

К. т. н. **А. М. Игнатова**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **В. И. Верещагин**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 552.3(235):666.61./63

## ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД ЗАПАДНОГО УРАЛА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ КАМЕННОГО ЛИТЬЯ

Объектом исследования являются магматические породы Западного Урала, расположенные преимущественно на территории Пермского края, на территориях с развитыми коммуникациями. Результаты оценки пригодности получены по данным аналитических исследований и экспериментальным данным по результатам петрографического и дифференциально-термического анализов; количественные данные петрографического анализа получены с применением программного обеспечения ImageJ-Fiji. Установлено, что при плавлении магматических пород Западного Урала протекают реакции, способствующие образованию пироксеновой фазы диопсид-геденбергитового состава. Это позволяет получать мономинеральный состав литых изделий и указывает на пригодность сырьевых источников к получению материалов по технологии каменного литья.

**Ключевые слова:** каменное литье, минеральное сырье, магматические породы, неметаллические тугоплавкие материалы, пироксеновое литье, кристаллизация, метод CIPWD, ImageJ-Fiji.

Технология каменного литья относится к технологиям силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и объединяет получение стеклокристаллических материалов путем кристаллизации расплавов основных и ультраосновных магматических горных пород и/или близких к ним техногенных образований [1, 2]. Камнелитые материалы в основном применяют для изготовления износостойких и огнеупорных футеровочных изделий [3]. В настоящее время проведена оценка пригодности 40 % всего объема природного сырья РФ для получения каменного литья. В литературе представлены данные 1960–1970 гг. о месторождениях магматических горных пород, которые расположены на северо-западе и в центрально-восточной части РФ, а также на территории Украины (табл. 1, рис. 1). Сырьевые ресурсы, перспективные для технологии

каменного литья, размещены и на территории Западного Урала (см. рис. 1), однако известные данные об их химическом составе [4] и пригодности к получению волокна методами «базальтовых технологий» [5] в силу технологической специфики не могут быть применены для оценки их пригодности к получению камнелитых материалов.

Цель настоящей работы — оценка пригодности природного сырья Западного Урала для технологии каменного литья с применением диаграмм состояния основных оксидных систем, а также петрографического и дифференциально-термического анализов. Показателями, позволяющими первично охарактеризовать потенциальный источник как сырье для каменного литья, являются коэффициент кислотности [6], пироксеновый модуль [7] и степень однородности [8]. Рекомендованные значения этих показателей [9] для камне-

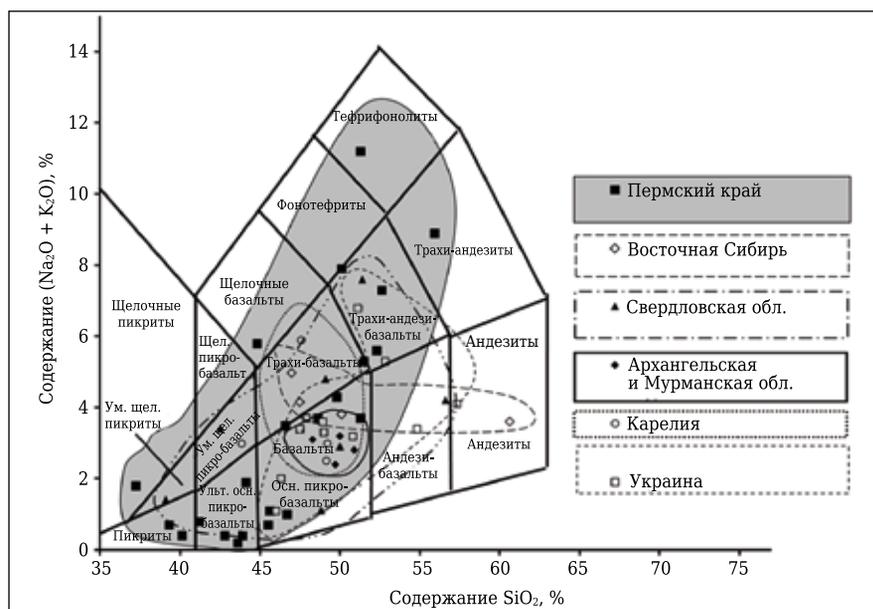
Таблица 1. Химический состав магматических пород РФ и Украины

Регион	Содержание компонента, мас. %								$K_{\text{общ}}$	$M_{\text{py}}$	CO*
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO+ + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O + + Na <sub>2</sub> O			
Республика Карелия	43-49	0,5-1,0	13-16	12-16	-	6-10	5-9	2-6	1,72-1,94	2,7-3,0	0,8
Архангельская и Мурманская обл.	48-50	0,4-0,7	11-25	5-12	0,2-1,0	2-13	9-11	2-3	1,70-3,13	2,3-3,0	0,7
Восточная Сибирь	46-50	1-3	14-16	11-14	-	5-9	8-12	3-4	1,8-2,1	2,8-3,0	0,8
Свердловская обл.	40-55	1-3	13-20	10-15	0,1-1,0	5-13	4-13	1-8	1,6-2,5	2,3-3,1	0,7
Украина	46-58	0,5-1,5	14-21	6-13	0-10	2-7	3-10	2-10	1,7-2,7	2,5-3,0	0,7

\* 1 — полностью однородное, 0 — полностью неоднородное.

✉  
А. М. Игнатова  
E-mail: iamptu@gmail.ru

литейного сырья: коэффициент кислотности  $K_{\text{общ}}$  1,5–2,0, пироксеновый модуль  $M_{\text{py}}$  2,8–3,0, степень однородности CO от 0,7 и выше [10]. Значения этих показателей для рассматриваемых горных пород Западного Урала и их оксидный состав приведены в табл. 2. Представленные данные позволяют



**Рис. 1.** Классификационная диаграмма магматических пород

утверждать принципиальную возможность использования горных пород Западного Урала для получения камнелитых материалов. Согласно первичной оценке, наилучшими показателями пригодности обладают породы Ломовского месторождения и Верхнекойвинского массива, поэтому именно для них проведена расширенная оценка пригодности для технологии каменного литья.

Расширенная оценка пригодности основана на конкретизации требований, предъявляемых к петруггическому сырью, которые изложены в работах И. Е. Липовского, В. А. Дорофеева, А. Пеликана, Г. А. Рашина и Б. Х. Хана [11, 12]. В совокупности эти требования устанавливают необходимость использования сырья, обеспечивающего получение литого материала мономинерального состава с низкой температурой плавления. В экспериментальных работах А. И. Цветкова по получению мономинерального литья [13] отмечается, что для достижения мономинерального состава отливок из расплава горных пород перспективными являются те разновидности сырья, продукты кристаллизации которых содержат значительную долю соединений пироксенового типа. Эти соединения, как правило, образуют твердые растворы

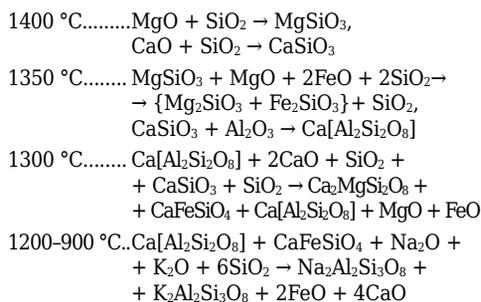
как между собой, так и между сопутствующими соединениями, встречающимися в породе (оксиды тугоплавких металлов, амфиболитовые соединения и т. д.), что и способствует при правильно подобранном режиме термообработки расплава формированию мономинерального материала.

Для определения продуктов кристаллизации горных пород Западного Урала, обладающих наилучшими первичными показателями пригодности, использовали тройные диаграммы состояния  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-SiO_2$  и  $CaO-FeO-SiO_2$  [14] с указанием фигуративных точек и составов природного сырья Западного Урала (рис. 2–4). При анализе положения фигуративных точек на диаграммах были получены соответствующие промежуточные кривые плавкости для пород Ломовского месторождения и Верхнекойвинского массива, по которым методом интегрирования были определены усредненные кривые плавкости (рис. 5). С использованием кривых плавкости и химического состава пород как исходных данных для расчетов по детализированной методике CIPWD (D — Дубровский) [15] получен модальный состав продуктов кристаллизации и сформулирована «минальная матрица» (в данном контексте —

**Таблица 2. Химический состав и степень однородности магматических пород Западного Урала**

Месторождение	Содержание компонента, мас. %								K <sub>общ</sub>	M <sub>py</sub>	CO
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O			
Сарановский массив	42,8–50,1	0,1–0,3	14,5–29,2	1,2–8,8	<0,1	1,6–15,8	7,2–16,2	0,4–7,9	2,0–2,7	2,5–2,9	0,6
Шакюревский массив	41,2–52,3	0,3–1,8	10,3–19,0	4,9–21,0	0,1–0,2	6,6–19,5	5,6–12,5	0,8–5,6	1,6–2,0	2,8–3,1	0,6
Усьвинский комплекс	43,6–52,6	0,4–3,4	8,1–18,1	3,8–26,3	<0,3	2,2–18,2	1,3–13,7	0,2–7,3	1,2–3,0	2,3–3,5	0,6
Ломовское	46,6–48,6	3,0–4,4	12,4–13,3	8,6–13,3	0,1–0,2	3,7–4,2	8,3–8,5	3,5–3,7	1,8–2,0	2,6–2,8	0,8
Верхнекойвинский массив	40,1–43,9	0,9–1,6	4,0–7,2	10,0–16,2	0,16–0,2	20,0–27,5	1,4–7,2	<0,4	1,3–2,9	2,4–3,8	0,7
Кусьинский массив	44,1–51,5	1,1–2,8	13,2–16,7	5,5–18,7	0,1–0,2	2,9–9,0	4,0–14,8	1,9–5,3	1,4–3,0	2,4–3,3	0,6
Хмелевский массив	37,2–44,8	3,0–5,5	8,9–16,6	9,6–24,6	0,2–0,3	4,9–11,0	6,0–10,6	1,8–5,8	1,1–1,6	3,0–3,6	0,7
Дублинский камень	39,3–49,8	1,7–4,9	6,6–12,7	5,6–47,4	0,2–0,4	1,7–6,9	5,3–10,4	0,7–4,3	1,3–1,7	2,7–3,1	0,6
Журавликский массив	45,5–55,9	0,7–3,5	11,7–16,5	6,2–25,5	<0,3	3,7–9,3	1,5–12,4	0,7–8,9	1,8–2,3	2,6–3,0	0,6

минеральное соединение переменного состава) характерных для горных пород Ломовского месторождения и Верхнекойвинского массива. Графические зависимости, характеризующие динамику изменения химического состава жидкой фазы в процессе затвердевания и кристаллизации их расплавов, приведены в табл. 3 и показаны на рис. 6. В совокупности расчетные данные позволяют представить последовательность фазообразования в расплавах пород Ломовского месторождения и Верхнекойвинского массива следующим образом:



Для рассмотренных расплавов характерными ликвидусными фазами являются псевдоволластонит  $\alpha$ - $CaSiO_3$  и энстатит  $MgSiO_3$ . Эти фазы являются нестабильными, псевдоволластонит при температуре около 1380 °C превращается в волластонит  $\beta$ - $CaSiO_3$  и взаимодействует с компонентами расплава, образуя анортит. Энстатит при взаимодействии с жидкой фазой образует более стабильное соединение  $Mg_2SiO_4$ , затем происходит частичное замещение ионов магния ионами железа, в результате которого образуется твердый раствор фаялит + форстерит = оливин. Анортит при дальнейшем взаимодействии с компонентами расплава образует геленит; при этом происходят частичное восстановление волластонита и дисиликатизация. Геленит при взаимодействии с оливинном, волластонитом и оксидами из расплава образует твердый раствор диопсид + геденбергит; при этом частично восстанавливается анортит. Завершение кристаллизации происходит при взаимодействии диопсида и геденбергита с оксидами калия и натрия и жидкой фазой, в которой к этому времени создается высокая концентрация кремнезема. Результат этой реакции — появление альбита, который совместно с анортитом образует твердый раствор плагиоклаза и ортоклаза. Составу остаточной жидкой фазы соответствует положение на диаграмме состояния в зоне бинодальной ликвации, остаточная

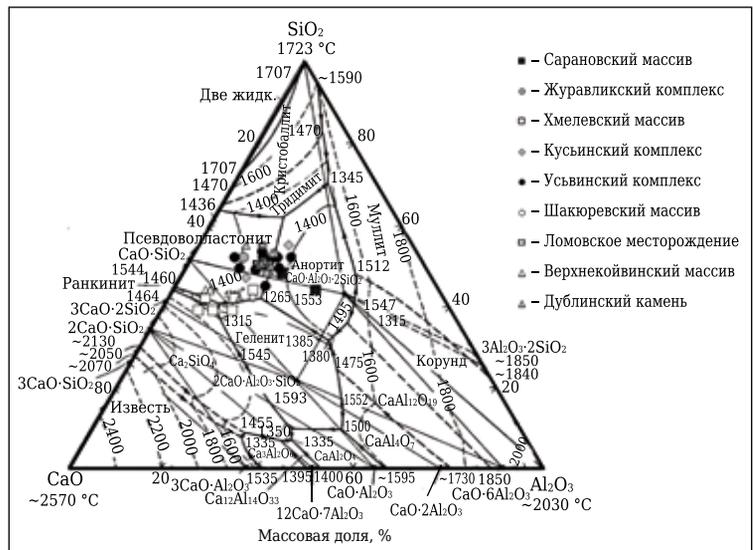


Рис. 2. Диаграмма системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

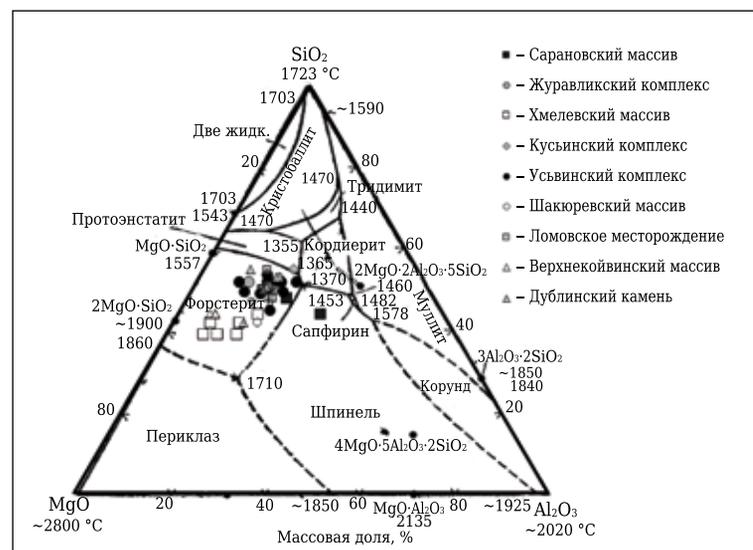


Рис. 3. Диаграмма системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

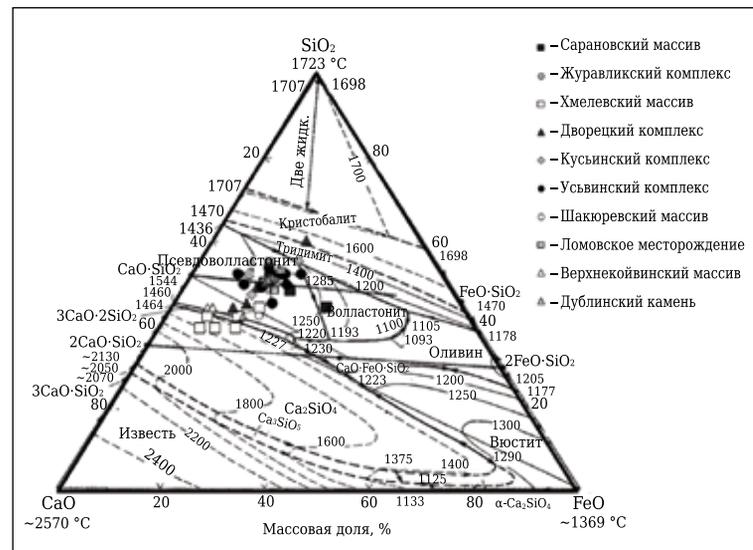


Рис. 4. Диаграмма системы CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>

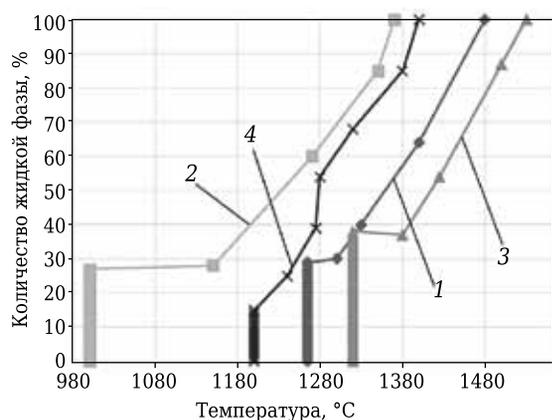


Рис. 5. Кривые плавкости: 1 — CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; 2 — CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>; 3 — MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; 4 — средняя

фаза переходит в твердое состояние без кристаллизации и образует стеклофазу. Представленная последовательность и результаты расчета указывают на то, что конечными продуктами кристаллизации являются плагиоклаз, клинопироксен и стеклофаза. Для рассмотренных образцов сырья был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого представлены в табл. 4.

Таблица 3. Модальный состав продуктов кристаллизации и перечень нормативных миналов

Продукт кристаллизации	Миналы	Состав миналов
Плагиоклаз	Анортит	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
	Альбит	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Полевой шпат	Ортоклаз	K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
	Энстатит	MgSiO <sub>3</sub>
Ортопироксен	Форстерит	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Диопсид	CaMg(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )
Клинопироксен	Геденбергит	CaFeSiO <sub>4</sub>
	Фаялит	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Оливин	Форстерит	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

Таблица 4. Результаты термогравиметрического анализа магматических пород Пермского края и их петрохимической оценки

Объект анализа	Начало плавления, °C	Конец плавления, °C	Дополнительные эффекты (°C / потеря массы, %)
Сарановский массив	1161	1329	603/1,8
			834/10,3
Шакюревский массив	1121	1359	801/-
			954/-
			1088/-
Ломовское месторождение	1173	1322	636/1,11
			833/0,43
			1113/1,08
			604/0,15
Усьвинский и Кусьинский комплексы	1112	1324	815/0,55
			828/0,68
			849/0,15
			926/0,39
			978/0,43
			1011/0,30
Журавликский комплекс	1074	1305	576/0,87
			651/1,24
			784/-
Верхнекойвинский массив	1147	1302	918/1,29
			750/0,27
			918/0,89

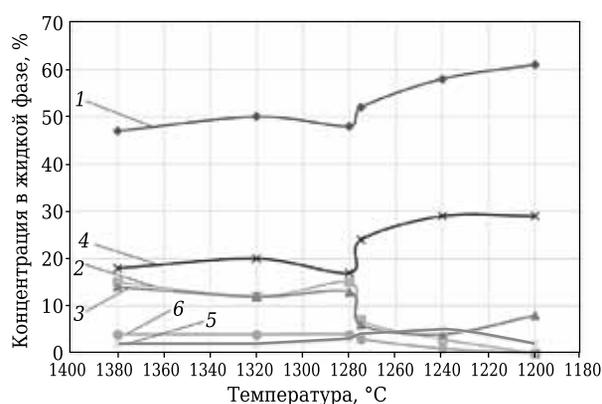


Рис. 6. Изменение концентрации компонентов жидкой фазы в процессе затвердевания: 1 — SiO<sub>2</sub>; 2 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 — MgO; 4 — CaO; 5 — Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O; 6 — FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Наиболее ранние термические эффекты наблюдаются при 500–600 °C. Эти эффекты связаны с выделением конституционной воды из минеральных соединений, содержащих гидроксильную группу (амфиболиты). Следующие эффекты зафиксированы при 800–820 °C, что позволяет говорить о выделении энстатита как продукта аморфизации и дисилакции дегидратированных амфиболитовых фаз. Характерные эндотермические эффекты при 920–980 °C свидетельствуют о разложении сложных фаз с образованием анортита Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], волластонита CaSiO<sub>3</sub> и кварца SiO<sub>2</sub>. В присутствии жидкой фазы зафиксированы эндотермические эффекты при 1100–1200 °C, которые характерны для диопсида CaMg(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) и оливина (Mg,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]. Эффекты, характеризующие начало плавления, зафиксированы при 1224–1390 °C. При охлаждении возникают пики в диапазоне 1100–1150 °C, соответствующие термическим эффектам, характерным для диопсидов. Широкий интервал и характер эффектов указывают на то, что последовательные процессы кристаллизации фаз и их взаимодействия протекают в несколько этапов, как и предполагалось ранее.

Переплавленные образцы горных пород исследовали методом петрографии [16] с последующей оценкой полученных изображений универсальным программным обеспечением ImageJ-Fiji (рис. 7). Установлено, что после переплава с последующим охлаждением со скоростью 50 °C/ч в структуре горных пород Ломовского месторождения и Верхнекойвинского массива образуются ортопироксен (12 %), клинопироксен (78 %) и сте-

клофаза. Наблюдается выделение энстатита как продукта аморфизации и дисилакции дегидратированных амфиболитовых фаз. Характерные эндотермические эффекты при 920–980 °C свидетельствуют о разложении сложных фаз с образованием анортита Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], волластонита CaSiO<sub>3</sub> и кварца SiO<sub>2</sub>. В присутствии жидкой фазы зафиксированы эндотермические эффекты при 1100–1200 °C, которые характерны для диопсида CaMg(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) и оливина (Mg,Fe)<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]. Эффекты, характеризующие начало плавления, зафиксированы при 1224–1390 °C. При охлаждении возникают пики в диапазоне 1100–1150 °C, соответствующие термическим эффектам, характерным для диопсидов. Широкий интервал и характер эффектов указывают на то, что последовательные процессы кристаллизации фаз и их взаимодействия протекают в несколько этапов, как и предполагалось ранее.

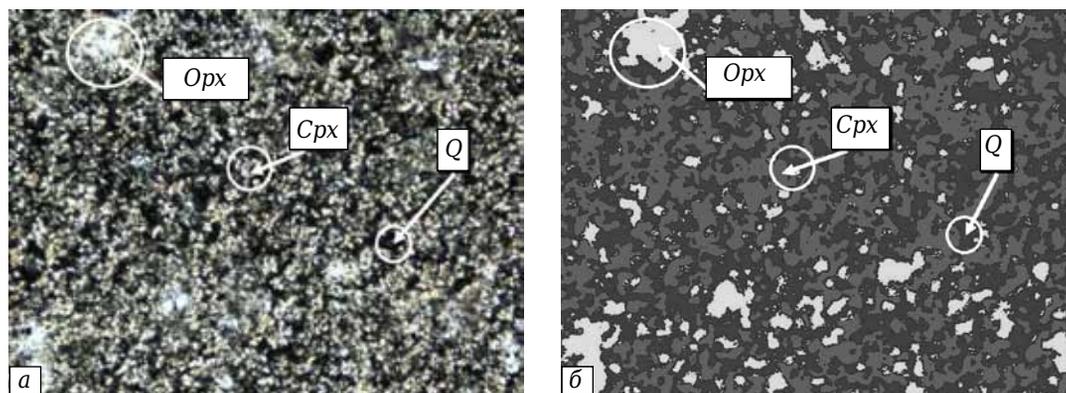


Рис. 7. Структура литого образца породы Ломовского месторождения: а — петрографический шлиф,  $\times 200$ ; б — результат автоматизированного анализа; Орх — ортопироксен, Срх — клинопироксен, Q — аморфная фаза

клофаза (10 %), что согласуется с аналитическими прогнозами.

Таким образом, проведена оценка магматических пород Западного Урала и доказана их принципиальная пригодность в качестве сырья для каменного литья. Установлены схемы образования минеральных фаз при их плавлении, для фаз сформулирована характерная «минальная матрица» и получены зависимости, характеризующие состав жидкой фазы в динамике затвердевания. Доказано, что при переработке расплавов магматических пород Западного Урала технологией каменного литья

протекают реакции, способствующие образованию пироксеновой фазы диоксид-геденбергитового состава, что позволяет получать мономинеральный состав литых изделий. Среди исследованных разновидностей сырья наилучшими показателями пригодности, а именно оптимальными показателями степени однородности, коэффициента кислотности и пироксенового модуля, а также оптимальным температурным интервалом плавления 1170–1320 °С и способностью к кристаллизации с образованием пироксеновых фаз, обладают породы Ломовского месторождения.

#### Библиографический список

1. Wang, J.-S. Mechanical characteristics of fused cast basalt tube encased in steel pipe for protecting steel surface / J.-S. Wang, J.-D. Kim, H.-J. Yoon // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2009. — № 19. — P. 935–940.
2. Agnieszka, F. Elementy EUTIT z topionego bazaltu do stosowania w sieciach kanalizacyjnych / F. Agnieszka. — Instytut Techniki Budowlanej, 2011. — 150 s.
3. Kopecky, L. Crystallization and Properties of Basalt Castings and Natural Basalt from the SLAPANY Deposit / L. Kopecky. — EUTIT, 2001.
4. Kopecky, L. R. The cast basalt industry Annals [M] / L. R. Kopecky, J. N. Voldan. — New York : Academy of Science, 2000.
5. Джигирис, Д. Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д. Д. Джигирис, М. Ф. Махова. — М. : Теплоэнергетик, 2002. — 416 с.
6. Артемов, А. О. Минералого-петрографическая характеристика техногенных минеральных ресурсов Урала и Предуралья для их переработки петругрией / А. О. Артемов, С. В. Наумов, А. М. Игнатова, М. Н. Игнатов // Георесурсы. — 2012. — № 6 (48). — С. 79–83.
7. Игнатова, А. М. Потенциал минерально-сырьевой базы Урала для создания сварочных материалов : монография / А. М. Игнатова, М. Н. Игнатов, С. В. Наумов. — Пермь : Гармония, 2014. — 148 с.
8. Липовский, И. Е. Камнелитейное производство / И. Е. Липовский, В. А. Дорофеев. — М. : Металлургия, 1965.
9. Пеликан, А. Плавленые камни / А. Пеликан. — М. : Металлургиздат, 1959.
10. Рашин, Г. А. Петрохимический метод оценки сырья для каменного литья / Г. А. Рашин, С. Д. Четвериков // Изв. вузов. Геология и разведка. — 1964. — № 9.
11. Хан, Б. Х. Влияние некоторых технологических факторов на структуру и минеральный состав каменного литья : сборник «Проблемы каменного литья» / Б. Х. Хан [и др.]. — Киев : Ин-т техн. инф., 1968.
12. Ефремова, С. В. Петрохимические методы исследования горных пород : справ. пособие / С. В. Ефремова, К. Г. Стафеев. — М. : Недра, 1985. — 511 с.
13. Цветков, А. И. Некоторые данные по кристаллизации плавленого диабазы : тр. 2-го Совещания по экспериментальной минералогии и петрографии / А. И. Цветков. — М.-Л. : изд-во АН СССР, 1937. — С. 209–229.
14. Игнатова, А. М. Исследование доли летучих компонентов при термическом разложении сварочных материалов на основе синтетических минеральных сплавов : сб. материалов конф. «Исследование материалов с использованием метода термического анализа, калориметрии и сорбции газа» / А. М. Игнатова, С. В. Наумов. — СПб. : Гипроникель, 2012. — С. 14–22.
15. Дубровский, М. И. Методические рекомендации. Рациональная классификация амфиболов и метод расчета их кристаллохимических формул на минальные / М. И. Дубровский. — Апатиты : изд. Кольского филиала АН СССР, 1981. — 64 с.
16. Белов, Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами / Н. В. Белов. — М. : АН СССР, 1961. ■

Получено 30.06.16

© А. М. Игнатова, В. И. Верещагин, 2016 г.