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .

Изучена изотерма  $1200^{\circ}$  в поле кристаллизации  $\text{SiO}_2$ , которая проходит очень близко к линии равновесия « $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , расплав». Большинство точек этой изотермы найдено на основании анализов продуктов, полученных длительной выдержкой расплавов в кварцевых тиглях. Несколько точек проведено с помощью фильтрования через кварцевый фильтр.

Микроскопическое изучение всех этих препаратов подтвердило предлагаемую диаграмму состояний. Образование несмешивающихся жидкостей вдоль изотермы  $1200^{\circ}$  не наблюдалось.

Область равновесия двух жидких фаз в системе  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  должна лежать при больших содержаниях  $\text{SiO}_2$  и при более высоких температурах. На основании косвенных доводов было принято, что эта область лежит при температурах порядка  $1700^{\circ}$ , когда в равновесии могут находиться две жидкие фазы: почти чистое расплавленное  $\text{SiO}_2$  и расплав, состав которого может меняться непрерывно от чисто сульфидного до силикатного.

Экспериментально такое расслоение в тройной системе реализовано не могло быть, потому что  $\text{FeS}$  при  $1700^{\circ}\text{C}$  обладает большой упругостью паров серы. В дальнейшем при изучении четверной системы были найдены дальнейшие подтверждения принятой на диаграмме области равновесия « $\text{SiO}_2$ , две жидкости».

## 2. СИСТЕМА $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$

На фиг. 3 дано сопоставление тройных пограничных систем, из которых две уже были обсуждены. Остановимся на системах  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{SiO}_2$  и  $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ .

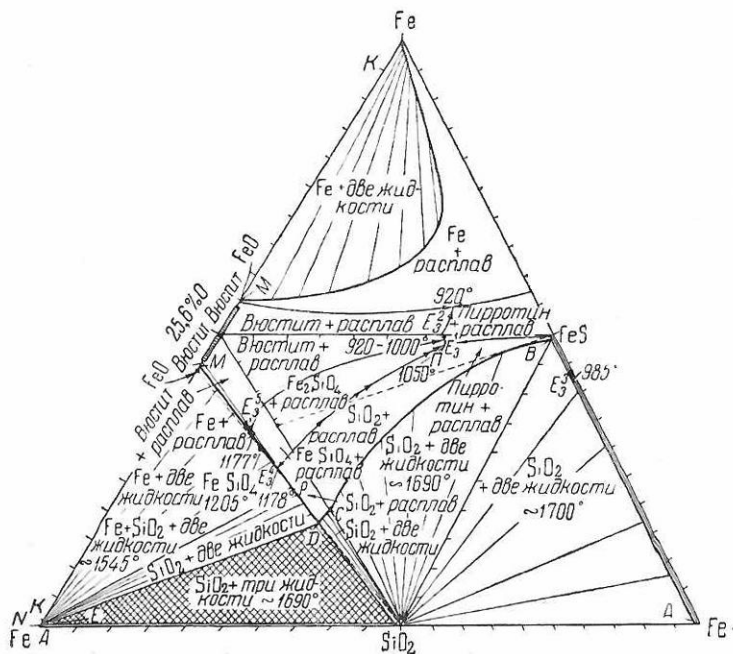
Диаграмма системы  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{SiO}_2$  характеризуется тем, что почти вся площадь треугольника в ней занята областью равновесия « $\text{SiO}_2$ , две жидкости». Это равновесие наблюдалось экспериментально при  $1700^{\circ}\text{C}$ . Одна из жидкостей состоит из почти чистого расплавленного  $\text{SiO}_2$ , состав другой может изменяться непрерывно от чистого расплавленного железа до чистого жидкого пирротина.

Экспериментально, однако, при опытах в запаянных кварцевых ампулах, нагревавшихся в специально построенной печи с молибденовым нагревателем, можно было плавить смеси, содержавшие не менее 20% избыточного

железа. При меньшем содержании железа давление серы было настолько велико, что ампулы раздувались.

Растворимость  $\text{SiO}_2$  в расплавах  $\text{Fe} + \text{FeS}$  при  $1700^\circ$  не превышает  $0,1-0,2\%$ .

Диаграмма состояний системы  $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  составлена главным образом по литературным данным. Равновесие в области « $\text{SiO}_2$ , три жид-



Ф и г. 3. Сопоставление тройных пограничных систем с четверной системой  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ .

кости» наблюдалось на опытах при плавках смесей  $\text{Fe} + \text{FeO} + \text{SiO}_2$  в кварцевых пробирках при  $1700-1720^\circ \text{C}$  в атмосфере азота.

Диаграмма состояний четверной системы  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  может быть разделена на три следующие главные части.

Область I высокотемпературного (около  $1700^\circ \text{C}$ ) равновесия  $\text{SiO}_2$  с несмешивающимися жидкостями. Эта область занимает весь угол тетраэдра, прилегающий к вер-

шине  $\text{SiO}_2$ . Область делится на две части, соответствующие равновесиям « $\text{SiO}_2$ , две жидкости» и « $\text{SiO}_2$ , три жидкости». Одной из жидкостей во всех случаях равновесий в области I является почти чистое расплавленное  $\text{SiO}_2$ .

Область II равновесия двух жидких фаз, находящихся в равновесии с  $\text{Fe}$ ,  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , или с любой из комбинаций этих твердых фаз; каждому такому равновесию в области II соответствует тело, поверхность или линия. Равновесия двух жидких фаз в области II наблюдались от 1170 до 1700° С. Одна из жидкостей, участвующих в этих равновесиях, состоит главным образом из сульфида и металла, вторая — силикатный расплав, содержащий некоторое количество растворенного  $\text{FeS}$ .

Область III равновесий одной жидкой фазы занимает весь оставшийся небольшой объем тетраэдра. В ней расположены две четверные эвтектики, одна из которых практически совпадает с тройной эвтектикой в системе  $\text{Fe} - \text{FeO} - \text{FeS}$ , а другая — с двойной эвтектикой  $\text{Fe} - \text{FeS}$ .

Пользуясь сравнительной простотой системы  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  оказалось возможным рассмотреть все мыслимые комбинации фаз в ней, исключить некоторые из комбинаций, существование которых в равновесных условиях невозможно, и найти место в тетраэдрической модели для каждого равновесия, наблюдавшегося на опыте. Важнейшие из этих равновесий удалось определить экспериментально. В таблице 2 приведены координаты инвариантных равновесий четверной системы и ее пограничных систем.

### 3. РАСТВОРИМОСТЬ $\text{FeS}$ В ЖЕЛЕЗИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ, СОДЕРЖАЩИХ $\text{CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$

Как было показано в предыдущих разделах настоящего исследования в системе  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  есть только следующие равновесия двух несмешивающихся жидкостей.

1. Одна жидкость состоит главным образом (не менее 95%) из  $\text{SiO}_2$ , другая представляет собой расплав, состав которого может изменяться непрерывно от чисто-силикатного до сульфидного.

2. Одна жидкость — силикатный расплав, содержащий некоторое количество растворенного сульфида, дру-

Таблица 2

Извариантные равновесия в системе  $Fe-FeS-FeO-SiO_2$  и ее пограничных тройных системах

№№ п. п.	Обозначения (см. фиг. 3)	Температура равновесия °C	Равновесные твердые фазы	Состав равновесных жидкостей, вес %			
				Fe	FeS	вюстит, содержащий 25,6% O	SiO <sub>2</sub>
1	E <sup>1</sup> <sub>3</sub>	920—1000 <sup>1</sup>	Пирротин, вюстит, <b>Fe</b>	4,8	65,0	30,2	меньше 1
2	II	1050	Пирротин, SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	3,9	70	26,1	меньше 1
3	E <sup>2</sup> <sub>3</sub>	920	Fe, пирротин, вюстит	8,9	65	26,1	меньше 1
4	E <sup>3</sup> <sub>3</sub>	985	Fe, пирротин, SiO <sub>2</sub>	15,7	84,3	—	следы
5	E <sup>4</sup> <sub>3</sub>	1178	Fe, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	8	—	54	38
6	E <sup>5</sup> <sub>3</sub>	1177	Fe, вюстит, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	9,8	—	66,2	24
7	линия <sup>2</sup> PN	1545	Fe, SiO <sub>2</sub>	100	—	—	—
8	четверная эвтектика	920	Fe, пирротин, вюстит, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	7,3	—	49,2	43,5
9	четверная эвтектика	985	Fe, пирротин Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	8,9	65	26,1	меньше 1
10	линия <sup>2</sup> в тетраэдр	1160	Fe, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , SiO <sub>2</sub>	15,7	84,3	следы	следы
				8	12	54	26
				22	74	4	меньше 1

<sup>1</sup> В зависимости от содержания железа в вюстите и пирротине.<sup>2</sup> Две жидкие фазы.



гая жидкость — расплав сульфида, содержащий значительный избыток железа.

Ни 1 ни 2 тип расслоения не может быть причиной отделения сульфидной магмы, так как последняя дает начало сульфидным месторождениям, не содержащим избытка металла, а магма, оставшаяся после отделения сульфидов, никогда не содержит столь большие количества  $\text{SiO}_2$ .

Как выяснилось, однако, в дальнейшем присутствие в расплаве даже небольших (3%) количеств  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а также  $\text{Na}_2\text{O}$ ) вызывает расслоение сульфидно-силикатного расплава на две жидкости: силикатный расплав с небольшим количеством растворенного сульфида и сульфидный расплав, не содержащий избытка Fe.

Для понимания процессов магматического рудообразования очень важно было выяснить влияние этих окислов на растворимость  $\text{FeS}$  в силикатных расплавах.

Опыты в железных тиглях показали, что добавки  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  значительно снижают концентрацию  $\text{FeS}$  в силикатных расплавах, находящихся в равновесии с жидким сульфидом, насыщенным металлическим железом. Добавки  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  влияют незначительно. Эти результаты были проверены также в опытах с поверхностным течением сульфидного расплава.

Плавки в кварцевых и корундовых тиглях, в которых можно было изучать взаимодействие силикатного расплава с сульфидным, не содержащим избытка железа, дали те же результаты.

В этой серии опытов была использована аппаратура, позволявшая отбирать пробы силикатной жидкости при высокой температуре в атмосфере азота.

Опыты в корундовых тиглях в запаянных кварцевых ампулах обнаружили повышение растворимости сульфида по мере возрастания содержания S в нем.

Поэтому во время охлаждения основной магмы, содержащей растворенный  $\text{FeS}$ , отделение последнего в виде несмешивающейся жидкости, может происходить не только вследствие понижения температуры, но также и, благодаря обогащению силикатного расплава  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или при обогащении сульфида металлом.

Таким образом проведенные исследования подтвердили физико-химическую возможность ликвационного отделения сульфидов при остывании родоначальной магмы.

#### 4. О ПРИРОДЕ ЖЕЛЕЗИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ И РАСТВОРОВ FeS В НИХ

В системе Fe — FeS — FeO — SiO<sub>2</sub> возможен непрерывный переход чисто металлической жидкости в силикатную. Прибавляя к расплавленному железу серу, получим расплав FeS, который хорошо растворяет FeO. По мере увеличения содержания FeO в таком сульфидно-окисном расплаве растет и растворимость SiO<sub>2</sub> в нем.

Наблюдались расплавы, из которых кристаллизовалось и металлическое железо и фаялит. Эти факты свидетельствуют, по нашему мнению, о существовании понно-электронных жидкостей, обладающих свойствами металлических и ионных жидкостей одновременно.

Обнаруженное в настоящем исследовании уменьшение растворимости FeS в силикатных расплавах при замене FeO на CaO не может быть понято, если принять, как это обычно делается, что железистые силикатные расплавы представляют собой чисто ионные жидкости.

Особенности железистых силикатных расплавов можно объяснить следующим образом.

Эти расплавы представляют собой микрогетерогенные жидкости, в которых возникают микрообласти, состоящие по преимуществу из FeO.

Связь между частицами в таких микрообластях осуществляется не только за счет чисто ионного взаимодействия, но и «свободными» электронами металлического характера. Такие области можно назвать ионно-электронными микрообластями. Существование их обуславливает аномально высокую электропроводность железистых силикатных расплавов — явление общепринятое, объяснение которому до настоящего времени не найдено.

FeS как вещество со значительной долей металлических связей при растворении его в железистых силикатных расплавах входит по преимуществу в состав ионно-электронных областей.

Если в железистом силикатном расплаве часть FeO заменена на CaO, то объем ионно-электронных областей уменьшается, что и приводит к наблюдавшемуся уменьшению растворимости FeS.

Замена FeO на CaO приводит, как известно, также и к резкому снижению электропроводности, что хорошо объясняется развиваемыми здесь представлениями.

Замена части FeO на MgO не вызывает столь значительное изменение растворимости FeS вероятно потому, что  $Mg^{+2}$ , благодаря близости его ионного радиуса с  $Fe^{+2}$ , может входить в состав ионно-электронных микрообластей.

## 5. СУЛЬФИДНО-СИЛИКАТНЫЕ СИСТЕМЫ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В эти системы входят очень тугоплавкие сульфиды и окислы. Для изучения их необходимо было разработать методику экспериментирования, обеспечивающую изучение химически активных веществ при 2000—3000° С.

### Метод падающей крупинки

Теплообмен излучением при высоких температурах совершается настолько быстро, что небольшая крупинка изучаемого вещества может с достаточной точностью принять температуру печи за время свободного падения в ней.

Выведены формулы для расчета времени, необходимого для того, чтобы крупинка вещества успела принять температуру печи (в зависимости от начальной температуры, температуры и теплоты плавления, плотности, коэффициента лучеиспускания и теплоемкости крупинки, а также от температуры печи и желаемой точности выравнивания температур между крупинкой и печью). Эти формулы и графики дают возможность определить границы применимости метода падающей крупинки при использовании печи заданной длины.

Проверка метода произведена при использовании печи с греющейся угольной трубкой, длиной в 80 см. Для определения температуры плавления небольшие (0,2—1 мм) крупинки вещества вбрасываются в печь при различных температурах. Температура, при которой крупинки превращаются в шарики, принимается равной температуре плавления. Определение температур плавления CaO, BeO, Mo и др. дало хорошее совпадение с другими измерениями.

Использование предложенного метода не ограничивается, однако, определением температур плавления индивидуальных веществ. Способом падающей крупинки можно определять равновесия твердых и жидких фаз закалочным методом.

Методика таких определений была испытана на примере равновесия «MgO, расплав» в системе MgO — SiO<sub>2</sub>. Используя значительное отличие в размерах кристалликов MgO, образовавшихся при быстром охлаждении расплавленной крупинки и кристаллов, оставшихся не расплавленными (микроскопическое изучение иммерсионных препаратов), оказалось возможным определить температуру, при которой для данной смеси наступает полное исчезновение твердой фазы.

На основании таких измерений была построена линия ликвидуса MgO в системе MgO — SiO<sub>2</sub>. Температура плавления MgO согласно этим измерениям — 2940° С лежит выше величины, используемой до настоящего времени (2800° С).

Преимуществом метода падающей крупинки является возможность исследования химически активных веществ (отсутствие тигля, очень кратковременное взаимодействие с атмосферой печи) и более точное измерение температуры (полость печи достаточно хорошо воспроизводит модель абсолютно черного тела).

Если работать с печью длиной в 80 см и с крупинками 0,2—0,3 мм в диаметре, то метод может быть использован при температурах, превышающих 2200—2300° С. Чем выше температура, тем больше скорость теплообмена, тем короче может быть печь и тем большего размера крупинки могут быть использованы для исследования.

### Системы CaS — CaO и MgS — MgO

Низкотемпературные части этих систем (до 2100—2200°) изучались в молибденовой печи. Закалочные опыты велись в молибденовых тиглях. Высокотемпературные равновесия определялись также закалкой методом падающей крупинки.

Образование несмешивающихся жидкостей в этих системах не обнаружено. Системы характеризуются простым эвтектическим взаимодействием компонентов: эвтектика CaS + CaO — 2130° С, 47% CaS, эвтектика MgS + MgO — 1810° С, 5% MgS. Температура плавления CaS — 2470° С, MgS — 1860° С. Температуры плавления сульфидов определены короткой экстраполяцией из кривых ликвидусов (при исследовании использовались препараты сульфидов, содержавшие небольшие количества окислов).

## Равновесие двух жидкостей в силикатных системах щелочно-земельных металлов

Низкотемпературные части пограничных систем  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  известны в подробностях, достаточных для построения тройных систем.

Для вопросов, разбираемых в настоящем исследовании, в особенности интересно было более подробно изучить равновесие двух жидких фаз, наблюдаемое в этих системах при  $1690 - 1700^\circ \text{C}$  и выше.

Границы области расслоения в системах  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{SrO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{BaO} - \text{SiO}_2$  определялись путем нагревания тщательно истертых смесей в молибденовых тиглях в молибденовой печи (до  $2100^\circ \text{C}$ ). Если смеси образовывали две жидкие фазы, то после быстрого охлаждения препараты состояли из двух резко отличных по коэффициенту преломления стекол. В особенности характерны включения сильно преломляющего стекла, богатого окислами металлов и всегда частично закристаллизованного, в совершенно чистом низкопреломляющем стекле, состоящем из почти чистого  $\text{SiO}_2$ . Состав последнего стекла приблизительно определялся по коэффициенту преломления.

В полном соответствии с теорией микрогетерогенности силикатных расплавов, высказанной О. А. Есиным, было найдено, что критическая температура растворимости двух жидкостей в силикатных системах щелочноземельных металлов возрастает с уменьшением радиуса катиона.

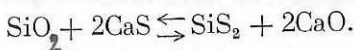
Критическая температура в системе  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  лежит выше  $2100^\circ \text{C}$  и не была достигнута. В системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  критическая температура равна  $2100^\circ$ , в системе  $\text{SrO} - \text{SiO}_2$  — не выше  $1900^\circ \text{C}$ .

Образование двух жидкостей в системе  $\text{BaO} - \text{SiO}_2$  не наблюдалось не только при  $1700^\circ \text{C}$ , что было известно раньше, но и при более высоких температурах, что предполагалось на основании «теоретических» соображений некоторыми зарубежными авторами вопреки теории Есина. Отсутствие расслоения в этой системе было проверено до  $2500^\circ \text{C}$  (метод падающей крупинки).

## Равновесие двух жидких фаз в системах CaS — CaO — SiO<sub>2</sub> и MgS — MgO — SiO<sub>2</sub>

Система CaS — CaSiO<sub>3</sub>, входящая в систему CaS — CaO — SiO<sub>2</sub>, является одной из наиболее спорных. П.И. Лебедев нашел в ней твердые растворы и полную смешимость в жидком состоянии. А. И. Цветков частично подтвердил данные Лебедева. О. Глазер, напротив, утверждает, что в этой системе существует разрыв смешимости в жидком состоянии, простирающийся от 12 до 40% CaS. Для того, чтобы внести ясность в этот вопрос и дать ему более полное освещение, решено было определить границы области равновесия двух жидких фаз во всей системе CaS — CaO — SiO<sub>2</sub>. Заранее было известно, что такая область в тройной системе существует, поскольку пограничная система CaO — SiO<sub>2</sub> имеет большой разрыв смешимости в жидкой фазе при больших концентрациях SiO<sub>2</sub>.

Плавки смесей, содержащих CaS и большие количества SiO<sub>2</sub>, оказались крайне затруднительными. Начиная с 1500—1600° С, из таких смесей образуется летучий SiS<sub>2</sub> по реакции:



При 1700° упругость паров SiS<sub>2</sub> по нашим наблюдениям значительно превышает атмосферное давление. Еще легче аналогичная реакция протекает при плавках с MgS.

Удаление серы (в виде SiS<sub>2</sub>) из кислых силикатных расплавов исключило возможность непосредственного изучения системы CaS — SiO<sub>2</sub>, и вообще очень осложняло экспериментирование.

Несколько плавков смесей, лежащих в области предполагавшегося расслоения, были проведены в запаянных кварцевых ампулах. Температура этих плавков не могла быть поднята выше 1680° С, т. к. кварцевое стекло становится пластичным, и ампула под воздействием паров SiS<sub>2</sub> раздувается.

Образование несмешивающихся жидкостей при этих температурах обнаружено не было.

Плавки при более высоких температурах удалось вести в молибденовых тиглях, закрывавшихся молибденовыми пробками на резьбе или молибденовыми поршнями. Смесь сульфидов и силикатов (с большим содержанием

$\text{SiO}_2$ ) щелочно-земельных металлов при быстром нагревании до  $1700\text{--}1800^\circ\text{C}$  плавится и вспенивается. При этом очень вязкая жидкость проникает в зазоры поршня или резьбы пробки и медленно выдавливается из тигля. Тем самым расплав, оставшийся в тигле, в значительной степени предохраняется от потери  $\text{SiS}_2$ .

Таким путем удавалось, исходя из смеси  $\text{CaS} + \text{SiO}_2$ , получать продукты плавок, содержавших только несколько процентов  $\text{CaO}$  (образовавшейся за счет вышеупомянутой реакции).

Некоторые из полученных таким образом препаратов обнаруживали при микроскопическом исследовании типичную картину образования двух жидких фаз. Наблюдалось два стекла: совершенно чистое с низким (1,465—1,471) коэффициентом преломления (почти чистое  $\text{SiO}_2$ ) и частично закристаллизовавшееся высокопреломляющее стекло, содержащее много  $\text{CaS}$  и  $\text{CaO}$ .

В препаратах других составов низкопреломляющего стекла не было. Такие составы образовывали при высоких температурах одну жидкость. Эти опыты дали возможность нанести на диаграммы  $\text{CaS} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{MgS} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  границы равновесий двух жидких фаз.

### Системы $\text{CaS} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ и $\text{MgS} - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$

Эти системы изучались закалочным методом главным образом в молибденовых тиглях. Только для определения нескольких точек в системе  $\text{CaS} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  пришлось прибегнуть к методу падающей крупинки.

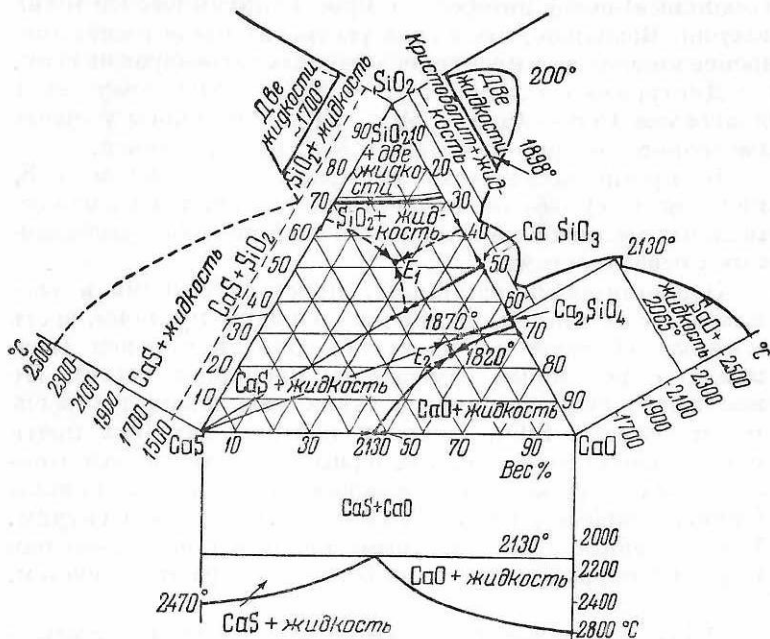
В системе  $\text{CaS} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  обнаружены твердые растворы  $\text{CaS}$  в  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (не менее 15%  $\text{CaS}$ ). Ниже  $1400\text{--}1500^\circ$  эти растворы очень быстро распадаются, вследствие чего выяснить границы растворимости не удалось.  $\text{MgS}$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  твердых растворов значительных концентраций не образуют. Система характеризуется простой эвтектикой.

### Диаграмма состояний систем $\text{CaS} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{MgS} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

Все имеющиеся данные об этих системах использованы для построения диаграмм состояния. На фиг. 4 приведена диаграмма  $\text{CaS} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ .

Из пограничных систем  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  взята по литературным данным (с дополнением области равновесия двух жидкостей, исследованной в настоящей работе),  $\text{CaS}-\text{CaO}$  — по определениям, описанным выше.

В системе  $\text{CaS}-\text{SiO}_2$  область расслоения найдена короткой экстраполяцией путем продолжения границ



Ф и г. 4. Система  $\text{CaS}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ .

этой области в тройной системе до пересечения со стороной  $\text{CaS}-\text{SiO}_2$ . Остальные части этой пограничной системы построены на основании косвенных соображений.

Как видно из диаграмм, область равновесия двух жидких фаз лежит в значительном отдалении от бинарного разреза  $\text{CaS}-\text{CaSiO}_3$ .

Нет никаких оснований предполагать, что в других частях системы могут образовываться несмешивающиеся жидкости, поскольку растворимость сульфидов значительно возрастает с уменьшением содержания  $\text{SiO}_2$  в расплавах. Это подтверждается также нашими плавками в за-



паянных кварцевых ампулах, исследованиями А. И. Цветкова и П. И. Лебедева в области системы  $\text{CaS} - \text{CaSiO}_2$  и приведенными здесь диаграммами систем  $\text{CaS} - \text{CaSiO}_3$  и  $\text{CaS} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Образование твердых растворов  $\text{CaS}$  (кубическая решетка) в  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (моноклинный) и  $\text{CaSiO}_3$  (псевдогексагональный) очень интересно с кристаллохимической точки зрения. Возможно, что в этих растворах происходит замещение кислорода в кремнекислородных тетраэдрах на серу.

Диаграмма состояний  $\text{MgS} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  аналогична диаграмме  $\text{CaS} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ , за исключением твердых растворов, которые в системе с  $\text{MgS}$  не образуются.

В противоположность системам, содержащим  $\text{FeS}$ , явления в сульфидно-силикатных системах щелочно-земельных металлов не отличаются какими-либо существенными особенностями.

Элементарными частицами, присутствующими в расплавах этих систем, являются, по видимому, ионы, часть которых образует кремнекислородные комплексы (возможно с некоторым замещением кислорода серой). Не исключено существование в таких расплавах, в особенности богатых  $\text{SiO}_2$ , также и нейтральных (или почти нейтральных) молекул<sup>1</sup>. Экспериментальные данные о силикатных системах, содержащих посторонние анионы (такие, например, как S, F, Cl и т. д.) еще очень скудны. Предложенные здесь диаграммы являются, насколько нам известно, первыми попытками общего обзора таких систем.

---

<sup>1</sup> Различие между нейтральными молекулами и малозарядными большими ионами (например,  $\text{Si}_{12}\text{O}_{23}^{2-}$ ) может быть и не столь существенно.

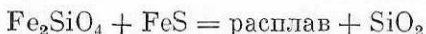
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Дан критический обзор исследований сульфидно-силикатных систем, выяснивший ведущую роль советских ученых в этой области. Разобраны основные методические затруднения, связанные с большой химической активностью сульфидно-силикатных расплавов.

2. Доказано существование истинных растворов FeS в железистых силикатных расплавах, концентрация которых может изменяться от 0 до 100% в зависимости от основности силикатного расплава.

3. Разработана методика, использующая поверхностное течение сульфидных расплавов по железу, для доказательства истинного характера сульфидно-силикатных растворов. Разработаны способы устранения «выползания» расплавов из тиглей во время плавок.

4. Доказано инконгруэнтное плавление фаялита в присутствии сернистого железа согласно схемы



5. Разработан метод изучения инвариантных равновесий для агрессивных веществ, обладающих большой текучестью (метод капиллярного отделения жидкой фазы).

6. Разработан метод фильтрования при высоких температурах для изучения моно-и дивариантных равновесий агрессивных веществ, обладающих большой текучестью.

7. Построена диаграмма состояний системы Fe — FeS — FeO.

8. Построена диаграмма состояний псевдотройной системы FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>.

9. Построена диаграмма состояний четверной системы Fe — FeS — FeO — SiO<sub>2</sub>.

10. Введено представление об ионно-электронных жидкостях.

11. Показано, что добавки CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и железистым силикатным расплавам уменьшают растворимость FeS.

Добавки небольших количеств  $MgO$  не вызывают значительных изменений растворимости.

12. Разработана аппаратура для отбора проб несмешивающихся жидкостей при высоких температурах в заданной атмосфере.

13. Обсуждены причины неприменимости теории понных жидкостей к растворам  $FeS$  в железистых силикатных расплавах.

14. Разработан метод изучения равновесий при высоких температурах (свыше  $2200^{\circ}C$ , метод падающей крупинки).

15. Построена печь с молибденовым нагревателем для исследований до  $2200^{\circ}C$ .

16. Исследовано равновесие между окисью магния и расплавом в системе  $MgO - SiO_2$  до  $2900^{\circ}C$ .

17. Построены диаграммы состояний систем  $MgO - MgS$ ,  $CaO - CaS$ ,  $Mg_2S - Mg_2SiO_4$  и  $CaS - Ca_2SiO_4$ , обнаружены твердые растворы  $CaS$  в  $Ca_2SiO_4$ .

18. Определены температуры плавлений сульфидов щелочно-земельных металлов.

19. Изучено равновесие двух жидких фаз в силикатных системах щелочно-земельных металлов до  $2100^{\circ}C$ . Соотношение критических температур растворимостей соответствует теории микрогетерогенности силикатных расплавов. В полном соответствии с этой теорией показано также, что в системе  $BaO - SiO_2$  расслоение не наступает и при высоких температурах (до  $2500^{\circ}C$ ).

20. Показано, что начиная с  $1600-1700^{\circ}C$  в смесях, содержащих  $CaS$  (или  $MgS$ ) и  $SiO_2$  образуется летучий двусернистый кремний по реакции:  $2CaS + SiO_2 \rightleftharpoons SiS_2 + 2CaO$ .

21. Определены границы области равновесия двух жидких фаз в системах  $CaS - CaO - SiO_2$ ,  $MgS - MgO - SiO_2$ .

22. Даны в основных чертах диаграммы состояний систем  $CaS - CaO - SiO_2$ ,  $MgS - MgO - SiO_2$ .

\* \* \*

Проведенные исследования подтвердили физико-химическую возможность ликвационного отделения сульфидной магмы от силикатной при остывании родоначальной магмы.

Круг вопросов, затронутых в настоящей работе выходит, однако, за первоначально намеченную область ликвидационных явлений в магматических процессах геологии.

Диаграммы состояний систем  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO}$ ,  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ , а также данные о влиянии  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на растворимость  $\text{FeS}$  в железистых силикатных расплавах помогут разобраться в механизме некоторых процессов металлургии цветных металлов.

Заключение о двойственной ионно-электронной природе расплавов, содержащих сульфиды и окислы железа, является, по нашему мнению, важным физико-химическим результатом исследования.

Дальнейшее изучение веществ, ведущих себя в расплавах подобно  $\text{FeS}$  как со стороны отдельных конкретных примеров, так и разбора относящихся сюда вопросов теории, может дать интересные результаты.

В ходе выполнения работы возникла необходимость в решении ряда экспериментально-методических задач. Эти задачи разделяются на две группы.

Одна из них связана с исследованиями при температурах, превышающих  $1700^\circ$  и даже  $2500^\circ \text{C}$ .

Разработанные нами способы экспериментирования при высоких температурах могут найти разнообразные применения для исследований в этой области. В частности метод падающей крушинки может быть использован для изучения очень важных систем тугоплавких веществ при температурах порядка  $3000-4000^\circ \text{C}$ , что представляет большой научный интерес, т. к. сведений о поведении веществ при этих температурах очень мало.

Другая группа методических задач связана с изучением при высоких температурах агрессивных веществ (расплавы  $\text{FeS} + \text{FeO}$ ).

Необходимость разработки специальных приемов экспериментирования для этих систем вызвана, как нам кажется, упомянутой выше двойственной электронно-ионной природой сульфидов и окислов железа.

Методы экспериментирования, разработанные в настоящем исследовании, могут быть использованы для изучения систем, имеющих большое техническое значение, в особенности в металлургии цветных металлов (например,  $\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S} - \text{FeO}$  — система, включающая основные компоненты медного штейна).

Методы капиллярного отделения жидкой фазы, фильтрования при высоких температурах и отбора проб для определения составов несмешивающихся жидкостей дают возможность полного изучения диаграмм таких систем.

\* \* \*

Почти все результаты настоящего исследования изложены автором в следующих статьях.

1. «О растворимости сернистого железа в железистых силикатных расплавах». Докл. Акад. Наук СССР, 1947, 58, 2005.
2. «О большой текучести сульфидных расплавов и возможном геологическом значении этого явления». Докл. Акад. Наук СССР, 1948, 63, 187.
3. «К диаграмме состояния системы  $\text{FeS} - \text{Fe}_2\text{SiO}_2$ ». Докл. Акад. Наук СССР, 1948, 59, 513.
4. «Новый метод определения инвариантного равновесия фаз при высоких температурах». Докл. Акад. Наук СССР, 1949, 65, 167.
5. «Итоги экспериментальных исследований сульфидно-силикатных систем». Тр. Инст. геол. наук, Акад. Наук СССР, 1950, вып. 121, 12.
6. «Растворимость сернистого железа в железистых силикатных расплавах». Тр. Инст. геол., наук Акад. Наук СССР, 1950, вып. 121, 39.
7. «Экспериментальное определение гетерогенных равновесий методом фильтрования при высоких температурах». Докл. Акад. Наук СССР, 1950, 70, 47.
8. «Система  $\text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ ». Докл. Акад. Наук СССР, 1950, 70, 245.
9. «Об ионно-электронных жидкостях». Докл. Акад. Наук СССР, 1950, 71, 701.
10. «Равновесие двух несмешивающихся жидкостей в силикатных системах щелочноземельных металлов». Докл. Акад. Наук СССР, 1951, 76, 93.
11. «Растворимость сернистого железа в железистых силикатных расплавах, содержащих  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ». Тр. Инст. геол. наук, Акад. Наук СССР, 1951, вып. 137, петрогр. сер., № 40, 83.
12. «Равновесие несмешивающихся жидкостей в системах  $\text{CaS} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  и  $\text{MgS} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ». Тр. 4-го Совещ. по эксперим. мин. и петр., вып. 1. М., Изд. Акад. Наук СССР, 1951.
13. «Система  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ ». Изв. Акад. Наук СССР, сер. геол., 1951, № 6, 128.
14. «Система  $\text{Fe} - \text{FeS} - \text{FeO}$ ». Докл. Акад. Наук СССР, 1951, 80, 893.
15. «О природе железистых силикатных расплавов и растворов  $\text{FeS}$  в них». Докл. Акад. Наук СССР, 1951, 81, 67.

Л-164364 Тип. заказ № 617.

Подп. в печ. 23/IX-1952 г.

Формат бум. 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub> Печ. л. 1,43

Уч.-издат. 1,43 Тираж 100

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