

Н. Е. СЕРГЕЕВА

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ХАРАКТЕР
НЕОДНОРОДНОСТИ ФЕРРИШПИНЕЛИДОВ
ПО ДАННЫМ
ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОГО ИЗУЧЕНИЯ**

В связи с проводимым комплексным изучением особенностей состава, структуры и физических свойств минералов ряда ферришпинелидов (Барсанов и др., 1965) было предпринято и их электронномикроскопическое исследование с целью выявить детали внутреннего строения, характер неоднородности и минералогическую форму структур распада твердых растворов, стоящих за пределами световой оптики, которые плохо обнаруживаются другими методами минералогического исследования.

Методом одноступенчатых угольных реплик (с оттенением палладием) со свежих сколов минералов (а в отдельных случаях с протравленных сколов и полированных шлифов) было изучено свыше 50 образцов магнетита, магномагнетита и титаномагнетита из 20 различных месторождений. Изучение реплик проводилось на отечественном микроскопе ЭМ-7 при увеличениях 7000—15 000 раз.

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ОТДЕЛЬНЫХ ИНДИВИДОВ**

При раскалывании образцов кристаллических минералов скалывание может происходить как по границе между индивидами (т. е. по естественным поверхностям зерен), так и по поверхностям излома, образованным в результате разлома зерен. В случае наличия спайности у минерала скалывание, естественно, будет происходить по спайным плоскостям.

У большинства образцов изученных ферришпинелидов макроскопически спайность не обнаруживается. При электронномикроскопических исследованиях у этих минералов наблюдаются различные виды скола монозерен.

Чаще всего у ферришпинелидов обнаруживается неровноступенчатый скол, который в ряде участков переходит в полураковистый и раковистый изломы с радиальными линиями розы разлома и синусоидальными краями, покрытыми пилообразными зазубринами.

В некоторых образцах ферришпинелидов обнаружен характерный довольно ровный тонкоступенчатый скол с ясно выраженными, почти параллельными ступенями, высота которых варьирует от сотых долей микрона до 0,5 мк. Края ступеней несут иногда параллельную штриховку, соответствующую системе мелких поверхностей другого направления (табл. I, I). Подобный ступенчатый скол наблюдается в образцах магнетита (обр. 5, 6, 11, 30)¹ из месторождений Тельбес, Абакан, Дашкесан,

¹ Здесь принята та же нумерация образцов, что и в статье, посвященной магнитным свойствам ферришпинелидов (Барсанов и др., 1965).

магномагнетита (обр. 10, 33) из месторождения Камышевский Байкитик и титаномагнетита (обр. 37, 40, 42) из месторождений Африканда, Кусиновское, Уральская Магнитка. При этом иногда отчетливо выявляется несколько систем параллельных ступеней или тонкой штриховки, напоминающих следы спайности минерала. Как известно, магнетит часто обладает прекрасной псевдоспайностью по октаэдру. Нами специально был подобран и исследован электронномикроскопический ряд образцов магнетита (обр. 38 и 74 из Ильменского заповедника), магномагнетита (обр. 73 из месторождения Эльконка) и титаномагнетита (обр. 24 и 43 из месторождений Первоуральское и Кручининское) с макроскопически хорошо проявленной псевдоспайностью.

Как правило, все эти образцы и на электронных микрофотографиях проявляют хорошо выраженную микроспайность в виде выступов или системы параллельных ступеней, аналогичных октаэдрической макроспайности (табл. I, 2). Подобная характерная для магнетита микроскульптура наблюдалась и раньше для образцов краснополосчатого джеспилита (Русько, 1963).

Очень часто причиной возникновения псевдоспайности у этих минералов является преимущественное распространение по определенным плоскостям субмикроскопических включений других минералов. В том же случае, когда раскалывание образцов происходит по границе зерен, обнажаются естественные поверхности зерен, часто обладающие сложными субмикроскопическими скульптурными деталями.

Поверхность кристаллических зерен, как правило, определяется взаимным соприкосновением индивидов (Шафрановский, Григорьев, 1948; Григорьев, 1961). При этом поверхности совместного роста индивидов покрываются системой индукционных граней, принадлежащих данному или соседним кристаллам.

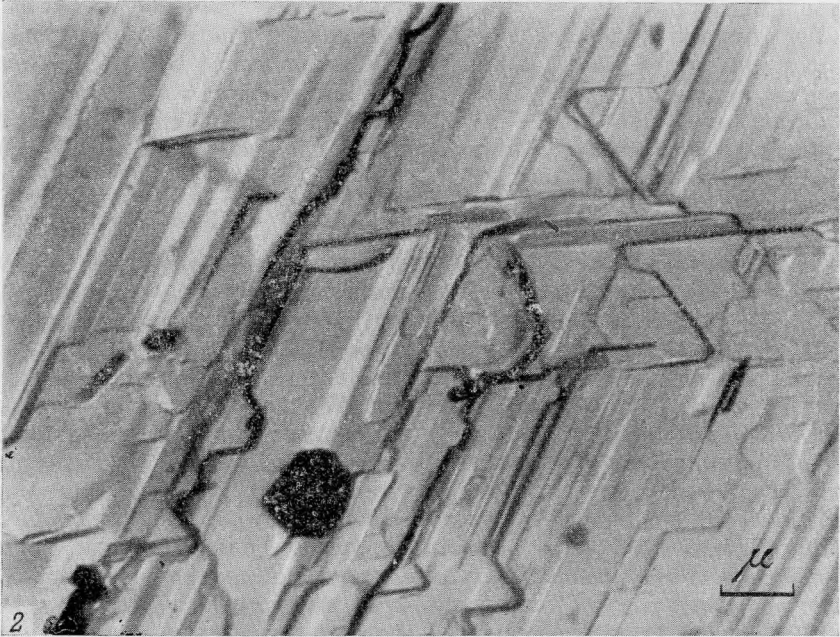
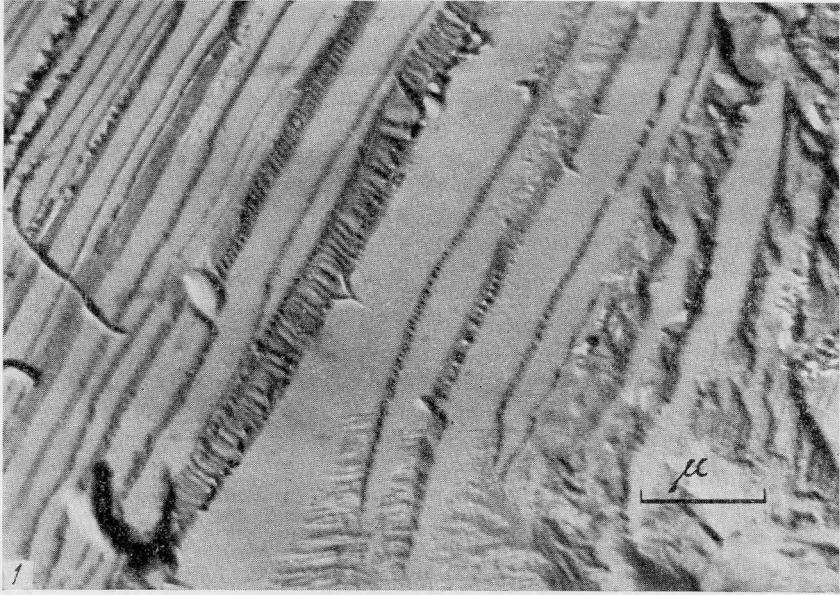
Микрофотографии исследованных минералов часто демонстрируют сложную скульптуру таких поверхностей совместного роста с большим количеством индукционных граней (табл. II, 1). Кроме того, поверхность кристаллических зерен может иногда еще более усложняться присутствием плоских ступенчатых слоев роста, придающих ей сложное узорное строение.

ХАРАКТЕРНЫЕ ЧЕРТЫ МОРФОЛОГИИ АГРЕГАТОВ

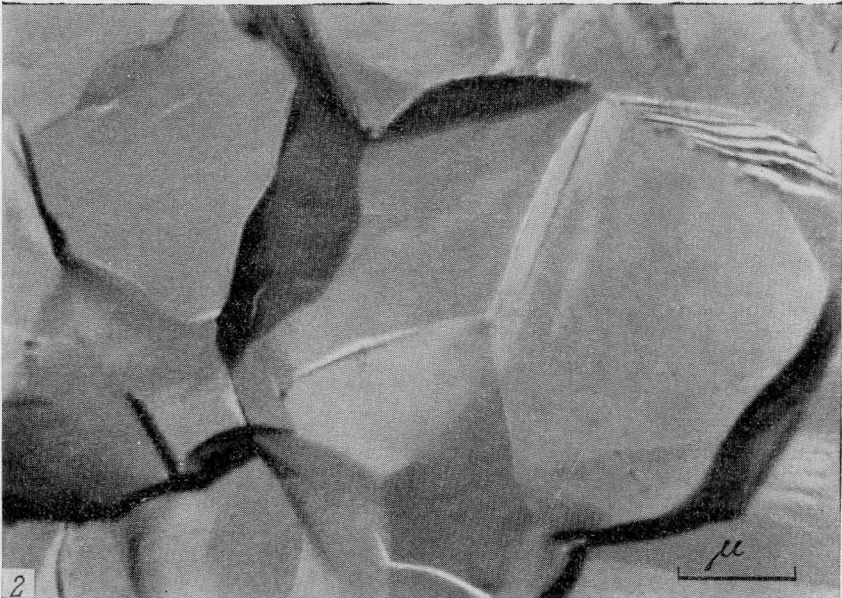
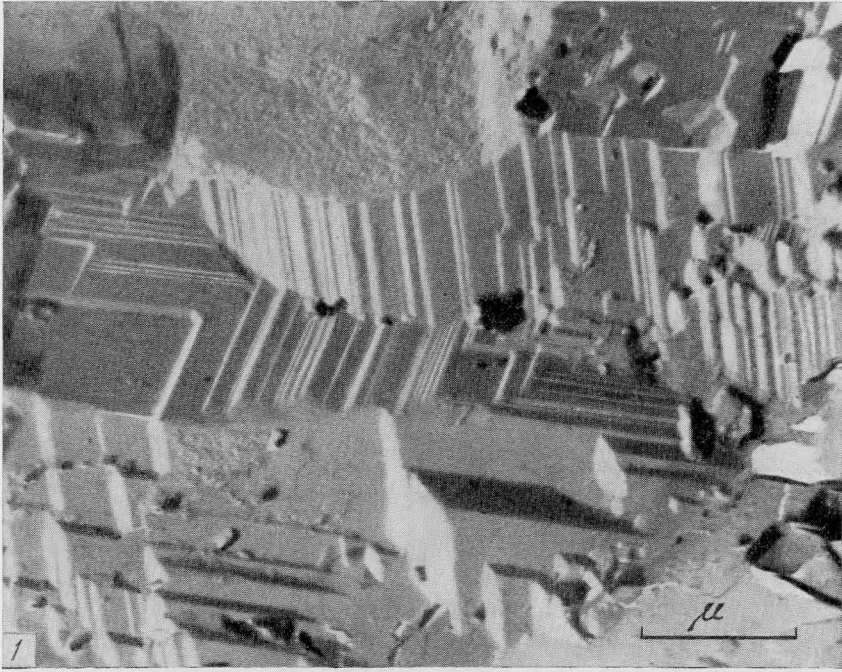
Электронномикроскопическое исследование минералов позволяет выяснить морфологию очень тонкозернистых макроскопических почти сливных агрегатов с микрокристаллической и даже криптокристаллической структурой (с размером кристаллов меньше 0,01 мм).

Изучение подобных образцов магнетита (обр. 3, 5, 30) из Мончегорска, Тельбеса, Абакана показало, что руды подобного тонкозернистого сложения представляют собой кристаллически-зернистый агрегат с размером отдельных индивидов от десятых долей микрона до 15—20 мк. Вследствие стесненных условий роста, высокой плотности упаковки отдельные зерна здесь неравномерно огранены и обладают в агрегате сильно искаженными кристаллографическими формами (табл. II, 2). Только в ряде случаев зерна магнетита в таких агрегатах довольно хорошо огранены (табл. III, 1) и иногда несут тонкую параллельную штриховку на гранях {110}. Наряду с магнетитовыми зернами в агрегате присутствуют (в обр. 5) вытянутые пластинчатые формы, принадлежащие другому минералу (возможно, эпидоту).

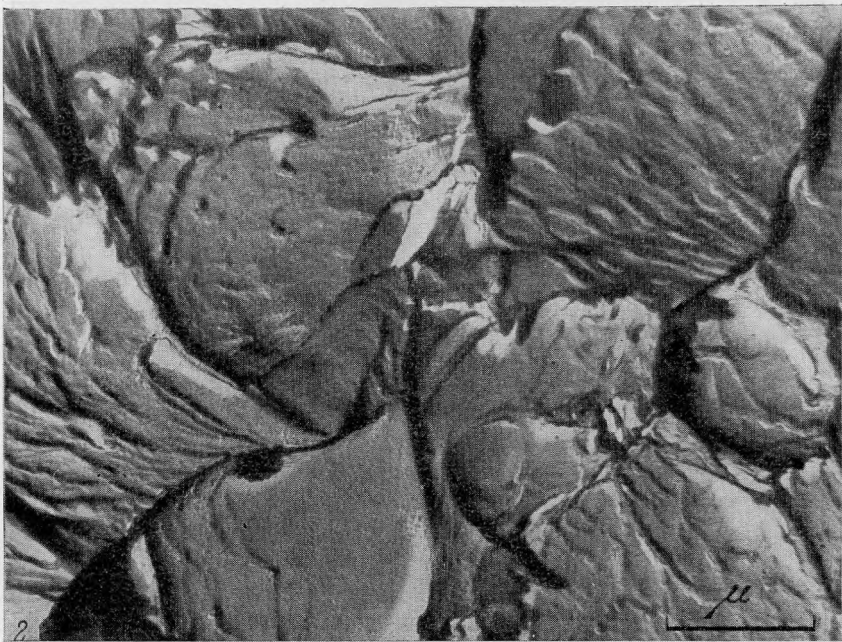
В целом для всех изученных минералов характерна в основном округло-изометричная форма в различной степени ограненных зерен в агрегате. Исключением явились некоторые образцы гидротермального магномагнетита из месторождения Камышевский Байкитик, обладающие специфическими почковидно-колломорфной и скорлуповато-зернистой структурами агрегата (табл. III, 2). Зерна этого магномагнетита размером



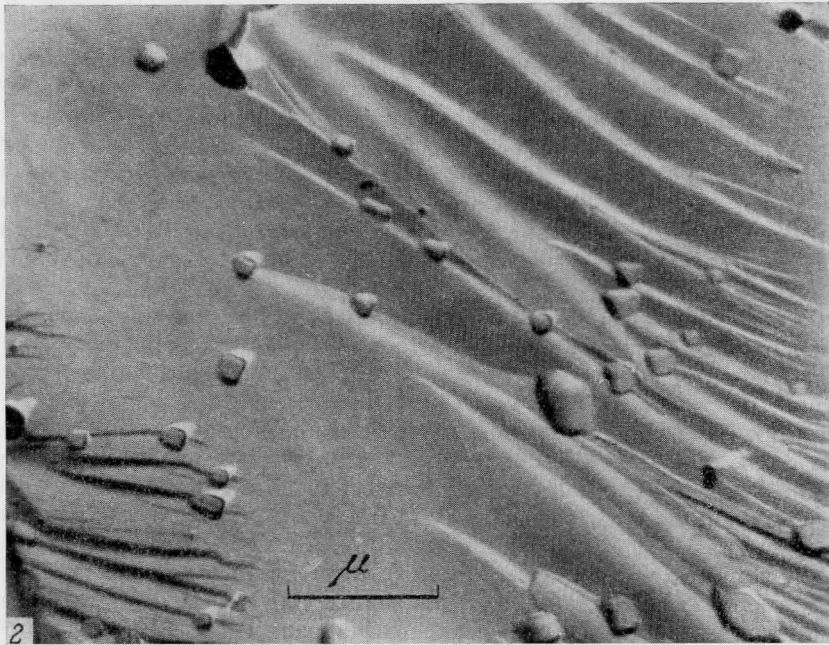
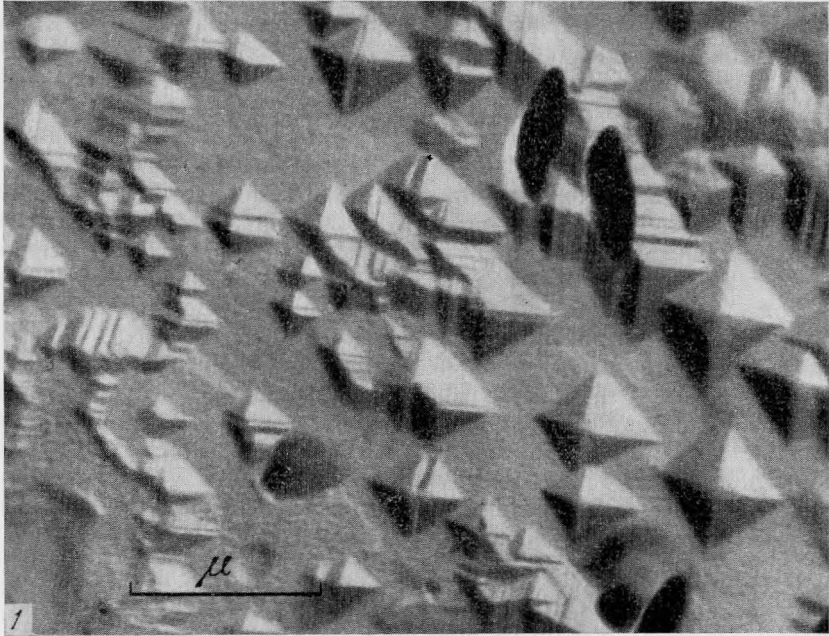
1 — тонкоступенчатый скел магнетита. Месторождение Тельбес, обр. 5;
2 — октаэдрическая микроспайность в магномагнетите. Месторождение
Эльконка, обр. 73. Черное — извлеченная частица минерала



1 — развитие индукционных граней на поверхности зерна магнетита. Магнитогорск, обр. 71; 2 — тонкозернистый характер агрегата в «слив-ной» магнетитовой руде. Мончегорск, обр. 3



1 — огранный кристалл магнетита и длиннопластинчатое выделение нерудного минерала в обр. 5. Месторождение Тельбес; 2 — почковидно-коллоидная структура магномагнетита. Месторождение Камышевский Байкитик, обр. 2



1 — сростки октаэдрических кристаллов магнетита среди гематитовой массы в мушкетовите. Магнитогорск, обр. 71. Черное — извлеченные частицы минералов, 2 — скопление включений шпинели в магномagnetите. Месторождение Камышевский Байкитик, обр. 10

до 3—4 мк в виде округло-почковидных венчиковых образований почти не имеют ярко выраженных граней.

Видимо, эти специфические формы, несмотря на макроскопически обычный мелкозернистый характер агрегата, показательны для низкотемпературных условий образования магномангнетита. При этом следует отметить, что необычные оолитовые образования магномангнетито-гематитового состава отмечались Н. В. Павловым (1961) для руд Краснояровского и Рудногорского месторождений и предполагалось, что они образуются на поздней стадии формирования рудных жил из коллоидных растворов сложного состава.

Интересными с точки зрения микроморфологических особенностей оказались также образцы мушкетовита из Магнитогорска, макроскопически представленные агрегатом игольчатых кристалликов (размером до 0,7 см в длину) со сложным шестовато-столбчатым сложением. В световом микроскопе среди основной массы магнетита в значительном количестве видны неправильные, ветвистые по форме реликты гематита.

Электронномикроскопическое исследование этого мушкетовита выявляет, как в деталях происходит процесс замещения гематита магнетитом. На сравнительно ровной поверхности гематита идет зарождение новой фазы в виде мелких октаэдрических кристалликов (размером 0,1—0,4 мк) и их сростков (табл. IV, 1). В других участках образца количество этих мелких октаэдрических сростаний магнетита настолько увеличивается, что остаются лишь небольшие реликты гематита.

ХАРАКТЕРНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ И СТРУКТУРЫ РАСПАДА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В МАГНОМАГНЕТИТЕ И ТИТАНОМАГНЕТИТЕ

При электронномикроскопическом изучении ферришпинелидов часто обнаруживается неоднородность их состава, когда кроме основной фазы выявляется присутствие различного рода включений.

Изученные образцы магнетита, по данным спектрального, химического, рентгенометрического и термомагнитного анализов (Барсанов и др., 1965), как правило, характеризуются крайне незначительным содержанием микропримесей и почти не содержат включений других минералов.

Наоборот, природные магномангнетиты и титаномангнетиты обычно представляют собой очень сложные гетерогенные системы иногда с тонким проращением нескольких компонентов. В большинстве случаев изучение их обычными минералогическими методами бывает затруднено, и в этом отношении метод электронной микроскопии позволяет выявить целый ряд тонких особенностей их состава.

Как показало электронномикроскопическое изучение образцов магномангнетита, в них в значительном количестве присутствуют включения кубической фазы, относимой, по данным химического и термомагнитного анализов (Барсанов и др., 1965), к магнезиальной шпинели (скорее всего — к плеонасту). В одних случаях (как в обр. 25 из месторождения Ковдор) эти включения хорошо видны и при увеличении светового микроскопа, когда они образуют тончайшие, характерные для шпинели выделения в виде изометричных, октаэдрических, иглообразных и дисковидных форм (Римская-Корсакова, 1950); в других случаях (как в обр. 10 из месторождения Камышевский Байкитик) в световом микроскопе магномангнетит кажется однородным.

На электронных микрофотографиях этих образцов магномангнетита выявляются изометричные рельефные включения размером от десятых долей микрона до нескольких микрон, иногда имеющие ясно выраженную октаэдрическую форму. Более крупные кристаллы шпинели располагаются в магнетите одиночно, более мелкие часто дают значительные скопления (табл. IV, 2) на определенных плоскостях, по которым происходит разлом

минерала, или группируются в цепочки. В некоторых случаях эти включения легко извлекаются из минерала.

Для титаномагнетита, как показано целым рядом исследователей (Рамдор, 1962; Фоминых, Юников, 1961, и др.), наиболее характерными минералами в твердых включениях являются ильменит, шпинель и гематит. Эти включения, по данным электронномикроскопического изучения, образуют не только крупные выделения, обычно различимые в световом микроскопе, но и дают субмикроскопические тончайшие образования размером не больше нескольких микрон.

Из табл. V, 1 видно, насколько неоднороден состав титаномагнетита и разнообразны по форме присутствующие в нем включения. Среди них удается выделить включения, принадлежащие шпинели (скорее всего — герциниту), имеющие октаэдрическую форму, и пластинчатые удлиненные выделения ильменита. На табл. V, 2 приведена микрофотография угольной реплики, снятой с поверхности полированного шлифа титаномагнетита, протравленного концентрированной соляной кислотой. Основная масса магнетита оказалась сильно протравленной, а пластины ильменита сохранили довольно ровную непротравившуюся поверхность.

Кроме того, в большинстве изученных образцов ферришпинелидов в том или ином количестве присутствует гематит. При электронномикроскопическом изучении в отдельных участках образцов обнаруживается скопление своеобразных короткопластинчатых или дисковидных включений, иногда частично извлекаемых из минерала, размер которых изменяется от десятых долей микрона до 2—3 мк (табл. VI, 1). В некоторых сечениях проявляется их плоскотаблитчатая форма псевдогексагонального облика. По нашему предположению, эта обнаруженная фаза может быть также отнесена к гематиту.

Рассматривая разнообразные включения, обнаруживаемые при электронномикроскопическом изучении ферришпинелидов, следует иметь в виду, что некоторая часть из них может относиться к вскрываемым при раскалывании образцов газово-жидким включениям, обнаруживающим форму негативных кристаллов.

Среди изученных ферришпинелидов структуры распада твердых растворов наиболее распространены в титаномагнетитах ряда месторождений.

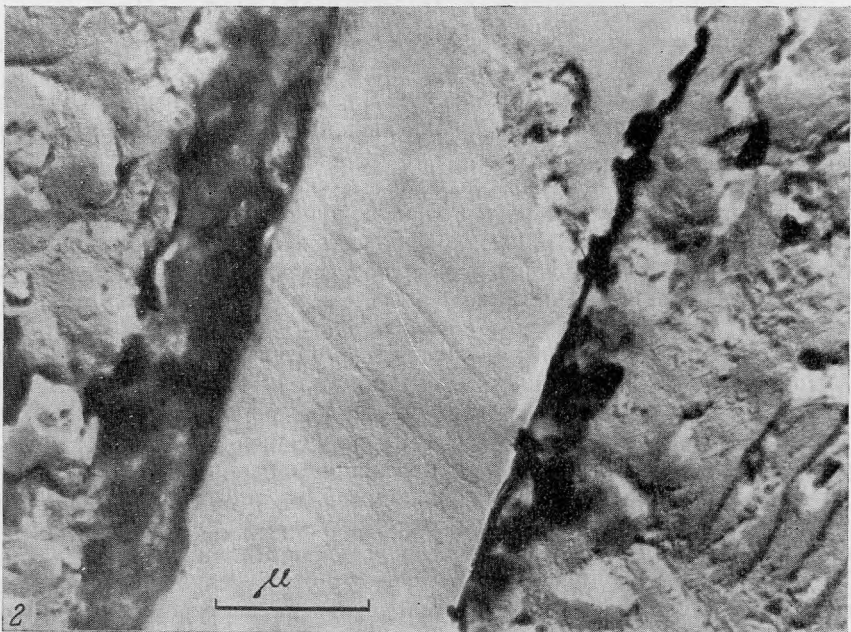
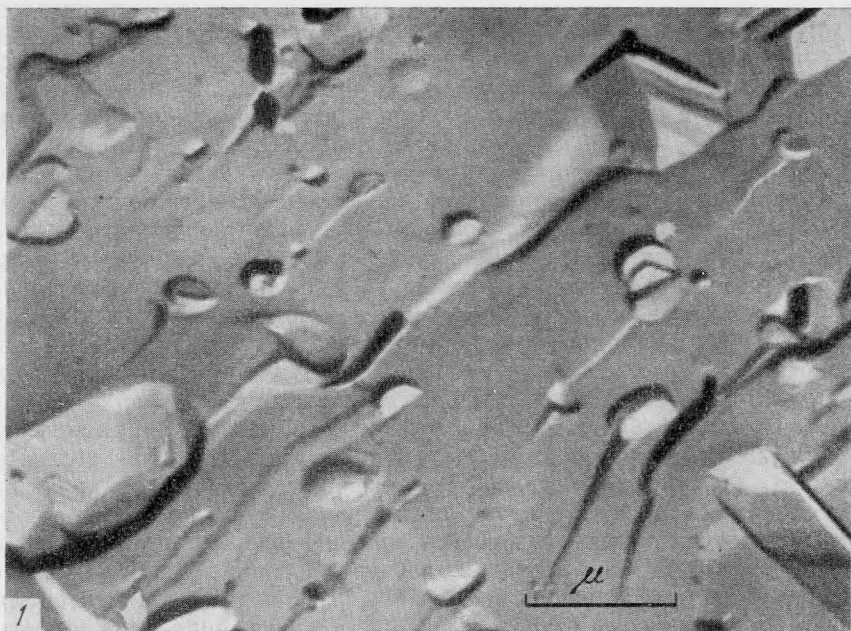
Как известно (Рамдор, 1962), в образцах титаномагнетита часто обнаруживаются структуры распада твердых растворов магнетит — ульвешпинель, магнетит — ильменит, гематит — ильменит, магнетит — шпинель и др.

Более ранними электронномикроскопическими исследованиями (Мясников, Боярская, 1965; Грицаенко, Боярская, 1965; Боярская, Горшков, 1966) в образцах титаномагнетита из месторождений Кольского полуострова были обнаружены очень тонкие структуры распада твердого раствора, имеющие в зависимости от ориентировки образца вид прямоугольной или косоугольной сетки, составленной из пластинчатых выделений среди основной фазы магнетита, которые на основании комплекса проведенных исследований были отнесены к ульвешпинели.

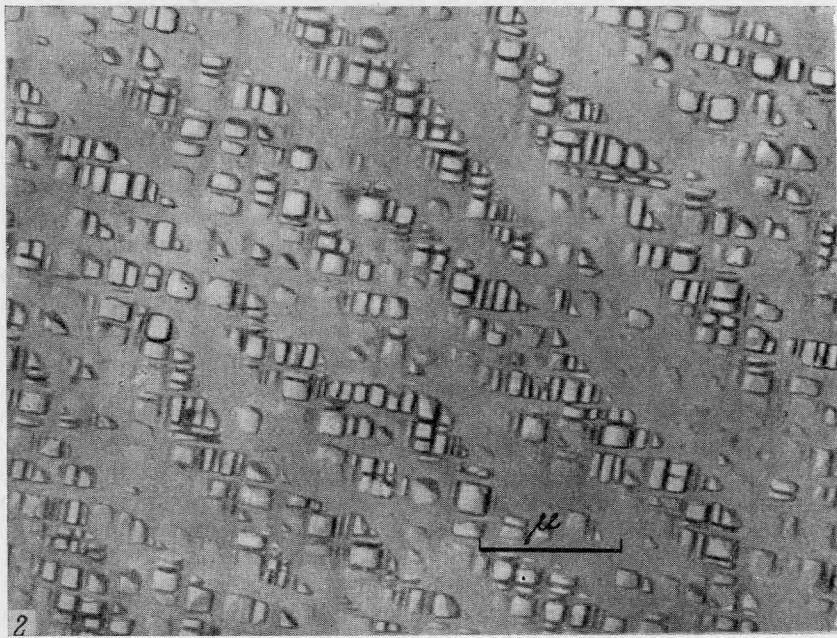
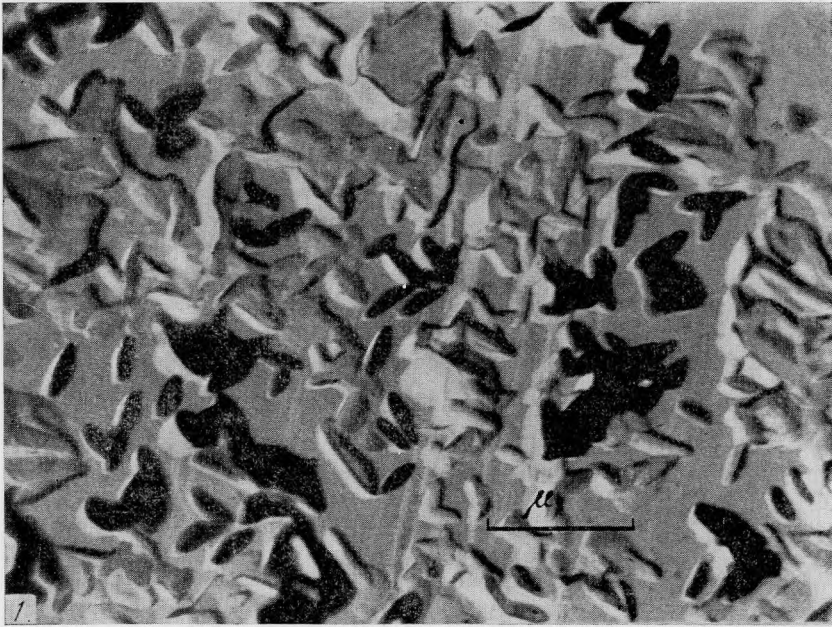
Нами аналогичные решетчатые структуры распада в большом количестве выявлены в образцах титаномагнетита из месторождения Африканда и в единичных случаях при незначительном распространении обнаружены в титаномагнетитах Кусинского месторождения.

На табл. VI, 2 демонстрируются такие прямоугольные решетчатые структуры, полученные в результате слабого протравливания поверхности скола образца титаномагнетита из месторождения Африканда.

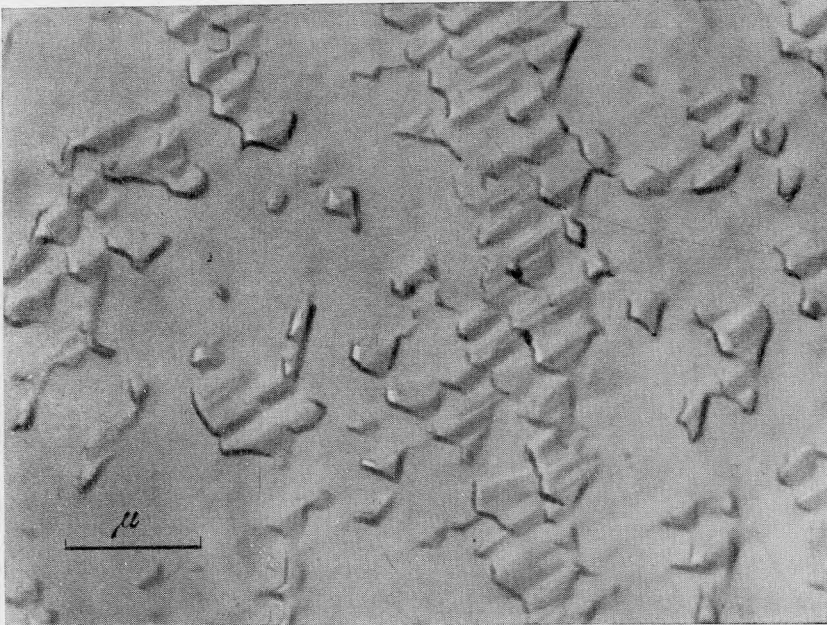
Интересно было проследить, как на подобные структуры распада влияет нагревание образцов. С этой целью некоторые образцы титаномагнетита, обнаруживающие в ненагретом состоянии указанные структуры, были подвергнуты нагреванию при температуре 900° С в течение 6 час при свободном доступе воздуха.



1 — присутствие разнообразных микровключений в титаномагнетите. Месторождение Кручининское, обр. 43; 2 — пластина ильменита в магнетите. Угольная реплика с протравленного полированного шлифа. Месторождение Африканда, обр. 37



1 — мелкопластинчатые частично извлеченные выделения гематита в магнетите. Магнитогорск, обр. 71; 2 — мелкорешетчатая структура распада твердого раствора в титаномагнетите. Месторождение Африканда, обр. 59
Угольная реплика с протравленного скола образца



1 — реликты решетчатой структуры после нагревания титаномагнетита.
Месторождение Африканда, обр. 59

Электронномикроскопическое исследование прокаленных образцов обнаружило, что после нагревания на большей части поверхности их скола решетчатые структуры или совсем отсутствуют, или в некоторых местах наблюдаются их реликты в виде нарушенной и сохранившейся небольшими участками структуры с неясно оформленными ячейками, потерявшими свою правильную форму (табл. VII, 1). Это обстоятельство, видимо, указывает на явление гомогенизации первоначально содержащего решетчатые структуры титаномагнетита в процессе термической обработки и подтверждает, что наблюдающиеся в ряде образцов подобные тонкие структуры являются структурами распада твердого раствора.

Что касается состава минеральных фаз, образующих эти интересные структуры распада, то, поскольку изученные образцы титаномагнетита затронуты процессами окисления (по магнетиту развивается маггемит и мартит), присутствие в них в виде пластинчатой фазы неустойчивой к окислению ульвешпинели маловероятно. Особенно это касается образцов из Кусинского месторождения, где в процессе метаморфизма в результате собирательной перекристаллизации титаномагнетитовые руды полностью переходят в ильменит-магнетитовые (Вертушков и др., 1966). Кроме того, как показали терромагнитные измерения (Барсанов и др., 1965), исследованные титаномагнетиты из Африканды и Кусинского месторождения относятся к изоморфному ряду магнетит — ильменит. Более вероятно, по нашему предположению, присутствие в этих структурах кубического ильменита, имеющего близкое к магнетиту значение ребра элементарной ячейки, равное $8,51 \text{ \AA}$, который, как показали экспериментальные исследования (Юников, Латыш, 1962), может явиться продуктом окисления ульвешпинели. Однако этот вопрос требует дальнейшего уточнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате электронномикроскопического изучения образцов магнетита, магномагнетита и титаномагнетита из различных месторождений были получены следующие основные данные по особенностям их микроморфологии и состава.

1. Характерным для монозерен ферришпинелидов является ступенчатый скол, связанный с проявлением псевдоспайности в этих минералах, переходящий иногда в раковистый и неровный излом.

2. На поверхностях кристаллических индивидов выявлена сложная микроскульптура, обусловленная развитием на этих поверхностях совместного роста зерен индукционных граней, слоев роста и других скульптурных деталей.

3. Обнаружена кристаллически-зернистая структура и определены размер индивидов в макроскопически почти сливных, очень тонкозернистых рудах и специфические почковидно-колломорфные структуры агрегата в некоторых образцах магномагнетита.

4. Изучены формы выделения наиболее характерных и часто встречающихся в исследованных минералах включений шпинели, ильменита и гематита.

5. Показана возможность гомогенизации при нагревании обнаруженных ранее структур распада твердого раствора в титаномагнетите ряда месторождений.

В заключение следует отметить, что выяснение с помощью электронной микроскопии микродеталей внутреннего строения минералов, обнаружение в них тонких выделений других фаз очень полезны для увязки их с данными других методов минералогических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П., Колесников Л. В., Сергеева Н. Е. Зависимость точки Кюри природных ферритов-шпинелидов от их химического состава.— Сб. «Труды геохимии». Изд-во «Наука», 1965.
- Боярская Р. В., Горшков А. И. Электронномикроскопическое и микродифракционное изучение оптически однородного титаномагнетита с помощью ультратонких срезов.— Докл. АН СССР, 168, № 1, 1966.
- Вертушков Г. Н., Соколов Ю. А., Яшкин В. И. Метаморфизм железотитановых месторождений Уфалейской группы.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1966, ч. 95, вып. 1.
- Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд. Львовск. гос. ун-та, 1961.
- Грицаенко Г. С., Боярская Р. В. Применение реплик с извлечением к изучению микро неоднородности рудных минералов.— Геология рудных месторождений, 1965, № 6.
- Мясников В. С., Боярская Р. В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронномикроскопическое их исследование.— Геология рудных месторождений, 1965, № 5.
- Павлов Н. В. Магномагнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 52.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ, 1962.
- Римская-Корсакова О. М. К вопросу о закономерных сростаниях шпинели с магнетитом.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1950, ч. 79, № 3.
- Русько Ю. А. Электронномикроскопические этюды краснополосчатого джеспилита.— Сб. «Теоретические и генетические вопросы минералогии и геохимии». Изд-во АН УССР, 1953.
- Фоминых В. Г., Юников Б. А. Шпинель в титаномагнетитовых месторождениях Урала.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1961, ч. 90, вып. 6.
- Шафрановский И. И., Григорьев Д. П. О поверхностях сопряжения кристаллических индивидов.— Зап. Всес. минерал. об-ва, 1948, ч. 77, № 3.
- Юников Б. А., Латыш И. К. О продуктах окисления ульвёшпинели.— Геология рудных месторождений, 1962, № 4.