

Н. Е. СЕРГЕЕВА, Н. И. ЕРЕМИН

**МИКРОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ
ТИТАНОМАГНЕТИТА ПРИ НАГРЕВАНИИ**

Природные титаномагнетиты чаще всего представляют собой гетерогенные системы, в составе которых устанавливаются различные минеральные фазы, образующиеся обычно в результате распада твердых растворов типа магнетит-ильменит, магнетит-ульвёшпинель и др.

В частности в титаномагнетитах из ряда месторождений Советского Союза известны очень тонкие закономерно ориентированные решетчатые структуры, пластинчатая фаза которых шириной обычно не более 1—2 мк, диагностировалась как ульвёшпинель или твердый раствор магнетита в ульвёшпинели (Семенов, 1959; Никольская, 1961; Богатилов, Лебедев, 1965; Мясников, Боярская, 1965; Латыш, 1966; Дудкин, 1968). Ульвёшпинель в этих пластинках определялась по оптическим данным и в результате пересчетов валовых химических анализов образцов, а также путем изучения извлеченной пластинчатой фазы методом локального электронного зондирования (Грицаенко, Боярская, 1965; Боярская, Васичев, 1967) и микродифракционного исследования (Боярская, Горшков, 1967).

Нами изучались изменения тонких структур распада твердого раствора в титаномагнетите при нагревании. Использовались образцы титаномагнетита из месторождения Африканда, для которых были проведены термоманнитные исследования (Барсанов и др., 1965) и фазовая неоднородность которых известна (Мясников, Боярская, 1965). Образцы титаномагнетита выдерживались в условиях свободного доступа воздуха при температурах 600, 700, 800, 900 и 1000° С в течение 5 час. Исходные и прокаленные образцы изучались методами световой и электронной микроскопии, дифрактометрии и микрорентгеноспектрального анализа.

В полированных шлифах образцы ненагретого титаномагнетита представляют собой сплошной кристаллический агрегат с размером зерен до 8—9 мм. В магнетите присутствуют единичные мелкие (до 0,2 мм) овальные и неправильной формы зерна ильменита, прожилково-пятнистые выделения гематита и в виде сыпи по всему образцу мельчайшие (тысячные доли миллиметра) зерна плеонаста.

В образцах титаномагнетита, подвергнутых нагреванию, с повышением температуры отмечается постепенное увеличение скоплений тонкоиглочатого гематита, который концентрируется вдоль трещин и дает в отдельных участках образцов сплошные пятнистые выделения размером до 0,1—0,2 мм, имеющие неплотное сетчатое сложение. Одновременно, начиная с температуры 700—800° С, в основной массе магнетита образуется значительное количество ильменита в виде зерен прямоугольных очертаний и отдельных скоплений (0,01—0,15 мм) мельчайших неправильных зерен.

В процессе электронномикроскопических исследований образцы титаномагнетита изучались методом одноступенчатых угольных реплик на микроскопе ЭМ-7 при увеличениях 5000—17 000.

Характерными микротекстурными особенностями изучаемых образцов являются тонкорешетчатые структуры, развитые почти по всей поверхности скола и имеющие в зависимости от ориентировки плоскости скалывания вид прямоугольной или косоугольной сетки, состоящей из пластинок ульвёшпинели, ширина которых 0,05—0,25 мк (рис. 1, а). Ульвёшпинель ограничивает ячейки, сложенные магнетитом. Кроме них в образцах часто встречаются отдельные округлые включения размером до 1—2 мк, принадлежащие, видимо, плеонасту.

В процессе нагревания происходят характерные микроморфологические изменения поверхности сколов титаномагнетита. Начиная с температуры 700° С, решетчатые структуры теряют свою четкость и рельефность и приобретают сглаженные контуры, а местами вместо сплошных пластинчатых образований появляются линейно расположенные мелкие изолированные изометричные зерна, сохраняющие в целом ориентировку по решетке.

При 800° С первоначальные решетчатые структуры уже отсутствуют, только в отдельных участках поверхности скола образцов границы прежних ячеек обозначены цепочками мелких зерен размером в сотые — десятые доли микрона с намечающимся кристаллическим ограничением наиболее крупных из них (рис. 1, б). Образование на месте пластинок мелких зерен в ходе нагревания можно объяснить процессом рекристаллизации (Сергеева, 1968). Кроме того, при этой температуре происходит зарождение массы мелкобугорковых рельефных образований и в самих ячейках магнетита, что указывает на начало его перекристаллизации. Одновременно в ряде участков в нагретых образцах титаномагнетита присутствует короткопластинчатая линзовидная (длиной до 0,7 мк при ширине до 0,1 мк) фаза, ориентированная по трем направлениям, которая, очевидно, является гематитом, обычно развивающимся по плоскостям (111) в магнетите.

В образцах титаномагнетита, выдержанных при 900 и 1000° С, решетчатые структуры ни разу не встречены. В основной массе эти образцы представляют собой нацело перекристаллизованный агрегат, состоящий из ограниченных кристаллических зерен разного размера (от долей микрона до 1,5—2 мк). Среди их кристаллографических форм различимы грани октаэдра (получают преимущественное развитие), ромбододекаэдра и куба.

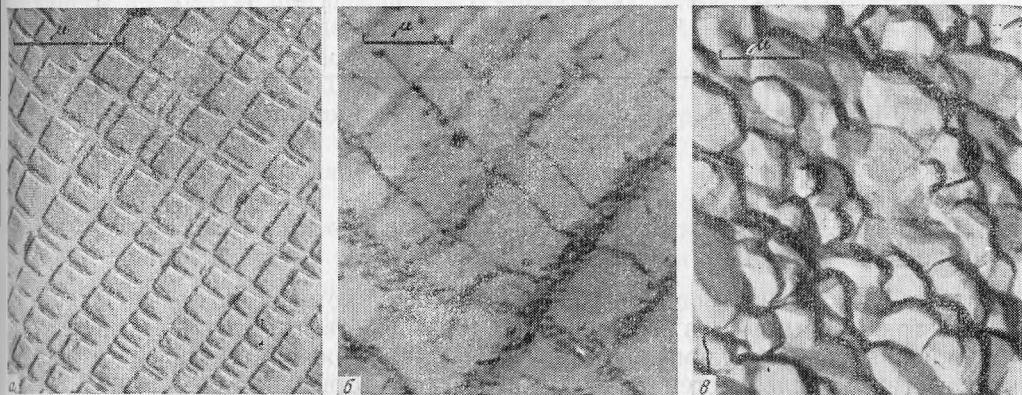


Рис. 1. Микроструктура исходного и нагретых образцов титаномагнетита под электронным микроскопом

а — тонкорешетчатая структура распада твердого раствора ульвёшпинели в магнетите в ненагретом образце титаномагнетита; б — ориентированное расположение по решетке мелких зерен, образующихся в титаномагнетите в процессе нагревания при температуре 800° С; а — полностью перекристаллизованный агрегат титаномагнетита, прокаленного при 1000° С

Грани ромбододекаэдра часто несут заметную штриховку параллельно длинной диагонали (рис. 1, в).

Рентгенометрическим изучением ненагретого титаномагнетита, проводившимся на дифрактометре УРС-50 ИМ, обнаружено присутствие в нем двух основных фаз с a_0 , равным $8,39 \text{ \AA}$ (магнетит) и $8,51 \text{ \AA}$, что по диаграмме Акимото соответствует твердому раствору состава 80% ульвёшпинели и 20% магнетита (Цветков и др., 1965). Кроме того, на дифрактограмме титаномагнетита отмечаются два наиболее сильных отражения ильменита.

После нагревания на дифрактограммах титаномагнетита проявляются стражения, принадлежащие гематиту, что отвечает процессу мартитизации магнетита, причем при 800°C присутствуют только 2 отражения гематита (012) и (104), а при 900 и 1000°C до 7 отражений, т. е. происходит увеличение количества гематита в виде самостоятельной фазы. При этом межплоскостные расстояния у него несколько больше, чем у эталона, что, видимо, обусловлено примесью ильменитовой составляющей.

Отражения ульвёшпинели в нагретых образцах нигде не фиксировались. Параметр ячейки магнетита в результате нагревания несколько увеличился, достигнув максимального значения при 800°C (при 700°C — $8,40 \text{ \AA}$, при 800°C — $8,41 \text{ \AA}$, при 900 и 1000°C — $8,40 \text{ \AA}$).

Химический состав минеральных фаз, присутствующих в титаномагнетите, изучался с помощью электронного зондирования на микроанализаторе JXA-5. Было проведено количественное определение железа, титана, магния и алюминия путем сравнения интенсивностей соответствующих линий рентгеновского спектра ($\text{FeK}_{\alpha 1}$, TiK_{α} , MgK_{α} , AlK_{α}) на образцах и эталонах (чистых металлах). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 25 кВ для железа и титана и 15 кВ для алюминия и магния. Диаметр зонда составлял $1,5\text{--}2 \text{ мк}$. При расчете содержаний указанных элементов использовался метод «гипотетического состава» с введением поправок на обратное рассеяние, поглощение и флуоресценцию. Кислород рассчитывался по разности от 100%.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

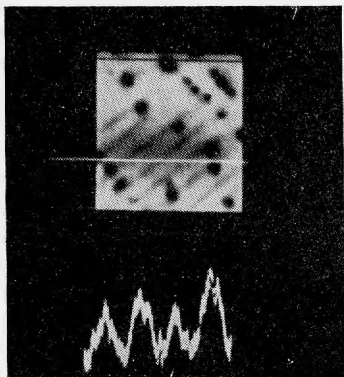
Элементы	Титаномагнетит (основная масса)				Пикроильменит				Ильменогематит			
	ненагретый	800°C	900°C	1000°C	ненагретый	800°C	900°C	1000°C	ненагретый	800°C	900°C	1000°C
Fe	63,8	64,0	63,0	63,7	30,8	30,3	30,0	30,6	62,7	64,0	63,7	61,5
Ti	5,6	5,8	5,6	5,6	34,7	34,3	33,6	34,1	5,9	5,8	5,9	5,8
Mg	1,5	1,4	1,4	1,5	4,6	5,3	4,3	4,0	0,8	1,0	0,8	0,8
Al	1,8	1,3	1,7	1,5	0,1	—	—	—	1,2	0,9	0,5	1,0
O	27,3	27,5	28,3	27,7	29,8	30,1	32,1	31,3	29,4	28,3	29,1	30,9

Результаты анализов приведены в таблице, из которой видно, что по составу три главные фазы в исследованных образцах отвечают титаномагнетиту, пикроильмениту и ильменогематиту, причем содержания титана в титаномагнетите и ильменогематите близкие (соответственно $5,6\text{--}5,8$ и $5,8\text{--}5,9$ вес. %). Расчет результатов анализа главной фазы ненагретого титаномагнетита на миналы дает следующее их содержание (в мол. %): Fe_3O_4 59,3; Fe_2TiO_4 27,1; MgAl_2O_4 7,7; MgFe_2O_4 5,9. Точный пересчет на миналы результатов анализа других минералов и основной массы магнетита в нагретых образцах невозможен из-за отсутствия данных о количественных соотношениях в их составе двух- и трехвалентного железа. Обращает на себя внимание сов-

падение состава анализированных минералов в исходном и во всех нагретых образцах.

Одновременно была сделана попытка определения состава минеральной фазы, слагающей тонкорешетчатые структуры, установленные в основной массе ненагретого титаномагнетита. С этой целью электронный зонд был тонко сфокусирован до размеров менее 1 мк. Однако в большинстве случаев эти структуры разрешить не удалось, и лишь в отдельных участках образца были получены их изображения в обратно рассеянных электронах (рис. 2). Пластинчатая фаза здесь выглядит более темной по сравнению с скружающей основной массой, что указывает на ее меньший «средний атомный номер».

Рис. 2. Изображение тонкорешетчатой структуры титаномагнетита в обратно рассеянных электронах и линейное профилирование их в рентгеновских лучах титана ($TiK\alpha$)



Размер отдельных ячеек составляет приблизительно 0,6—0,9 мк, т. е. сопоставим с размером зонда. Поэтому не удалось количественно определить состав пластинчатой фазы. Однако линейным профилированием на рассматриваемом участке зафиксировано неравномерное распределение титана, максимумы концентраций которого соответствуют пластинчатым выделениям. Меньший «средний атомный номер» и повышенное содержание титана по сравнению с окружающей массой подтверждают принадлежность пластинчатой фазы к ульвёшпинели.

Конечными продуктами изменения включений ульвёшпинели в титаномагнетитах в процессе их природного окисления и в экспериментах с нагреванием на воздухе при различных температурах являются ильменит и магнетит (Basta, 1960; Рамдор, 1962; Buddington, Lindsley, 1964; Латыш, 1966), магнетит, ильменит и соединение типа дититаната железа (Дудкин, 1968) или ильменогематит (Цветков и др., 1965).

Изучение различными методами ненагретого и прокаленных при разных температурах образцов титаномагнетита из месторождения Африканда показало, что при нагревании в них происходит ряд микроморфологических и фазовых изменений.

Микроморфологические изменения заключаются в исчезновении тонкорешетчатых структур распада твердого раствора и в развитии мелкокристаллических структур перекристаллизации, захватывающей сначала пластинчатую фазу ульвёшпинели, а затем и фазу магнетита.

Изменение фазового состава титаномагнетита в процессе нагревания по данным микроскопического и дифрактометрического изучения выражается в исчезновении фазы ульвёшпинели и в увеличении содержания ильменогематита и пикроильменита. По-видимому, при нагревании, с одной стороны, происходит частичное растворение ульвёшпинели в магнетите, на что указывает исчезновение четких контуров ее пластин в образцах, нагретых до 700°C, некоторое увеличение параметров элементарной ячейки магнетита и понижение его точки Кюри — при температуре нагревания 900°C она равна 488°C (Барсанов и др., 1965); с другой стороны, при высокой темпе-