

Д. члены Н. Л. БАЛАБОНИН, Г. Ю. ИВАНЮК

О ПРИРОДЕ «ГОЛУБОВАТОГО МАГНЕТИТА» ИЗ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

N. L. BALABONIN, G. YU. IVANYUK. ON THE NATURE OF «BLUISH» MAGNETITE FROM
THE BANDED IRON ORE FORMATION OF KOLA PENINSULA

Small bluish-grey spots are observed very often in polished sections of ordinary brownish-grey magnetite. Study realized on hundreds of samples from the Kola banded iron ore formation (BIF) has shown the presence of both «bluish» and «brownish» magnetites in 30 % of the BIF ores. The «bluish» magnetite has the higher iron grade, comparatively to the brownish phase, and physical properties of magnetites containing one (brownish) or both phases are more diverse than those of magnetites differing by the trace elements content only.

ВВЕДЕНИЕ

Магнетит — почти повсеместно главный и «сквозной» минерал всех пород железисто-кремнистого ряда. В зависимости от конкретной геологической обстановки он характеризуется разнообразием морфологии, анатомии, парагенетических взаимоотношений с другими минералами, механизмов образования, а также значительными вариациями размера зерен, состава, кристаллохимических особенностей и физических свойств. Изучению магнетита из пород железисто-кремнистой формации посвящена довольно обширная литература — см. обзор в работе П. М. Горяинова и Н. Л. Балабонина (1988). И тем не менее уровень изученности минерала пока нельзя признать удовлетворительным. В частности, вот уже более столетия многие исследователи, изучавшие магнетиты самых разных месторождений (включая Кольские) под микроскопом в шлифах, обнаруживают в них наряду с другими микронеоднородностями наличие мелких (менее 1 мм) участков, слегка отличающихся цветом, отражением и рельефом. По своим цветовым оттенкам в отраженном свете магнетиты подразделяются на две группы: так называемый «нормальный» или «обычный» магнетит серого цвета с коричневым, розоватым, буроватым оттенками и близкий по цвету минерал, но с оттенками голубоватых, синих, лиловых тонов.¹

Первые известные нам публикации, в которых упоминается такая оптическая неоднородность магнетита, относятся к двадцатым годам (Newhouse, Callahan, 1927). Но и в настоящее время, когда вопрос о природе магнетитовых фаз имеет свою продолжительную историю, после выхода фундаментальных работ по минералогии железных руд (например, Минералы, 1967; Железисто-кремнистые формации..., 1989) единства мнений по-прежнему нет. Показательно, что даже такие признанные авторитеты в минераграфии, как П. Рамдор,

¹ В дальнейшем тексте для упрощения магнетиты первой группы называются по преобладающему оттенку коричневатыми, второй — голубоватыми.

Дж. Грюнер, с одной стороны, и У. Ньюхауз, У. Кэллэхэн — с другой, пришли в своих исследованиях магнетитов к взаимоисключающим выводам. П. Рамдор, в частности, признает (Рамдор, 1962, стр. 951): «...их данные о цвете настолько отличаются от моих наблюдений, что можно даже подумать об опечатке». Действительно, о составе и происхождении разновидностей магнетита высказывались самые разные суждения. По наиболее распространенному мнению (Свицталский, 1931; Рамдор, 1962; Минералы, 1967; Архипенкова, 1979; Железисто-кремнистые формации..., 1989), голубоватая фаза — это маггемит, или маггемитизированный² магнетит. Другие исследователи (Воскресенская, 1955; Юрк, Шнюков, 1961) это отрицают, опираясь, однако, лишь на косвенные признаки (валовой химический состав минеральных концентратов и т. п.). Высказывалась также мысль (Воскресенская, 1955; Рамдор, 1962), что голубоватая фаза — это не природная разновидность минерала, а лишь пленка, возникшая на поверхности зерен магнетита в процессе полировки аншлифа. Многие авторы, фиксируя неоднородность окраски магнетита, никак ее не объясняют (Ярошук, 1983; Беляев и др., 1987). Наконец, Р. Моррис вслед за У. Ньюхаузом и У. Кэллэхэном утверждает, что: «...магнитные фазы, более розовато-коричневые в сравнении с первоначальным магнетитом, являются обычным продуктом его окисления» (Moggis, 1983, стр. 525). Таким образом, частное, казалось бы, свойство цветовой неоднородности магнетита приобретает значение фундаментального вопроса минералогии и кристаллохимии оксидов железа. Ниже мы представляем результаты комплексного изучения двухфазных магнетитов из различных месторождений Кольского полуострова. Учтявая, что магнитные и отчасти термические свойства были нами подробно рассмотрены ранее (Иванюк и др., 1994), эти разделы излагаются в крайне сжатом виде.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ

При минераграфическом изучении более 500 аншлифов железистых кварцитов из различных месторождений Кольского полуострова примерно в 30 % из них обнаружено наличие двухфазных магнетитов³ с коричневатой и голубоватой модификациями в пределах одного аншлифа. В оставшихся 70 % аншлифов наблюдается только коричневатый магнетит. Хотя необходимо сразу отметить, что вполне надежно разновидности магнетита различаются только при наблюдении в одном поле зрения либо при достаточно большом цветовом контрасте, так что определенные ошибки в оценке распространенности разновидностей магнетита не исключены.

При наличии двухфазных магнетитов почти всегда количественно преобладает коричневатая разновидность. Относительное содержание голубоватого минерала редко достигает 20—30 %. Распространенность однофазных и двухфазных магнетитов, как и их количественное соотношение, главным образом зависят от типа кварцитов, хотя и различны для однотипных пород и руд из разных месторождений. Так, голубоватый минерал значительно чаще и в большем количестве наблюдается в кварцитах Кировогорского месторождения по сравнению с рудами Оленегорского, Железноваракского или Комсомольского месторождений. Не характерен он и для пород, метаморфизованных в условиях гранулитовой фации.

Две разновидности магнетита обнаружены нами в 64 % образцов магнетитовых кварцитов, в 55 % сульфидсодержащих, в 30 % карбонатных сланцев и

² Здесь и в дальнейшем под маггемитизированным магнетитом понимается магнетит с дефицитом железа.

³ Точнее, их можно было бы определить как неомогенные или многофазные, так как нередко в поле зрения фиксируются не две заметно различные модификации минерала, а несколько, но с резкими переходами цветовых оттенков, отражения и рельефа.

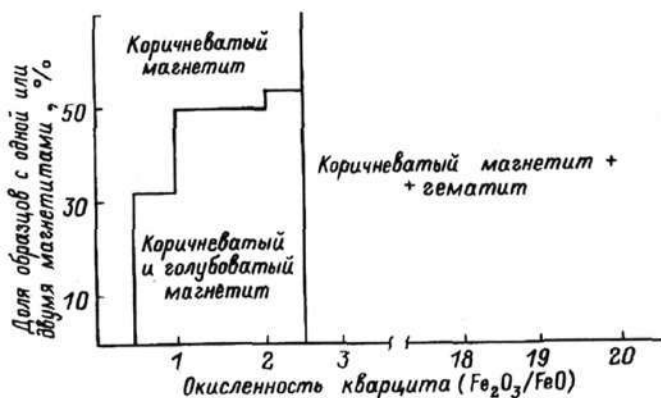


Рис. 1. Количественное соотношение образцов с одной и двумя разновидностями магнетита в зависимости от степени окисленности железистых кварцитов.

Fig. 1. Fraction of BIFs with «bluish» and/or «brownish» magnetites or both of them, as a function of the rock oxidation degree.

лишь в 2 % гематито-магнетитовых руд, причем доля образцов с двумя магнетитами возрастает с увеличением общего содержания магнетита в породе. Количественно эта закономерность отражена на графике, показывающем соотношение долей образцов с одной и двумя разновидностями магнетита в зависимости от степени окисленности соответствующих кварцитов (рис. 1). Степень окисленности кварцитов определяется минеральными ассоциациями в ряду сульфиды—магнетит—гематит, а в пределах магнетитовых кварцитов — количественным соотношением магнетита и силикатов. На графике хорошо видно, что поле двухфазных магнетитов четко обособлено в заданных параметрах: они отсутствуют в магнетито-сульфидных и силикатных кварцитах с низким содержанием магнетита. С ростом количества магнетита доля образцов с двумя его разновидностями возрастает, а затем при достижении степени окисленности порядка 2.5 (т. е. с появлением в породе гематита) резко падает до нуля. Таким образом, своей вершины доля образцов с обеими разновидностями магнетита достигает в железистых кварцитах с максимальным содержанием этого минерала.

Кроме того, имеется связь с текстурными особенностями пород: в среднем у 91 % образцов кварцитов с двухфазным магнетитом текстуры прямополосчатые, а у 81 % образцов только с коричневым магнетитом текстуры плейчатые.

Таким образом, выявляются по крайней мере два возможно взаимосвязанных фактора, контролирующих анатомическую неоднородность магнетита, но однозначная интерпретация их воздействия пока затруднена. Тем не менее уже только на основе выявленной связи степени цветовой гетерогенности магнетита с обстановкой его нахождения можно полагать, что данные разновидности магнетита реально существуют в природе, а не являются продуктом неравномерной полировки аншлифов.

ВЗАИМООТНОШЕНИЯ РАЗНОВИДНОСТЕЙ МАГНЕТИТА

Коричневый и голубоватый магнетиты находятся в различных количественных и структурных соотношениях друг с другом, причем голубоватая разновидность всегда фиксируется в сростаниях с коричневатой. Выделяются следующие три основных типа таких сростаний.

1. Гипидиоморфно-, аллотриоморфно- и идиоморфно-зернистые агрегаты зерен количественно преобладающего коричневатого магнетита с голубоватым

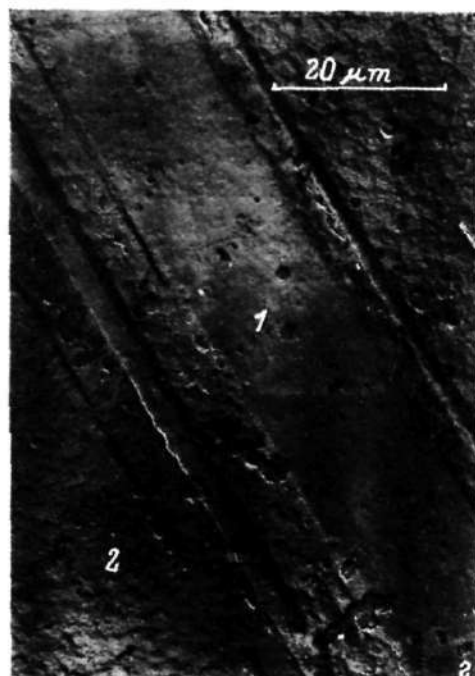
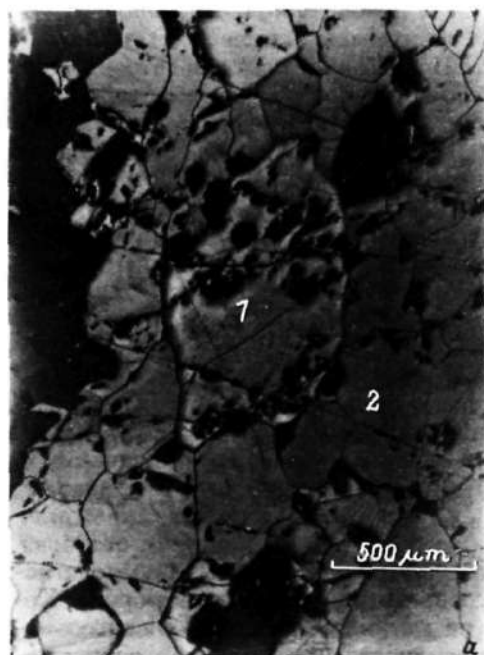


Рис. 2. Соотношения голубоватого (1) и коричневатого (2) магнетитов.

a — без видимых реакционных следов, магнетитовый кварцит Кировогорского месторождения, отраженный свет, без анализатора; *b*, *c* — замещение голубоватого магнетита коричневатым, магнетитовый кварцит Кировогорского месторождения, отраженный свет, без анализатора (*b*), РЭМ (*c*); *d* — нодулы коричневатого магнетита вокруг ламелей распада твердого раствора герцинита в голубоватом, магнетитовый кварцит Кичанского месторождения, шлиф покрыт жидким кристаллом МББА, отраженный свет, николи скрещены.

Fig. 2. Relationship of «bluish» (1) and «brownish» (2) magnetites.

(рис. 2, а). Относительные размеры зерен, их морфология, характер границ весьма разнообразны, хотя голубоватый магнетит чаще, чем коричневатый, образует идиоморфные обособления. В таких агрегатах явных признаков развития одной модификации по другой обычно не устанавливается, но частое нахождение кристаллов голубоватого магнетита, включенных в зерна или сегрегации коричневатого, может свидетельствовать о более поздней кристаллизации последних.

2. Сложные сростания двух разновидностей магнетита с прихотливыми очертаниями их обособлений. Центральные части зерен сложены преимущественно голубоватой модификацией, а в краевых частях развиты каймы коричневатого магнетита, явно вторичного по отношению к зернам в целом (рис. 2, б). Голубоватый магнетит часто имеет вид монолитной массы, разбитой трещинками, заполненными коричневатым магнетитом, либо брекчии, обломки которой — голубоватая разновидность, а цемент — коричневатая. Для голубоватого магнетита здесь характерна неоднородная «пористая» или «слоистая» поверхность, тогда как коричневатая разновидность выглядит гладкой даже при больших увеличениях. Такие сростания нередко входят составной частью в агрегаты первого типа.

3. Каемки коричневатого магнетита вокруг ламелей распада твердого раствора герцинита и ульвошпинели в голубоватом (рис. 2, в). Этот своеобразный морфологический тип обнаружен в железистых кварцитах рудопроявлений Кичаны и Пинкельявр, хотя его наличие в принципе можно ожидать везде, где магнетит содержит ламели распада твердого раствора феррошпинелей. Образование таких каемок, очевидно, происходило синхронно с распадом высокотемпературного твердого раствора. Обычно цветовые различия между разновидностями такого типа очень невелики и наблюдения удобнее осуществлять при помощи жидкого кристалла (см. Tomilin, Ivanuk, 1993), который по-разному взаимодействует с коричневатым и голубоватым магнетитами. То есть, вопреки распространенному мнению, доказательств вторичного характера голубоватого магнетита относительно коричневатого не имеется. Наоборот, большая часть факторов, особенно морфология сростаний второго и третьего типов, указывают на обратные соотношения. В этом плане данные Р. Морриса (Morris, 1980, 1983, 1986) находят подтверждение в наших наблюдениях.

При травлении образцов соляной кислотой уже через несколько секунд проявляется интенсивное побурение зерен коричневатого магнетита, в то время как зерна голубоватого долгое время не обнаруживают практически никаких изменений, кроме появления треугольных или квадратных ямок травления. При длительном воздействии кислоты количество и размеры ямок растут, приводя в конечном итоге к полному потемнению зерна. Растворение коричневатой разновидности происходит равномерно на всей поверхности, ямки травления редки. В конечном итоге рельеф обособлений коричневатого магнетита может оказаться даже несколько выше, чем рельеф голубоватого.

Детальное изучение поверхности протравленных образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа показало, что побурение коричневатого магнетита вызывается вытравливанием многочисленных октаэдрических или почковидных субиндивидов, вызывающих диффузионное рассеяние света (рис. 2, г). Зерна голубоватого магнетита приобретают рельеф, основным мотивом которого являются ямки треугольной или квадратной формы в зависимости от кристаллографической ориентировки зерна относительно поверхности шлифа (треугольные, если поверхность шлифа параллельна плоскостям $\{111\}$ и $\{110\}$ кристалла; квадратные, если она параллельна $\{110\}$). Обработка кислотой выявила значительно большую неоднородность голубоватого магнетита в сравнении с коричневатым. Его зерна часто обнаруживают блочность, отдельность, следы кристаллизации как внутри индивидов, так и на границах с другими зернами.

Ввиду того что магнитные свойства рассматриваемых разновидностей магнетита заметно различны (Иванюк и др., 1994), возникла возможность изучить внутреннее строение зерен при помощи жидких кристаллов (Tomilin, Ivanjuk, 1993). Исследования подтвердили заключение о большей неоднородности голубоватого магнетита, выявив к тому же простые и полисинтетические двойники минерала.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МАГНЕТИТА

Ранее (Балабонин и др., 1988; Горяинов, Балабонин, 1988; Горяинов и др., 1990) из анализа изменчивости коэффициента окисленности [$K_{ок} = (Fe^{3+} + Fe^{2+}) / Fe^{2+}$, все в катионных количествах] магнетитов из железистых кварцитов региона установлено, что не более половины образцов соответствуют стехиометрическому составу минерала. Дополненные к имеющимся ранее анализам новые данные (рис. 3) подтверждают широкую изменчивость состава магнетита, фигуративные точки которого вытянуты вдоль линии маггемит—вюстит с большой дисперсией соотношения двух- и трехвалентного железа. Поля составов магнетита четырех месторождений в значительной мере перекрываются, но все-таки отчетливо видно, что магнетиты Оленегорского месторождения статистически богаче двухвалентным железом в сравнении с Кировогорскими и комсомольскими.

Связь состава магнетита с относительным содержанием в нем голубоватой его разновидности показана на рис. 4. Обнаруживается возрастание степени

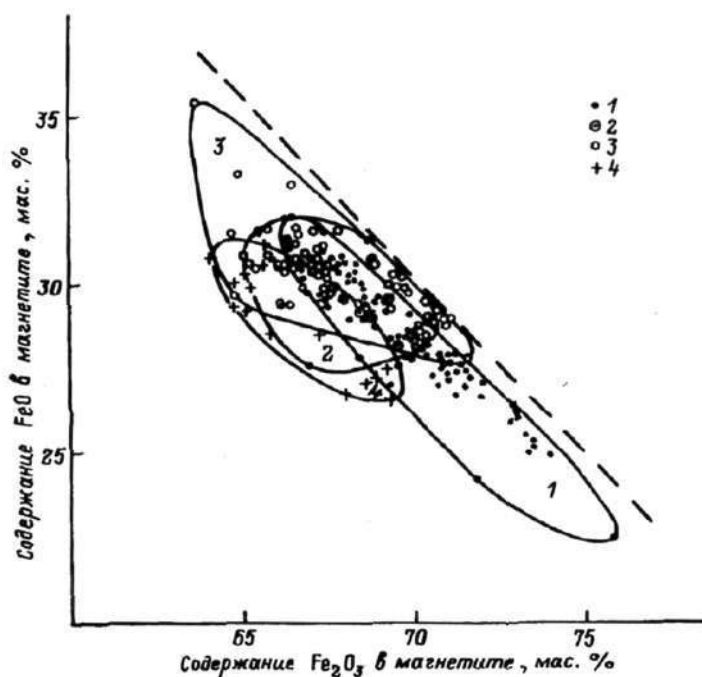


Рис. 3. Соотношение содержаний оксидов двух- и трехвалентного железа в составе магнетитов Кировогорского (1), Комсомольского (2), Оленегорского (3) месторождений и рудопроявления Пинкельяр (4).

Fig. 3. Relation of FeO and Fe₂O₃ content in magnetites from Kirovogorskoye (1), Komsomolskoye (2), Olenegorskoye (3) and Pinkel'javr (4) deposits.

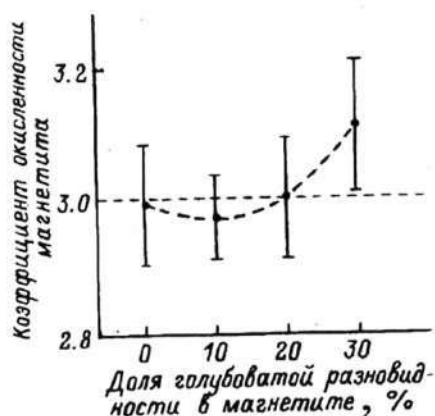


Рис. 4. Соотношение между степенью окисленности магнетита и содержанием в его составе голубоватой разновидности.

Fig. 4. Correlation between the oxidation degree of magnetite and the «bluish» phase content in it.

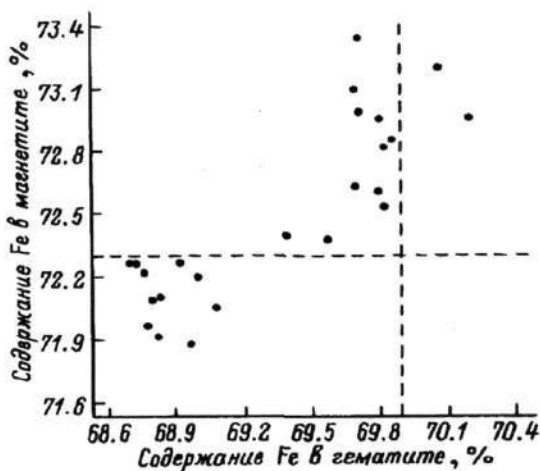


Рис. 5. Связь железистости сосуществующих магнетитов (Mt) и гематитов (Hm). Пунктирными линиями обозначены соответствующие теоретические составы.

Fig. 5. Relationship of ferruginosities for coexisting magnetites (Mt) and hematites (Hm).

окисленности магнетита при увеличении доли голубоватой его разновидности, казалось бы, подтверждающее тезис о том, что последняя — это маггемит или маггемитизированный (т. е. дефицитный по железу) магнетит. Однако все другие факты опровергают данное заключение.

Состав магнетита, по данным микрозондового анализа (MS-46, Cameca, анализ С. А. Реженова), варьирует в широких пределах от 70.9 до 73.5 % Fe при среднем 72.5 ± 0.5 %, причем нет явной взаимосвязи с однофазностью или двухфазностью магнетита и степенью его окисленности. Следует обратить внимание на то, что в составах сосуществующих гематитов, определенных на той же аппаратуре при тех же условиях, нет сколько-нибудь значимых отклонений от теоретического в сторону увеличения содержания железа, а отклонение в сторону его уменьшения компенсируется входением в структуру примесных ионов, так что общее количество металлов (в среднем 69.8 %) близко к теоретической величине (69.9 %). Сопоставление составов сосуществующих магнетитов и гематитов показывает, что кривая зависимости содержания железа в магнетите от его количества в гематите асимптотически приближается к линии теоретического состава гематита, в то время как большая часть магнетитов оказывается обогащенной, иногда весьма значительно, железом относительно стехиометрического состава (рис. 5). При теоретическом содержании Fe в магнетите 72.3 % в пробах реально присутствует до 73.5 % Fe и до 73.8 % общего количества металлов. Все это формально свидетельствует в пользу реального избытка железа в части изученных магнетитов, а не инструментальной ошибки его определения. По нашим пробам, этот избыток достигает 0.05 атома Fe на формульную единицу магнетита.

Содержания железа и общего количества металлов в голубоватой и коричневатой разновидностях магнетита статистически значимо различаются: последние беднее железом, и металлами вообще. В среднем голубоватые магнетиты, по нашим данным, содержат 72.9 ± 0.5 % железа, а коричневатые — 72.3 ± 0.5 %. Еще более четко указанная закономерность проявляется при сравнении составов сосуществующих фаз (рис. 6). Здесь также общие диапазоны содержания железа в обеих разновидностях близки, сильно перекрываются, но

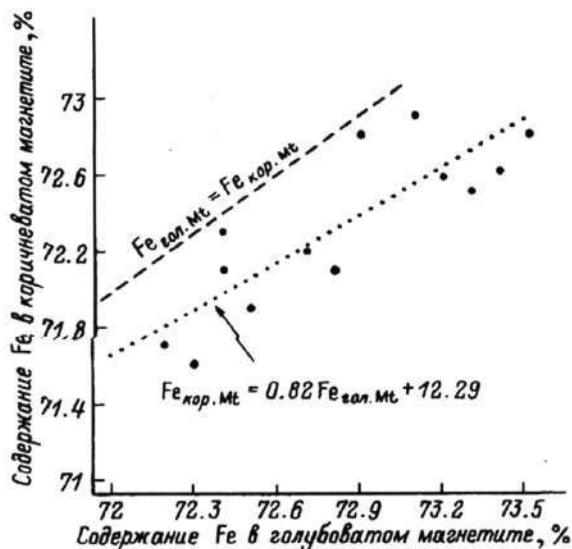


Рис. 6. Соотношение железистости сосуществующих голубоватых и коричневатых магнетитов по данным микрозондового анализа.

Fig. 6. Relationship of ferruginosities for coexisting «bluish» and «brownish» magnetites.

в каждом отдельно взятом шлифе голубоватый магнетит более железистый, чем коричневатый. Несколько забега вперед, отметим, что интенсивность цветовых оттенков в окраске магнетита отчетливо связана с содержанием железа, максимальным для отчетливо голубоватых разновидностей, минимальным для розовато-коричневых.

Результаты микрозондового анализа, таким образом, служат одним из решающих аргументов против представлений о голубоватом магнетите как об окисленном или даже магемите. На большом и разнообразном материале из железистых кварцитов Кольского полуострова нами ни в одном случае для оксидов железа голубоватых, синеватых, лиловых цветовых оттенков не фиксировался состав магемита.

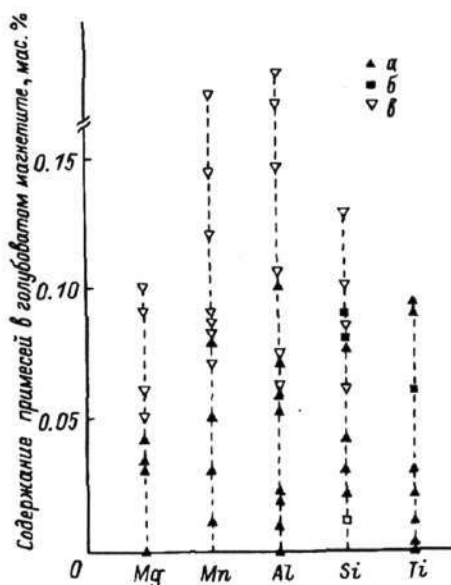
Магнетит, по данным микрозондового анализа, почти постоянно в количестве от первых сотых до десятых долей процента содержит микропримеси Mg, Mn, Al, Ca, реже, и в меньших количествах, Ti, Cr, Si, Ni, V, Co и др. Кластерный анализ результатов позволил выделить три группы химических элементов. Между ними корреляционные связи отрицательны: 1) Ni, Co, Al, V, Cr, Si, Ti; 2) Mg, Mn, Ca; 3) Fe.

Для интерпретации этого результата необходимо указать, что при анализе химических составов кварцитов было выделено четыре группы компонентов: 1) Cu, Cr, Zn, P, Al, S, Ni, Nb, Ga, Ge, V, Si, Ti; 2) Mg, Mn, Ca, Sr, B, C, Zr; 3) Fe³⁺, Fe²⁺; 4) Na, Ba, Li, K.

Видно, что группы элементов, полученные при кластерном анализе составов магнетита, соответствуют трем первым группам, выявленным при анализе химических составов кварцитов. Набор компонентов первой группы характерен для силикатных сульфидосодержащих кварцитов, второй — для пород так называемой карбонатной фации, третьей — для богатых магнетитовых и гематито-магнетитовых руд. Т. е. парагенезисы микроэлементов магнетита отражают составы рудоносных пород (это же можно увидеть на графиках зависимости содержания какого-либо элемента-примеси в магнетите от концентрации примеси в соответствующем кварците). Схемы изоморфизма, по-видимому, здесь

Рис. 7. Тренды изменения содержаний микропримесей в составе голубоватого магнетита при его окислении: возрастание (а), неизменность (б) и уменьшение (в).

Fig. 7. Trends of changes in content of trace elements within the «bluish» magnetite connected with its oxidation: increase (a), stability (b), decrease (v).



крайне примитивны и исчерпываются прямым замещением железа теми или иными ионами, в крайнем случае, с образованием вакансий.

Вместе с тем в поведении большинства микроэлементов при окислении голубоватого магнетита прослеживается одна и та же тенденция: одновременно с уменьшением содержания железа происходит либо возрастание количества примеси, если начальный голубоватый магнетит содержит данную примесь в количестве, меньшем определенной величины N , либо уменьшение, если содержание этой примеси в голубоватом магнетите превышает N (рис. 7). Величина N составляет 0,08 % для Mn, 0,04 % для Mg, 0,07 % для Al и Si. Содержание Ca и Ti при переходе голубоватой разновидности в коричневатую обычно возрастает.

ОКРАСКА МАГНЕТИТА

Количественные характеристики окраски магнетита получены на микро-спектрофотометре МСФП-2 в диапазоне длин волн от 400 до 720 нм. В качестве эталона использовался металлический кремний. Анализ спектров отражения (рис. 8, а) показал, что окраска голубоватых магнетитов обусловлена максимумом отражения в области 400—440 нм ($R = 21—22\%$), тогда как коричневатая окраска связана с широким максимумом в области 580—660 нм ($R = 21\%$). Магнетиты с очень слабой голубоватой окраской имеют оба максимума примерно одинаковой интенсивности ($R = 20—21\%$). Для удобства сопоставления количественных характеристик цвета с его визуальным восприятием были рассчитаны цветности всех изученных магнетитов относительно источника искусственного белого света A по стандартной методике (Чвилева и др., 1977). Голубоватые магнетиты имеют окраски, попадающие в фиолетово-голубую часть цветового треугольника (400—485 нм), фигуративные точки цветностей коричневатых магнетитов лежат в желто-оранжевой области (600—686 нм), окраски бледно-голубых разновидностей попали в область пурпурных цветовых тонов (540—575 нм) — рис. 8, б. Чистота цвета p у коричневатых магнетитов несколько выше, чем у голубоватых: 1—4 % по сравнению с 0,1—0,7 %. Кроме того, голубоватые магнетиты характеризуются заметно большим разнообразием цветовых тонов по сравнению с коричневатыми. Изучение цветовых характеристик магнетита из пород, где он представлен одной цветовой разновидностью, показало, что это коричневатый магнетит.

При визуальной оценке «голубизны» установлено, что самые голубые зерна имеют и самое высокое содержание железа в своем составе. Для количественной оценки цвета минерала весьма наглядным параметром оказалось отношение

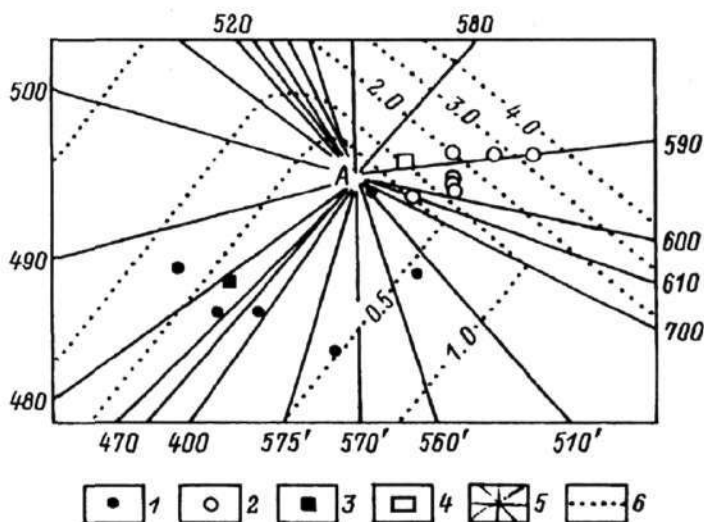
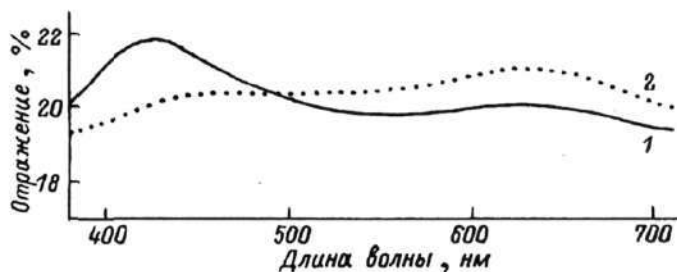


Рис. 8. Оптические спектры отражения голубоватого (1) и коричневатого (2) магнетитов (а) и их цветности относительно источника искусственного белого света А (б); 3 и 4 — цветности эталонных маггемита и магнетита по данным Т. Н. Чвилевой с соавторами (1977); 5 — цветовой тон, нм; 6 — чистота цвета, %.

Fig. 8. Optical reflection spectra of «bluish» (1) and «brownish» (2) magnetites (a) and their chromaticity relatively to the synthetic A white light source (b).

отражательной способности образца при $\lambda = 420$ нм к таковой при $\lambda = 660$ нм (рис. 9).

В заключение необходимо отметить, что приводимые Т. Н. Чвилевой с соавторами (1977) цветовые характеристики магнетита (цветовой тон $\lambda = 593$ нм, $p = 1$ %) близки таковым коричневатого магнетита из изученных железных руд, тогда как характеристики маггемита близки цветности голубоватого магнетита ($\lambda = 475$ нм, $p = 0.4$ %). Этот факт подтверждает невозможность надежно идентифицировать минералы маггемито-магнетито-вюститового ряда только по их окраске в отраженном свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Для надежной диагностики магнетитов различной окраски из одного из сравнительно интенсивно окрашенных и однородных обособлений голубоватого магнетита в аншлифе магнетито-куммингтонитового кварцита Комсомольского месторождения (КС-103а) с помощью микротвердометра был отобран материал и затем произведено его рентгеновское изучение (УРС-1, 45 кВ, 16 мА, Fe-из-

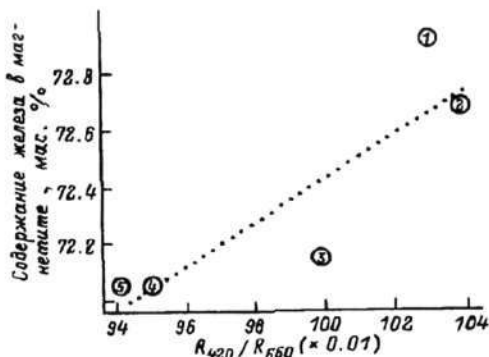
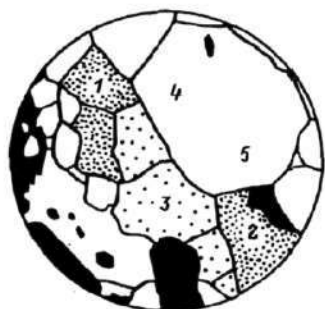


Рис. 9. Соотношение между содержанием железа и величиной R_{420}/R_{660} для голубоватого (а), серого (б) и коричневатого (в) магнетитов.

1—5 — точки микрозондового опробования. Обр. 1—80 — магнетитовый кварцит Кировогорского месторождения.

Fig. 9. Correlation between Fe content and the R_{420}/R_{660} ratio value for «bluish» (a), grey (b) and «brownish» (c) magnetite.

лучение без монохроматора). Результаты показали, что практически все линии этого минерала соответствуют отражениям эталонного магнетита, а характерные линии маггемита отсутствуют (табл. 1).

Для прецизионного рентгеновского исследования были отобраны образцы магнетита с повышенным содержанием его голубоватой разновидности (К-5, В-7) или вообще без нее (133—181.6, 409—866.0). Концентраты магнетита были получены по стандартной методике; дочистка вручную позволила снизить содержание посторонних минералов до 1—3 %. Пробы растирались в ацетоне непосредственно перед анализом.

Исследование проб проводилось на дифрактометре ДРОН-2 с программным комплексом регистрации рентгеновского излучения РКД-1 и ПК; Fe-излучение, без фильтра и монохроматора, напряжение 40 кВ, сила тока 20 мА. В качестве эталона использовался германий ($a = 5.6571 \text{ \AA}$). Для унификации условий съемки вес проб был одинаковым во всех экспериментах (100 мг). Съемка проводилась в два приема: с эталоном и без него. В первом случае определялось точное положение рефлекса, во втором — параметры формы пика. Для анализа вслед за Ю. Б. Войтковским с соавторами (1987) выбрано достаточно интенсивное отражение 440 в области углов $2\theta = 81.2\text{—}81.7^\circ$, позволяющее четко фиксировать расщепление на α_1 и α_2 .

После 3—6 повторов анализа, включая приготовление образца, были вычислены среднеарифметические значения (численно совпадающие с медианными) всех параметров отражения (табл. 2) и их среднеквадратичные отклонения. Анализ представленных в табл. 2 данных показывает, что две сравниваемые группы магнетита различаются по всем рассматриваемым здесь характеристикам, а особенно отчетливо по положению центра тяжести дифракционного профиля ($2\theta_c$) и смещению точки максимальной интенсивности отражения от центра тяжести ($\Delta 2\theta$).

Наблюдаемые различия, впрочем, могут быть обусловлены несколькими причинами. Во-первых, наличием изоморфных примесей, сильно влияющих на положение центра тяжести пика. С большей или меньшей определенностью эти связи фиксируются на соответствующих графиках (рис. 10), подтверждающих известные тенденции к возрастанию параметра элементарной ячейки магнетита

Межплоскостные расстояния голубоватого магнетита
Interlayer distances in the «bluish» magnetite

Голубоватый магнетит*			Магнетит (Basta, 1957)	
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>l**</i>	<i>d/n</i>
0.5	3.390	220 _β		
3	2.975	220	<i>s</i>	2.966
2	2.792	311 _β		
10	2.542	311	<i>ws</i>	2.530
0.5	2.429	222	<i>ww</i>	2.419
0.5	2.309	400 _β		
5	2.098	400	<i>s</i>	2.096
1	1.903	422 _β , 331		
1	1.783	333 _β , 511 _β		
2	1.717	422	<i>ms</i>	1.712
1	1.662	440 _β		
6	1.613	333, 511	<i>vs</i>	1.614
8	1.482	440	<i>vs</i>	1.483
1	1.407	533 _β , 531		
1	1.335	620	<i>vw</i>	1.327
2	1.279	533	<i>w</i>	1.279
0.5	1.264	622	<i>ww</i>	1.264
0.5	1.219	731, 553 _β	<i>vw</i>	1.2112
0.5	1.180	711, 551		
0.5	1.154	800 _β		
1	1.121	642	<i>w</i>	1.1214
5	1.094	731, 553	<i>ms</i>	1.0922
1	1.052	800	<i>mw</i>	1.0489

Примечание. *Образец КС-103а, Комсомольское месторождение; ** *s* — сильное отражение, *w* — слабое отражение, *vs* и *vw* — очень сильное (слабое) отражение, *ms* — отражение средней интенсивности.

Таблица 2

Результаты рентгеновского исследования магнетитов
X-ray analysis data for magnetites

Параметр	Образец			
	К-5	В-7	133-181.6	409-866.0
$2\theta_c, ^\circ$	81.452±0.002	81.454±0.001	81.459±0.007	81.466±0.004
$d_c, \text{Å}$	1.4846±0.0001	1.4846±0.0001	1.4845±0.0001	1.4844±0.0001
ПШПВ, °	0.295±0.011	0.293±0.009	0.299±0.010	0.302±0.008
$S_c^2, ^\circ$	0.095±0.003	0.100±0.003	0.100±0.003	0.082±0.001
$2\theta_p, ^\circ$	81.413±0.004	81.408±0.003	81.426±0.006	81.432±0.004
$K_{ок}$	3.2	3.4	3.1	3.1

Примечание. $2\theta_c$ — величина угла 2θ для центра тяжести дифракционного профиля; d_c — межплоскостное расстояние, вычисленное на основе $2\theta_c$; ПШПВ — полуширина дифракционного максимума на половине его высоты; $2\theta_p$ — величина угла 2θ для наивысшей точки профиля; $\Delta 2\theta = 2\theta_c - 2\theta_p$; S_c^2 — дисперсия положения центра тяжести; $K_{ок}$ — коэффициент окисленности.

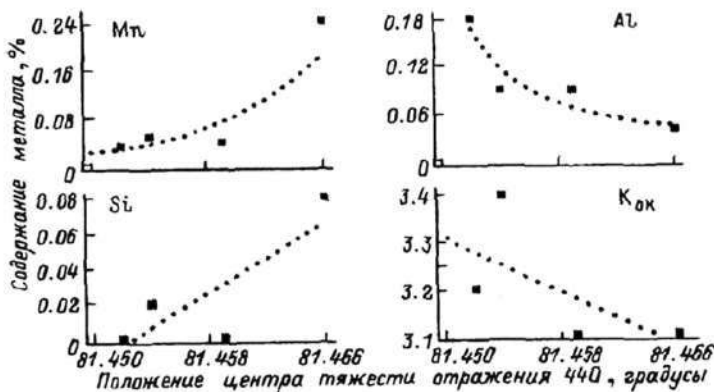


Рис. 10. Зависимость положения центра тяжести отражения 440 магнетита от содержания Mn, Si, Al и степени окисленности минерала.

Fig. 10. Dependence of the average magnetite reflection value (440) on Mn, Si, Al contents and oxidation degree of the mineral.

по мере увеличения в его составе количества Mn и к уменьшению при увеличении содержаний Si, Al и Mg. Во-вторых, параметр элементарной ячейки может варьировать в связи с наличием твердого раствора магнетита с вюститом или маггемитом, линейно уменьшаясь с возрастанием величины отношения Fe^{3+}/Fe^{2+} . Действительно, пробы К-5 и В-7, характеризующиеся несколько большей окисленностью магнетита, имеют и относительно повышенные межплоскостные расстояния. Наконец, согласно А. Альберти (Alberti, 1970), величина смещения точек максимума дифракционного профиля от положения центра тяжести характеризует степень гомогенности химического состава исследуемого вещества. По этому признаку изученные однофазные магнетиты оказались более гетерогенными по составу отдельных частиц пробы, чем двухфазные.

Результаты дифрактометрического анализа, таким образом, показали наличие значимых различий одно- и двухфазных магнетитов по целому ряду рентгеновских параметров. Однозначная интерпретация этих различий пока затруднена, однако уже сам факт их наличия представляется нам весьма важным.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Кривые ДТА (рис. 11, а) заметно различаются для однофазных и двухфазных магнетитов: первые характеризуются наличием двух экзотермических пиков при температурах 310—370 °С и 775—800 °С, тогда как на кривых нагревания двухфазных магнетитов пик в районе 775—800 °С отсутствует, но зато появляется слабый дополнительный экзотермический максимум при 250—270 °С (Иванюк и др., 1994). Микроскопическое изучение искусственных аншлифов, изготовленных из отожженных проб, показало, что при отжиге исчезает голубоватая разновидность магнетита. Во всех пробах отмечено появление вторичного гематита, который резорбирует магнетит по краям зерен или образует мельчайшие нодулеобразные обособления по всему их объему, что, впрочем, характерно исключительно для протодвухфазного магнетита. Т. е. при нагревании магнетит, состоящий из двух его разновидностей, одна из которых дефицитна по железу по отношению к другой, начинает окисляться раньше, чем гомогенный. Результатом этого процесса является исчезновение высокожелезистой разновидности, а на кривых ДТА появляется первый максимум низкотемпературного экзотермического дублета.

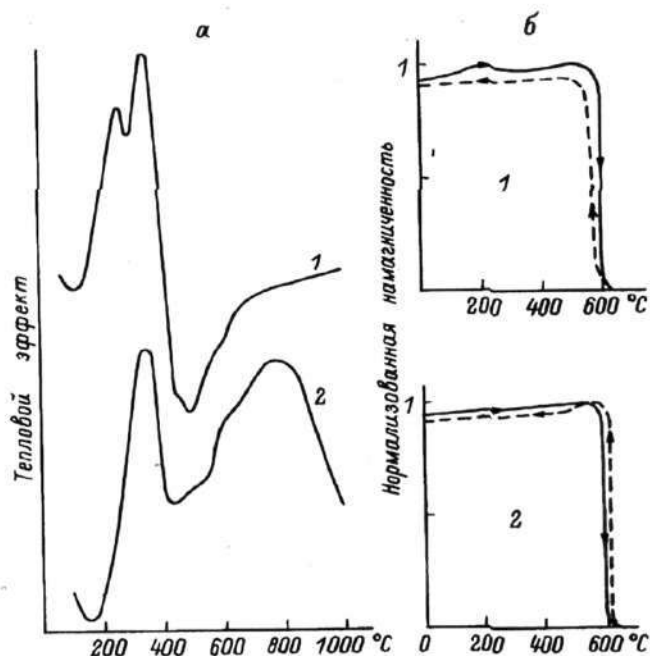


Рис. 11. Кривые ДТА (а) и терморазмагничивания (б) голубоватого (1) и коричневатого (2) магнетитов.

Fig. 11. DTA (a) and thermodemagnetization (б) curves of magnetite consisting of both «brownish» and «bluish» phases (1) or the «brownish» phase only (2).

Образцы однофазных магнетитов характеризуются однотипной формой термомагнитных кривых, соответствующей таковой для стехиометричного магнетита (рис. 11, б). Термомагнитные кривые двухфазных магнетитов осложняются «горбом» при температурах порядка 250—350 °С, наличие которого может свидетельствовать о присутствии в анализируемой пробе маггемита (Кудрявцева, 1988). Однако ввиду отсутствия маггемита в наших образцах данный «горб», скорее, является здесь аналогом первого максимума экзотермического дублета на кривых ДТА двухфазного магнетита, связанным с соответствующим понижением намагниченности образца вследствие окисления более высокожелезистой голубоватой модификации минерала.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Сопоставление кривых нормального намагничивания магнетита показало, что остаточная намагниченность однофазных магнетитов быстрее достигает насыщения, чем двухфазного, причем для этого требуется поле в 1.5—2 раза меньшей напряженности (Иванюк и др., 1994). Это, по-видимому, связано с наличием сильной локальной магнитной анизотропии в зернах двухфазного магнетита, обусловленной их неоднородностью. Сопоставление соответствующих напряженностей насыщающего и коэрцитивного полей позволило сделать вывод, что максимальные их значения также характерны для двухфазного магнетита и возрастают при увеличении содержания голубоватого магнетита в пробе. В заключение необходимо повторить, что нематические жидкие кристаллы по-разному взаимодействуют с рассматриваемыми разновидностями магнетита. Это, как правило, выражается в меньшем просветлении поля зрения над

обособлениями голубоватого магнетита (см. рис. 2, в), хотя направление намагниченности остается единым для всего зерна. Данный эффект, по-видимому, свидетельствует о несколько большей магнитности коричневатого магнетита.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Р. Моррис (Morris, 1980, 1983, 1986) предложил для коричневатого магнетита, замещающего голубоватый, использовать название кеномагнетит (*кено* — пустой по-гречески). Его впервые применил Ж. Каллеруд с соавторами (Kullerud e. a., 1969) для дефицитных по железу магнетитов с вакансиями, статистически распределенными по октаэдрическим и тетраэдрическим катионным позициям. Такое распределение вакансий в окисленном магнетите обнаружено также Г. Хаггом (Hägg, 1935), Г. Аннерстеном и Г. Хафнером (Annersten, Hafner, 1937) и другими исследователями. С другой стороны, ряд исследователей, например Ю. Б. Войтковский с соавторами (1987), А. М. Дымкин и А. А. Пермяков (1984), указывают на отсутствие тетраэдрических вакансий и голубой цвет окисленного магнетита в отраженном свете в отличие от коричневато-розовой окраски собственно магнетита. По мнению Р. Морриса (1983), в действительности существуют несколько структурных модификаций магнетитизированного магнетита: одна из них дает диффузные рентгенограммы, регулярное возрастание размера ячейки с переходом $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_{3-\nu}O_4$ и голубоватый цвет в отраженном свете, вторая — четкие линии на рентгенограммах и розовато-коричневый цвет в отраженном свете, неотличимый от окраски магнетита или чуть темнее. Распределение вакансий в магнетитах состава $Fe_{3-\nu}O_4$, таким образом, может быть описано двумя идеализированными формулами (Kullerud e. a., 1969): 1) $[Fe^{3+}]_{tet} [Fe_{1-3\nu}^{2+} Fe_{1+2\nu}^{3+} \square_{\nu}]_{oct} O_4$ и 2) $[Fe_{1-\tau}^{3+} \square_{\tau}]_{tet} [Fe_{1-3\nu}^{2+} \cdot Fe_{1+3\nu-\omega}^{3+} \square_{\omega}]_{oct} O_4$, где ν — общее количество вакансий в шпинели, τ — вакансии тетраэдрической, ω — октаэдрической позиций; $\tau + \omega = \nu$.

Тогда превращение относительно высокоокислого голубоватого магнетита в коричневатый можно, по-видимому, представить следующим образом: $[Fe^{3+}]_{tet} [Fe^{2+} Fe^{3+}]_{oct} O_4 \rightarrow [Fe_{1-\tau}^{3+} \square_{\tau}]_{tet} [Fe_{1-3\nu}^{2+} Fe_{1+3\nu-\omega}^{3+} \square_{\omega}]_{oct} O_4$.

В настоящее время существует несколько точек зрения на процесс окисления магнетита. Наибольшим признанием пользуется модель Б. Дэвиса (Davis e. a., 1968), согласно которой кислородная решетка остается неизменной в процессе окисления, в то время как мелкие ионы металла диффундируют сквозь кристаллическую структуру минерала. Тогда понятно, почему переход голубоватой фазы в коричневатую осуществляется не только в результате прямого окисления, но и за счет распада твердого раствора. В последнем случае выделение герцинита или ульвошпинели «изымает» часть железа из протокристалла, приводя к возникновению нодулей коричневатого магнетита. Кроме ламелей шпинели высвобождающееся железо может локализоваться в самостоятельных обособлениях магнетита и гематита или входить в структуры силикатов в зависимости от условий минералообразования. В гипергенной обстановке оно локализуется в гётите и других гидроксидах железа. Возможно, в некоторой степени за счет этого же железа по периферии магнетитовых зерен возникает мартит (действительно, мы не встречали обособлений голубоватого магнетита в мартитизированных зернах).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучение двух разновидностей магнетита из железистых кварцитов Кольского полуострова позволяет сделать вывод как о реальном их существовании, так и об относительно большей окисленности коричневатой

модификации минерала. Результаты изучения физических свойств минерала говорят об их заметном различии для одно- и двухфазных магнетитов, зачастую даже большим, чем для магнетитов с различным содержанием микропримесей. Сходство цветовых характеристик и термомагнитных свойств голубоватого магнетита и маггемита делает невозможным более или менее надежно отличать эти минералы друг от друга только по их виду в отраженном свете и по форме кривых терморазмагничивания. Отсюда, не отрицая надежно доказанных находок маггемита в железных рудах разных регионов, можно все же полагать, что мнение о сравнительно широкой распространенности маггемита несколько преувеличено.

Наконец, образование одной или двух разновидностей магнетита каким-то образом связано с процессами формирования складчатости, о чем свидетельствует приуроченность голубоватого магнетита почти исключительно к прямополосчатым кварцитам.

Исследования частично проводились в рамках проектов 93—05—9288 и 94—05—16232а РФФИ. Электронно-микроскопические исследования осуществлены при непосредственном участии С. Н. Бритвина и Н. В. Зацепиной, дифрактометрические — А. Н. Богдановой, термометрические — В. И. Скибы, магнитные — В. А. Тюремнова и В. П. Мирошникова. Микронзондовые анализы выполнены С. А. Гуженовой. Всем названным лицам авторы выражают искреннюю благодарность.

Список литературы

- Архипенкова А. Я. Состав и строение магнетитов месторождений Ангаро-Илимской железорудной провинции в зависимости от структурно-литологических условий рудоотложения // *Магнетиты месторождений магномангнетитовой и кремнисто-железистой формации*. М.: Наука, 1979. С. 60—89.
- Балабонин Н. Л., Апанасевич Е. А., Атаманова С. П. и др. О составе рудных минералов из железистых кварцитов Кольского полуострова // *Геология и генезис железорудных месторождений раннего докембрия*. Апатиты: Изд. Кольского филиала АН СССР, 1988. С. 80—91.
- Беляев О. А., Кортикова Л. П., Панина И. А., Тюремнов В. А. Магнитные свойства магнетита рудных кварцитов средних и высоких ступеней метаморфизма // *Геология и генезис железорудных месторождений раннего докембрия*. Апатиты: Изд. Кольского филиала АН СССР, 1987. С. 97—103.
- Воскресенская М. Н. К минералогической характеристике железных руд северной части Криворожья // *Петрографический сборник ВСЕГЕИ*. Нов. сер. 1955. Т. 4. № 1. С. 65—75.
- Войтковский Ю. Б., Котельников Д. Д., Подгаецкий А. В. и др. Разновидности магнетита из кимберлитов Якутии // *ЗВМО*. 1987. Вып. 4. С. 458—465.
- Горяинов П. М., Балабонин Н. Л. Структурно-вещественные парагенезисы железных руд докембрия Кольского полуострова. Л.: Наука, 1988. 144 с.
- Горяинов П. М., Балабонин Н. Л., Тюремнов В. А. Типы железорудных ансамблей и их геомагнитная систематика. Апатиты: Изд. Кольского НЦ АН СССР, 1990. 170 с.
- Дымкин А. М., Пермьяков А. А. Онтогенез магнетита. Свердловск: Изд. УНЦ АН СССР, 1984. 180 с.
- Кудрявцева Г. П. Ферримангнетизм природных оксидов. М., 1988. 230 с.
- Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Минералогия. Киев: Наукова думка, 1989. 163 с.
- Иванюк Г. Ю., Тюремнов В. А., Балабонин Н. Л. О природе магнитной гетерогенности магнетитов из железистых кварцитов // *Физика Земли*. 1994. № 3. С. 81—87.
- Минералы. М.: Наука, 1967. Т. 2. Вып. 3. С. 57—79.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М.: ИЛ, 1962. 1118 с.
- Свицкая Н. И., Фукс Э. К., Половинкина Ю. И. и др. Железорудные месторождения Криворожья // *Труды Всесоюзного геол.-развед. объединения НКТ СССР*. М.; Л.: ОНТИ, 1932. 283 с.
- Чвилева Т. Н., Клейнбок В. Е., Безмертная М. С. Цвет рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, 1977. 183 с.
- Юрк Ю. Ю., Шнюков Е. Ф. Окислы железа Украинского кристаллического щита. Киев: Изд. АН СССР, 1961. 109 с.
- Яроуцук М. Я. Железорудные формации Белоцерковско-Одесской металлогенической зоны. Киев: Наукова думка, 1983. 224 с.
- Alberti A. Variation in diffractometer profiles of powder with a gaussian dispersion of the chemical composition // *Amer. Miner.* 1970. Vol. 55. P. 1772—1779.
- Annersten H., Hafner S. S. Vacancy distribution in synthetic spinels of the series $Fe_3O_4-Fe_2O_3$ // *Z. Kristallogr.* 1937. Vol. 137. P. 321—340.

Basta E. Z. Accurate determination of the cell dimensions of magnetite // *Miner. Mag.* 1957. Vol. 237. P. 431—442.

Davis R. L., Rapp Jr., Walawender W. J. Fabric and structural characteristics of the martitization process // *Amer. J. Sci.* 1968. Vol. 266. P. 482—496.

Hägg G. Die Kristallstruktur des magnetischen Ferrioxids, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // *Z. Phys. Chem.* 1935. N 29. P. 95—103.

Kullerud G., Donnay G., Donnay J. D. H. Omission solid solution in magnetite: Kenotetrahedral magnetite // *Z. Kristallogr.* 1969. N 59. P. 1025—1060.

Morris R. C. A textural and mineralogical study of the relationship of ore to banded iron-formation in the Hamersley iron province of Western Australia // *Econ. Geol.* 1980. Vol. 75. P. 184—209.

Morris R. C. Supergene alteration of banded iron-formation // *Iron-Formation. Facts and Probl.* Amsterdam e. a., 1983. P. 513—534.

Morris R. C. The alteration of magnetite to martite, kenomagnetite, and goethite under supergene conditions // *Res. Rew.* 1985. *CSJRO Div. Miner. and Geochem.*, 1986. P. 38—39.

Newhouse W. H., Callahan W. H. Two kinds of mine magnetite // *Econ. Geol.* 1927. Vol. 22. P. 629—632.

Tomilin M. G., Ivanyuk G. Yu. The application of thin nematic liquid crystal layers to mineral analysis. *Liquid Crystals.* 1993. Vol. 14. N 5. P. 1599—1606.

Геологический институт Кольского НЦ РАН
Апатиты

Поступила в редакцию
16 ноября 1994 г.