

Е. И. СЕМЕНОВ

УЛЬВОШПИНЕЛЬ В ТИТАНОМАГНЕТИТАХ
ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Ульвошпинель $\text{Fe}_2 \cdot \text{TiO}_4$ впервые установлена в 1946 г. Ф. Могенсеном (Mogensen, 1946) в титаномагнетитовых рудах острова Ульво (Швеция). Этот минерал, кристаллизующийся в структурном типе шпинели, был ранее предсказан В. М. Гольдшмидтом и синтезирован Т. Бартом и Е. Позняком (Barth and Posnjak, 1932). По своим свойствам ульвошпинель очень близка к магнетиту и ранее за него принималась.

В настоящее время ульвошпинель установлена в титаномагнетитовых месторождениях Гренландии (Vincent and Phillips, 1954), Швеции, Германии, Ю. Африки, США (Ramdohr, 1953), Канады, Японии, Индии (Buddington, Fahey and Vlasidis, 1955). По данным П. Рамдора (1953), ульвошпинель отмечается также при микроскопическом изучении музейных образцов титаномагнетитов Урала (Денежкин Камень, Качканар).

Как показывают наши исследования, ульвошпинель является характерной составной частью некоторых титаномагнетитов Хибинского массива нефелиновых сисситов (Кольский п-ов).

Титаномагнетит пользуется широким распространением в ийолит-уртитовых и апатит-нефелиновых породах и пегматитах Хибинского массива, где образует неправильной формы зерна, жилы и линзы в массиве нефелина, эгирина и апатита.

Обычно титаномагнетит находится в виде зернистых агрегатов и сплошных масс размером до 10 см. Изредка он образует изометричные кристаллы со штриховкой на гранях.

В табл. 1 приведены результаты химических анализов титаномагнетита Хибинского массива. Спектральным анализом дополнительно установлено присутствие в титаномагнетите V, Sr (средние линии), Co, Ni, Zn (слабые линии). Анализы № 1, 2 и 3 при пересчете состава титаномагнетита на ильменит и магнетит устанавливают существенный избыток FeO. Этот признак является наиболее характерным для установления присутствия ульвошпинели $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (64% TiO_2 и 36% FeO), которая содержит закисного железа значительно больше, чем магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$.

Присутствие ульвошпинели четко устанавливается при рентгенометрическом исследовании титаномагнетита Хибин. На дебаеграмме титаномагнетита из апатит-нефелиновых руд горы Кукиевумчорр (табл. 2) четко видно утолщение (близ центрального пучка) и образование пар линий (ближе к краям дебаеграммы, где больше разрешающая способность). Изучение дебаеграммы показывает, что одни линии в этих парах

Таблица 1

Результаты химических анализов титаномагнетита

Компоненты	№ 1 Крупнозернистый из апатитового тела, Кунисвумчорр		№ 2 Крупнозернистый из уррита, Юкспор		№ 3 Зернистый из апатитового тела, Кунисвумчорр		№ 4 Крупновристаллический из сфенового уррита, Юкспор	
	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество	вес. %	атомное количество
TiO ₂	18,00	0,225	17,36	0,217	16,32	0,203	19,02	0,237
SiO ₂	—	—	0,50	0,008	0,48	0,008	1,03	0,017
Al ₂ O ₃	1,00	0,019	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	36,86	0,460	39,29	0,492	42,51	0,532	41,72	0,534
FeO	41,04	0,572	39,73	0,553	38,45	0,535	37,17	0,517
MgO	2,40	0,059	1,66	0,041	1,36	0,033	0,54	0,013
MnO			1,27	0,018	0,12	0,002	—	—
Сумма	99,30		99,81		99,24		99,48	
Уд. вес	5,017		4,998		5,002		4,984	
Аналитик	В. А. Молева		Т. Ф. Корзухина		Е. В. Искюль			
Автор	А. Н. Лабунцов (1937)							

принадлежат магнетиту ($a_0 = 8,40\text{Å}$), а другие — ульвошпинели ($a_0 = 8,51\text{Å}$). Таким образом, несмотря на незначительную разницу в параметрах магнетита и ульвошпинели, по дебаеграмме возможно установить присутствие последней в титаномагнетите (при достаточных ее содержаниях). Линий ильменита на дебаеграмме не установлено.

Зная размер элементарной ячейки ульвошпинели ($a_0 = 8,51\text{Å}$) можно вычислить теоретический удельный вес этого минерала — $D = 1,65 \frac{nM}{V}$, где n — число молекул в ячейке (для шпинелей — 8), M — молекулярный вес Fe_2TiO_4 (224), V — объем ячейки ($V = a_0^3 = 616$). $D = \frac{1,65 \cdot 8 \cdot 224}{616} = 4,80\text{г/см}^3$. Молекулярный вес ульвошпинели почти такой же, как у магнетита (232), однако размеры элементарной ячейки значительно больше. Поэтому удельный вес ульвошпинели (4,80) меньше, чем у магнетита (5,20).

При микроскопическом изучении хибинского титаномагнетита обычно обнаруживаются закономерные прорастания магнетита ильменитом. Тонкие (0,5—2,5 μ) пластинки ильменита располагаются в магнетите в виде двух пересекающихся систем, образуя решетчатую структуру распада смеси (Лабунцов и Искюль, 1937). Ильменит также встречается по периферии зерен магнетита по прожилкам в них. Диагностика ульвошпинели под микроскопом затруднительна. Титаномагнетит с высоким содержанием ульвошпинели обладает необычной коричневатой окраской. При самых больших увеличениях намечается существование эвтектидных сростаний магнетита и коричневатой ульвошпинели. Попытки установить присутствие ульвошпинели с помощью электронной микроскопии пока успехом не увенчались.

На рис. 1 приведена кривая нагревания титаномагнетита с горы Ку-кисвумчорр, содержащего около 36% ульвошпинели (табл. 1, № 1). На этой кривой отмечаются экзотермические эффекты с максимумами при 300, 540, 630°. По данным Е. Шмидта и Ф. Вермаса (Schmidt u. Vermaas, 1954) кривые нагревания магнетита имеют два экзотермических эффекта с максимумами при 360 и 800°. Первый эффект связан с окислением закисного железа на поверхности частиц магнетита, второй — с окислением его во внутренних частях. Дополнительный экзотермический эффект при 540° на кривой нагревания описываемого титаномагнетита обусловлен, вероятно, окислением ульвошпинели. Действительно, по данным Н. И. Щепочкиной (автореферат, ИГЕМ АН СССР, 1956) на кривой нагревания синтетической ульвошпинели отмечается экзотермический эффект при 450°.

Таблица 2
Межплоскостные расстояния, измеренные по дебаграмме хибинского титаномагнетита *

l	d	(hkl)	α_0 магнетит	α_0 ульвошпинель
2	4,81			
7	2,97	(220)'	8,40	
4	2,57	(311)''		8,51
10	2,53	(311)'	8,39	
8	2,10	(400)'	8,40	
4	1,714	(422)'	8,39	
3	1,635	(511)''		8,50
8	1,614	(511)'	8,38	
4	1,509	(440)''		8,53
8	1,486	(440)'	8,40	
2	1,282			
6	1,094			

* Аналитик Н. И. Органова.

Таблица 3
Соотношение магнетита, ильменита и ульвошпинели в хибинских титаномагнетитах

№ анализа	Магнетит	Ильменит	Ульвошпинель
1	52	12	36
2	53	15	32
3	57	22	21
4	53	44	3

(табл. 1, № 2), который содержит (с учетом изоморфных примесей, в молекулярных количествах) 217 TiO_2 , 612 FeO и 246 Fe_2O_3 . Количество магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$ соответствует количеству Fe_2O_3 , равному 246. Оставшиеся 366 FeO и 217 TiO_2 распределяются между ильменитом $FeO \cdot TiO_2$ (x) и ульвошпинелью $2FeO \cdot TiO_2$ (y).

Отсюда

$$x + 2y = 366(FeO)$$

$$x + y = 217(TiO_2)$$

Дополнительный экзотермический эффект при 540° на кривой нагревания описываемого титаномагнетита обусловлен, вероятно, окислением ульвошпинели. Действительно, по данным Н. И. Щепочкиной (автореферат, ИГЕМ АН СССР, 1956) на кривой нагревания синтетической ульвошпинели отмечается экзотермический эффект при 450°.

Как показывают результаты микроскопического и рентгенометрического изучения, в состав хибинского титаномагнетита входят три минерала: магнетит, ильменит и ульвошпинель. Химическим анализом установлено содержание также трех главных компонентов: FeO , Fe_2O_3 , TiO_2 . Количество магнетита в титаномагнетите можно вычислить по содержанию Fe_2O_3 . В состав ильменита и ульвошпинели входят одни и те же компоненты — FeO и TiO_2 , но в разных соотношениях. Количества этих минералов можно определить, решив систему двух уравнений с двумя неизвестными.

Для примера определим соотношение магнетита, ильменита и ульвошпинели в титаномагнетите горы Юкспор

Решив эти уравнения, находим, что в данном титаномагнетите содержится 149 частей ульвошпинели, 68 — ильменита и 246 — магнетита. Отсюда можно вычислить, что титаномагнетит состоит из 53% магнетита, 32% ульвошпинели и 15% ильменита. Результаты аналогичных подсчетов для других образцов титаномагнетита приведены в табл. 3. Они показывают, что наиболее обогащен ульвошпинелью титаномагнетит № 1.

Титаномагнетит № 4 содержит очень немного ульвошпинели и почти поровну сложен магнетитом и ильменитом.

Таблица 3

Соотношение магнетита, ильменита и ульвошпинели в хибинских титаномагнетитах

№ анализа	Магнетит	Ильменит	Ульвошпинель Б
1	52	12	36
2	53	15	32
3	57	22	21
4	53	44	3

Обращает на себя внимание тот факт, что содержание магнетита в хибинском титаномагнетите довольно постоянно и составляет около 55%, а содержание TiO_2 — около 18%. Эти особенности характерны для титаномагнетита не только хибинского, но и ряда других месторождений. На диаграмме (рис. 2) хорошо видно, что существенные изменения претерпевает в хибинском титаномагнетите

лишь соотношение ильменита и ульвошпинели, содержания которых оказываются обратно пропорциональными. Характерно, что точки состава этих титаномагнетитов оказываются на одной прямой.

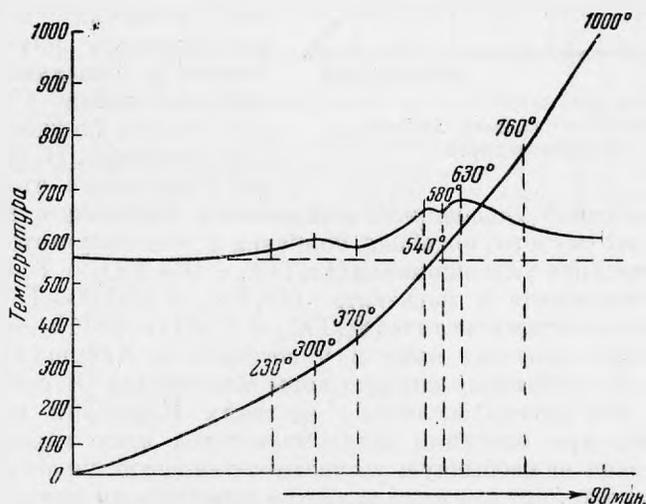


Рис. 1. Кривая нагревания титаномагнетита, содержащего ульвошпинель

Постоянное содержание в титаномагнетите около 50% магнетита свидетельствует, вероятно, о том, что первичный минерал, за счет распада которого образовался титаномагнетит, имел состав $Fe^{++}Fe_2^{+++}O_4 \cdot Fe_2TiO_4 = Fe_{1,5}Fe^{+++}Ti_{0,5}O_4$ (при равных соотношениях молекул магнетита и ульвошпинели) или что такой состав имеет эвтектика магнетита и ульвошпинели.

Обратно пропорциональную зависимость между содержаниями ильменита и ульвошпинели в титаномагнетитах, по-видимому, можно объяснять тем, что ильменит образуется за счет ульвошпинели при ее окислении (Ramdohr, 1953)

Ульвошпинель Fe_2TiO_4 является редким минералом, образующимся в титаномагнетитовых рудах в сильно восстановительных условиях при резком недостатке кислорода. Хибинские титаномагнетиты, образовавшиеся в апатит-нефелиновых и ийолит-уртитовых породах в высокотемпературных, резко восстановительных условиях (содержание $18,2 \text{ TiO}_2$ отвечает, по А. Баддингтону (1955) температуре $1000-1200^\circ$), часто со-

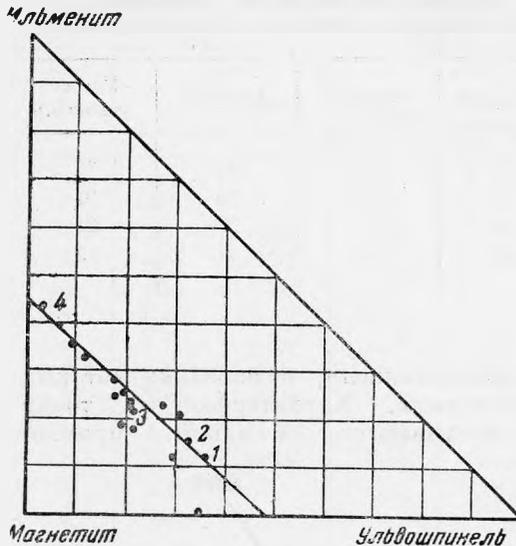


Рис. 2. Диаграмма состава хибинских титаномагнетитов

держат значительные количества ульвошпинели. В то же время, как показывают рентгенометрические исследования, выделения титаномагнетита в ряде пегматитов и пород (хибиниты, луявриты) не содержат ульвошпинели и целиком состоят из магнетита и ильменита.

Переход ульвошпинели в более окислительной обстановке в ильменит (и магнетит) может, вероятно, происходить и при низкотемпературных процессах (вплоть до гипергенных?). Более вероятно, что в гипергенных условиях неустойчивая ульвошпинель интенсивно замещается окислами и гидроокислами титана и трехвалентного железа (лейкоксенизация). Действительно, Н. И. Щепочкиной установлено, что при нагре-

вании синтетической ульвошпинели отмечается прибавка в весе $6,76\%$. Как показывают расчеты, подобная прибавка в весе получается при реакции лейкоксенизации ульвошпинели ($\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), а не при образовании ильменита и магнетита ($\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + 0,33 \text{ O} \rightarrow \text{FeTiO}_3 + 0,33 \text{ Fe}_3\text{O}_4$) или ильменита и гематита ($\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + 0,50 \text{ O} \rightarrow \text{FeTiO}_3 + 0,50 \text{ Fe}_2\text{O}_3$).

Ульвошпинель отмечена нами и в соседнем с Хибинским Ловозерском массиве (в уртитовых породах горы Маннепах). Вероятно ее распространение и в других щелочных массивах Кольского полуострова. Действительно, при описании титаномагнетитов этих массивов многие авторы указывали на необычную розовато-коричневую окраску магнетита в отраженном свете, что как раз и является характерным признаком ульвошпинели. Пересчеты результатов некоторых анализов титаномагнетитов обнаруживают значительный избыток FeO , что также свидетельствует о содержании в них ульвошпинели. В подобных титаномагнетитах часто содержится значительное количество магния (до $6\% \text{ MgO}$). Это указывает на возможность содержания в них магниевого аналога ульвошпинели Mg_2TiO_4 . Подобное соединение было синтезировано Т. Бартом и Е. Позняком (1932), причем оказалось, что оно имеет $a_0 = 8,41 \text{ \AA}$. Имея в виду, что очень близкие к этим параметры имеют магнетит и магнизоферрит, отличить магниевую ульвошпинель от этих минералов по дробаграмме затруднительно. Может быть, именно этим объясняется тот

факт, что на дебаграмме одного из изученных нами образцов подобного титаномагнетита линии ульвошпинели не отмечались.

Установление содержания ульвошпинели в титаномагнетитах имеет большое практическое значение. Известно, что современные методы получения титана из титаномагнетитовых руд основаны на их магнитной сепарации. Разделение магнетита и ильменита происходит благодаря тому, что магнетит сильно магнитен, а ильменит — немагнитен. В то же время ульвошпинель, с которой в определенных типах титаномагнетитов целиком или частично связано содержание титана, так же магнитна, как и магнетит. Поэтому при магнитной сепарации подобных титаномагнетитов не будет происходить увеличения содержания титана в немагнитной фракции и для разделения железных и титановых руд в этом случае необходимо применить другие методы.

Характерный для ульвошпинели изоморфизм по схеме $2\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{2+}\text{Ti}$ проявлен, по-видимому, и в целом ряде других минералов. Таков, например, титановый гранат — шорломит, в котором явно присутствует молекула $\text{Ca}_3\text{Fe}^{2+}\text{Ti Si}_3\text{O}_{12}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Лабунцов А. Н. и Искюль Е. В. Титаномагнетит. В кн.: Минералы Хибинских и Ловозерских тундр. Изд-во АН СССР, 1937.
- Щепочкина Н. И. Физико-химическое исследование систем $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ и $\text{FeO}-\text{TiO}_2$. Автореферат диссертации, М., 1956.
- Barth T. a. Posnjak E. Spinel structure: with and without variate atom equipments. *Zschr. Krist.*, 82, 1933.
- Buddington A. F., Fahey G. a. Vlisidis A. Thermometric and petrogenetic significance of titaniferous magnetite. *Amer. Journ. Sci.*, 253, № 9, 1955.
- Mogensen F. A. Ferro-ortho-titanate ore from Södra-Ulvön. *Geol. Fören. Stockholm Förhandl.*, 68, 4, S. 578, 1946.
- Ramdohr P. Ulvöspinel and its significance in titaniferous iron ores. *Econ. Geol.*, 48, № 8, 1953.
- Schmidt E. R., Vermaas F. H. Differential thermal analysis and cell dimensions of some natural magnetites. *Amer. Mineral.*, 40, № 5—6, p. 422, 1954.
- Vincent E. A. a. Phillips R. Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the skaergaard intrusion, East Greenland. *Geochem. et Cosm. Acta.*, 6, № 1, 1954.