

Г. А. СМЕЛЯНСКАЯ, Н. В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ

О ЗАВИСИМОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КАССИТЕРИТОВ ОТ ИХ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

Касситерит кристаллизуется в тетрагональной сингонии, но встречаются разности, кристаллизующиеся в близкой к ромбической сингонии (Бетехтин, 1950). В касситерите, по расчету химической формулы, содержится 78,8% Sn; кроме того, в нем постоянно присутствуют примеси Nb, Ta, Mn, реже Ti, и еще реже Cr. Окраска касситерита зависит от содержания в нем Ta, Nb, Fe и, возможно, Mn (Болдырева, 1939). Г. Л. Вазбудский (1944) указывает, что элементом-хромофором является и Ti. Неравномерную окраску касситерита объясняют также присутствием в его отдельных зонах дисперсных вclusions темноокрашенных минералов (Доломанова и др., 1966).

Магнитные свойства синтетического касситерита изучал П. Паскал (Винокуров, 1964), который установил, что минерал диамагнитен. По данным П. Селвуда (1958), диамагнитная восприимчивость грамм-ионов Sn^{4+} и O^{2-} равна соответственно $16,0 \cdot 10^{-6}$ и $12,0 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{г}$; следовательно, удельная магнитная восприимчивость касситерита $\kappa = -0,265 \times 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{г}$. Величина κ для идеально чистого касситерита должна быть нижним пределом для природных минералов. Однако природные касситериты вследствие содержания в них примесей Fe, Mn, Cr нередко становятся парамагнетиками. Встречаются также сильномагнитные касситериты.

Авторы данной работы изучали касситериты месторождений различных генетических типов: собственно оловянных, оловянно-вольфрамовых, оловянно-полиметаллических, оловянно-бериллиево-вольфрамовых. По классификации М. П. Материкова (1964), среди них были представители различных формаций: оловоносных пегматитов, касситерит-флюорит-силикатной (относительно среднетемпературные) и касситерит-сульфидной (относительно низкотемпературные).

Изучение магнитных и других физических свойств касситеритов, а также особенностей их состава проводили для различно окрашенных образцов. При этом темно- и светлоокрашенные разновидности выделялись нередко из одного кристалла. Магнитную восприимчивость (κ) определяли в порошке методом Фарадея на навесках от 20 до 200 мг. Чувствительность метода 10^{-9} CGSM.

Измерения проводили в полях 5500—15 000 эрстед. Для измерения силы, действующей на образец, применялись специальные микровесы чувствительностью $2 \cdot 10^{-7}$ г на 1 мм светового указателя. Относительная точность измерения величины магнитной восприимчивости составляла 1%. Состав примесей определяли методом полуколичественного спектрального анализа.

Состав примесей и магнитные свойства касситеритов

Образец	Грудная формация	Месторождения	Вмещающие породы, минеральные ассоциации	Основные примеси в зонах								Магнитная восприимчивость зон касситерита ($\times 10^{-6}$ см ³ /г)				
				темноокрашенного				светлоокрашенного				светлоокрашенного		темноокрашенного		
				Fe	Mn	Nb	Ta	Fe	Mn	Nb	Ta	измеренная	истинная	измеренная	истинная*	
164	Оловоносные пегматиты	Оловяно-вольфрамовые	Касситеритовые пегматиты. Касситерит с шешлитом и сульфидами	0,1	0,3	0,6	0,6	—	—	—	—	0,30	—	—	—	
180			Скарны на контакте гранодиоритов с мраморизованными известняками. Касситерит с шешлитом и сульфидами	0,006	0,003	0,1	—	—	—	—	—	0,129— 0,589	—0,15	—	—	
191	Касситерит-кварцевая	Оловяно-вольфрамовые	Источники — оловоносные пегматиты и скарны. Касситерит в россынях с шешлитом	0,1	0,001	0,01	0,1	—	—	—	—	—0,117	—	—	—	
201				1,0	0,1	0,05	—	0,1	0,1	0,001	—	—	0,57	—	—	—
202				0,5	0,1	0,5	0,1	0,1	0,1	—	—	—	0,892—	0,80	—0,17	—
205				0,003	0,001	—	—	0,006	0,003	—	—	—	1,02 Диамагнитен	—	—	—
154	Касситерит-кварцевая	Оловянные	Жилы кварц-сульфидные и скарны в доломитах и мраморах	10,0	0,003	—	—	0,3	0,001	0,1	—	1,33—3,46	0,08	—0,07	—	
155			Жилы кварцевые и грейзены в сланцах и филлитах. Касситерит с бериллом, флюоритом, мусковитом, альбитом	0,003	0,003	—	—	—	—	—	—	—0,07	—	—	—	
172	Касситерит-кварцевая	Оловяно-вольфрамовые	Зоны брекчирования в гранитах. Касситерит с кварцем, полевым шпатом, вольфрамитом	0,6	0,003	0,01	—	0,001	—	0,001	—	1,79—5,02	—0,14	1,41—3,91	~—0,07	
193			Жилы кварц-полевончатые в аномосиликатных породах. Касситерит с полевым шпатом, вольфрамитом, бериллом, слюдами	0,03	0,03	—	—	0,01	Per	—	—	0,75—2,2	—0,16	—	Диамагнитен	

170	Касситерит-флюорит-силикатная	Оловянно-бериллий-вольфрамовые	Зоны брекчирования в карбонатно-алюмосиликатной толще. Касситерит с кварцем, бериллом, даналитом, флюоритом, шеелитом, турмалином	0,03	0,01	0,1
174			Аналогичен 170. Кроме перечисленных минералов встречаются и сульфиды	0,003	0,001	—
168			1,0	0,06	—	
167			0,1	0,003	—	
194	Касситерит-силикатная	Собственно оловянные	Жилы кварц-сульфидные и штокверки в алюмосиликатных породах. Касситерит с турмалином и сульфидами	10,0	0,003	—
152			Жилы кварцевые и штокверки в сланцах	0,3	0,005	1,0
207			Рудные тела в песчано-сланцевой толще. Касситерит с турмалином, кварцем, сульфидами	0,003	0,001	—
195	Касситерит-сульфидная	Оловянно-поли-металлические	Минерализованные зоны брекчирования в алюмосиликатных породах. Касситерит с кварцем и сульфидами	0,01	0,001	0,003
196			Жилы кварцевые и грейзены в алюмосиликатных породах. Касситерит с сульфидами	5,0	5,0	—

—	—	—	—	—	Диаманитен		Диаманитен	
—	0,003	—	—	—	»		»	
—	—	—	—	—	2,5—6,57	0,4	—	—
—	—	—	—	—	63,8—	3,0	—	—
					170,0			

—	0,3	0,003	—	—	0,61—1,34	0,1	Диаманитен	
—	0,1	0,001	—	—	—0,137		—0,121	
	0,006	0,0003			—0,190		—0,226	

—	0,01	—	—	—	Диаманитен		Диаманитен	
—	3,0	0,5	—	—	9,6—16,5	5,2	6,16—15,0	1,0

Из изученных образцов лишь один (207) имел значение магнитной восприимчивости ($\chi = -0,225 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$), близкое к теоретическому; остальные характеризовались, как правило, более высокими значениями χ . Особенно выделялись обр. 196 и 167, в которых, как и в некоторых других, наблюдалась зависимость магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля, что указывает на присутствие в них сильномагнитных (ферромагнитных) микровключений (см. таблицу).

Ферромагнитная примесь в касситерите повышает его эффективную магнитную восприимчивость и не дает точного представления об ее истинном значении. Для получения истинного значения магнитной восприимчивости

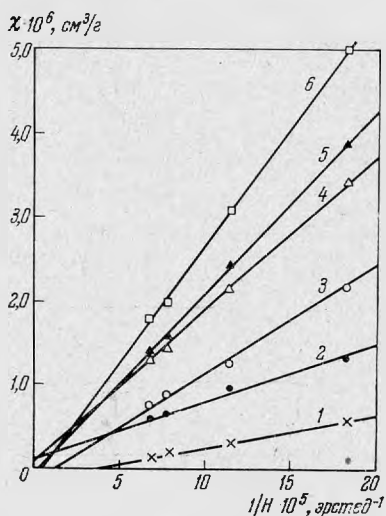


Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости (χ) от обратной величины напряженности магнитного поля ($1/H$)

(минерал парамагнитен), для касситеритов обр. 180, 172, 193 — отрицательный (минерал диамагнитен).

Анализ значений магнитной восприимчивости, различно окрашенных касситеритов одного и того же образца показывает, что темноокрашенные участки с примесью железа и марганца обычно слабопарамагнитны. Если темная окраска минерала связана в основном лишь с примесью тантала и ниобия (обр. 152), минерал диамагнитен. Светлоокрашенные и бесцветные участки из тех же образцов, лишенные, как правило, примесей железа и марганца, диамагнитны.

Касаясь вопроса о форме присутствующих в касситерите железа и марганца, переводящих его нередко в категорию парамагнитных минералов, следует отметить, что упомянутые элементы входят, по-видимому, лишь частично в структуру минерала в виде изоморфной примеси, замещающая олово, как установлено рядом исследователей. Пределы такого изоморфизма ограничены и, следовательно, железо и марганец в касситеритах могут быть представлены и другими формами. Это подтверждается тем, что лишь для небольшого количества исследовавшихся парамагнитных касситеритов не наблюдается зависимости магнитной восприимчивости χ от напряженности магнитного поля H . Можно предположить, что в данном случае железо и марганец присутствуют в касситеритах в виде изоморфной примеси. Для большей части изучавшихся образцов такая зависимость имеет место, что может быть объяснено присутствием в касситерите самостоятельной сильномагнитной минеральной фазы.

вводим поправку на ферромагнитные примеси, исходя из того, что в области насыщения у ферромагнитных тел с увеличением напряженности поля (H) χ уменьшается. Метод введения поправки на ферромагнитные примеси состоит в многократном измерении χ в сильных полях различной напряженности (5500—15 000 эрстед) с последующей графической экстраполяцией зависимости χ от $1/H$ до $1=0/H \sim$ (рис. 1). В бесконечно больших полях будет получено истинное значение магнитной восприимчивости тела, обусловленное только парамагнетизмом (диамагнетизмом), так как магнитная восприимчивость парамагнетика (диамагнетика) не зависит от напряженности поля, а ферромагнитная составляющая магнитной восприимчивости при этом условии равна нулю. Вычисленная графически истинная величина χ для темноокрашенных касситеритов обр. 154, 194, 196, 168, 167, 205 имеет положительный знак

Сопоставляя содержание железа и марганца со значениями магнитной восприимчивости изучавшихся образцов касситеритов, можно ориентировочно наметить пределы изоморфного вхождения в их состав железа. В данном случае эта величина близка к 0,3%. При таком содержании железа в касситерите обычно не наблюдается зависимости магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля. Если же его содержание более высоко ($> 0,3\%$), такая зависимость возможна.

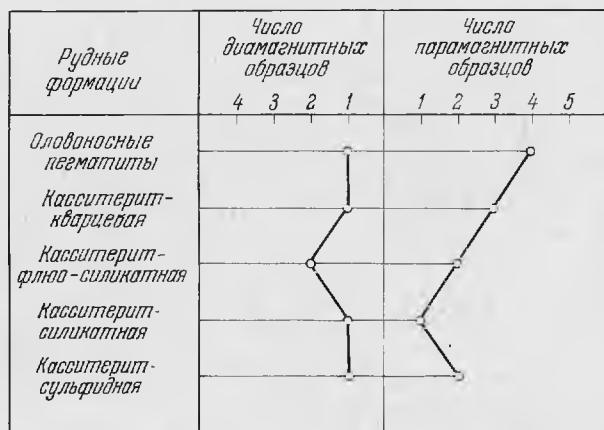


Рис. 2. Зависимость магнитных свойств касситерита от условий образования

Сопоставление состава касситерита с магнитными свойствами позволяет судить о преимущественном присутствии в нем железа в виде сильномагнитных минеральных микровключений (магнетита), которые вызывают заметное повышение магнитной восприимчивости минерала. В то же время в окрашенном касситерите могут присутствовать, как показано в работах Г. С. Грицаенко и Р. В. Боярской (1965), а также Е. И. Долмановой, В. В. Лидера и В. Н. Рожанского (1966), включения и других минералов (тапиолита, вольфрамита, рутила, арсенопирита, пирита, циркона, кварца, циннвальдита). Некоторые из них, являясь парамагнетиками, способны оказать определенное влияние на магнетизм касситерита. Однако влияние их на магнитные свойства касситерита, по сравнению с влиянием минералов-ферромагнетиков, незначительно.

Касаясь вопроса о связи магнитных свойств касситерита с условиями его образования, следует отметить, что при изучении относительно небольшого числа образцов из генетически различных типов месторождений наметилась некоторая зависимость, которая выразилась в том, что представители месторождений из наиболее высокотемпературных формаций — оловоносных пегматитов и касситерит-кварцевой — большей частью обнаруживают парамагнетизм (рис. 2). Число парамагнитных образцов касситерита из месторождений относительно более низкотемпературных формаций уменьшается. Исключение составляют касситериты из касситерит-сульфидной формации. Однако из относительно низкотемпературных формаций изучалось меньшее количество образцов, что заставляет с осторожностью относиться к выявленной зависимости.

Подводя итоги проведенному исследованию, можно коротко резюмировать:

1. Магнитные свойства касситеритов определяются примесью в них железа и в меньшей степени марганца.

2. Железо в касситеритах представлено преимущественно сильно магнитной самостоятельной фазой (магнетит).

3. В касситеритах намечается тенденция к зависимости магнитных свойств от условий их образования, выражающаяся в преимущественной парамагнитности касситеритов из более высокотемпературных формаций и, напротив, в диамагнитности касситеритов из относительно более низкотемпературных формаций.

ЛИТЕРАТУРА

- Бетехтин А. Г.* Минералогия. Гостеоллиздат, 1950.
- Болдырева А. М.* К вопросу о зависимости морфологических, физических и химических свойств касситерита от его генезиса.— Записки Всес. мин. об-ва, 1939, ч. 68, вып. 3.
- Вазбуцкий Г. Л.* Природное изменение окраски и некоторых других свойств касситерита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1941, ч. 70, № 2.
- Винокуров В. М.* Магнитные свойства минералов. Изд-во Казан. ун-та, 1964.
- Грицаенко Г. С., Боярская Р. В.* Применение реплик с извлечением к изучению микронеоднородности рудных минералов.— Геол. рудн. месторожд., 1965, № 6.
- Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н.* Состав микроминералов, включенных в касситерите по данным точечного рентгеноспектрального анализа.— Записки Всес. мин. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 2.
- Иригорьев И. Ф., Доломанова Е. И.* Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса.— Труды Мин. музея АН СССР, 1951, № 3.
- Материкиов М. П.* Генетические группы и формации оловорудных месторождений.— Сов. геология, 1964, № 11.
- Селвуд П.* Магнетохимия. ИЛ, 1958.