

отдельных месторождений. Минеральные превращения в зоне гипергенеза происходят стадийно, в результате чего образуются весьма сложные типы сростаний минералов и значительно изменяется вкрапленность рудных минералов. Минеральный и химический составы исходных пород определяют в известной степени минеральный состав кварцитов, концентратии и соотношение в них малых элементов-примесей.

Отмеченные закономерности минералообразования обусловили формирование различных минеральных ассоциаций сосуществующих минералов: магнетита, гематита, кварца, хлоритов, слюд, гранатов, амфиболов, пироксенов, оливина, карбонатов, сульфидов [18, 33, 84, 103, 127, 154]. Наиболее ярко они проявились в морфологии, конституции и свойствах основных минералов — магнетита, гематита, гетита, а также кварца, предопределив ряд их характерных, типоморфных признаков и технологические свойства.

МАГНЕТИТ

В железных рудах и магнетитсодержащих породах различной формационной принадлежности и генезиса магнетит — главный рудообразующий минерал. Он может кристаллизоваться в широких пределах физико-химических параметров среды [148]. Обладая высокой кристаллизационной способностью и изоморфной емкостью, магнетит реагирует на изменение химизма и термодинамических условий среды сменой состава, структуры и физических свойств. Магнетит в породах и рудах неоднороден, обычно встречается в различных минеральных ассоциациях, и могут сосуществовать одновременно несколько его генетических разновидностей, отражающих определенные этапы магнетитообразования в процессе эволюции пород и руд. В связи с этим типоморфные особенности магнетита несут генетическую информацию и должны использоваться при решении вопросов генезиса, а также для схем технологического обогащения и металлургической переработки железных руд.

Изучению магнетита уделяется большое внимание при исследовании не только железных руд, но и других пород [8, 31, 43, 49, 57, 77, 86, 87, 90, 92, 104, 107, 111, 122, 127, 141].

Структура. Сингония кубическая, пространственная группа $O_h^7 = Fd3m$. Магнетит относится к оксидам группы ферришпинели. Эта группа минералов характеризуется высокосимметричной структурой, заключающей в элементарной ячейке 32 атома кислорода, расположенных по закону плотнейшей кубической упаковки, в которой 8 из 64 тетраэдрических пустот (А) и 16 из 32 октаэдрических пустот (В) заняты катионами. Общая формула шпинелей AB_2O_4 , где А — Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и др., а В — Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{4+} и др. Магнетит имеет структуру обращенной шпинели: в тетраэдрической позиции (А) расположена половина ионов Fe^{3+} , в октаэдрической (В) — остальные ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} , т.е. А — Fe^{3+} , а В — $(Fe^{2+} + Fe^{3+})$.

Размер элементарной ячейки стехиометрического магнетита $a_0 = 0,8396$ нм [55]. Многочисленными исследованиями установлено, что ребро элементарной ячейки увеличивается при замещении Fe^{2+} на Mn^{2+} и уменьшается при замещении Fe^{2+} на Co^{2+} , а также Fe^{3+} на Al^{3+} и Cr^{3+} . Л.В.Чернышева и др. [148] рассматривают в качестве типоморфных признаков магнетитов различного генезиса содержание ведущих элементов-примесей: Ti, Mg, Al, Mn, V, Cr, Ni, Co, а также индикаторные отношения: MgO/Al_2O_3 и Ni/Co .

Как отмечается в работе [19], у магнетита обычно наблюдается некоторый дефицит металла. Окисление его уменьшает постоянную решетки [55, 82], что можно связать с образованием вакансий железа. В кристаллохимическом отношении магнетит как оксид сложного состава тесно связан с простыми оксидами и может быть "получен" из структур последних соответствующими "замещениями" атомов на основе закона морфотропии [110]. В зоне окисления магнетитовых руд в природе и при металлургическом переделе железных руд прослеживается такой морфотропический ряд:



Этот ряд подчеркивает наличие сложных взаимосвязей между структурами оксидов, причем с переходом от одного структурного типа к другому, как правило, наследуются некоторые особенности исходного типа [55]. Вюстит имеет структуру типа галита, магнетит — обращенной шпинели, маггемит — дефектную структуру обращенной шпинели, а гематит — структуру корунда.

В соответствии с диаграммой состояния системы Fe — O [82], магнетит при высокой температуре имеет обширную область гомогенности. Высокоокислородная граница отвечает значительной растворимости Fe₂O₃ в Fe²⁺Fe₂³⁺O₄ с образованием соединения переменного состава, являющегося изоморфной смесью магнетита и маггемита с дефектной структурой Fe³⁺ [Fe_{1-x}²⁺Fe_{1+2/6x}³⁺ □ Fe_{x/3}]₂₀O₄, где □Fe — катионная вакансия в октаэдрических узлах решетки. Область термической стабильности маггемита не установлена, хотя в литературе приводятся многочисленные значения для температуры перехода γFe₂O₃ в α-модификацию от 150 до 700 °С. Очевидно температура превращения не является константой и зависит от химического состава оксида и способа его кристаллизации [55]. Противоречивые сведения о структуре маггемита обусловлены существованием трех различных его модификаций, имеющих шпинелевую структуру, кубическую примитивную решетку и тетрагональную решетку с отношением осей: c/a=3.

Процесс перехода от магнетита к вюстити или маггемиту и гематиту — обратимый. И здесь существенную роль играют объемные изменения [55], которые ведут к деформациям как отдельных минеральных зерен, так и агрегатов при мартитизации, маггемитизации и мушкетовитизации гематита. Морфотропные превращения оксидов железа представляют собой переход одной кристаллической структуры в другую путем перемещения атомов с изменением симметрии структур.

Морфология и анатомия. Морфология и анатомия кристаллов магнетита различных железисто-кремнистых формаций изменяется весьма существенно, отражая прежде всего особенности эволюции и последовательности минералообразования. Среди руд преобладают различного рода агрегаты магнетита, а также разнообразные по форме и морфологии индивиды. Существенное изменение условий кристаллизации, разнообразие минеральных ассоциаций, динамика процессов роста и изменения обусловили в первую очередь грануломорфный, реже — кристалломорфный рост индивидов минерала в мономинеральных и полиминеральных агрегатах. При метаморфизме и метасоматическом замещении одних минералов другими часто образуются метакристаллы. За счет роста индивидов в промежутках между растворяющимися кристаллами возникают разнообразные ксеноморфные зерна. Как правило, один и тот же минерал может образовывать зерна разной степени идио-морфизма, что связано с изменением внешних условий кристаллизации, которые выявляются при исследовании анатомии индивидов. Это позволяет использовать эволюцию габитусных форм магнетитов как важный типоморфный признак.

В соответствии с тонкой слоистостью железистых кварцитов при прогрессивном характере метаморфизма фации зеленых сланцев, эпидот-амфиболитовой и амфиболитовой магнетиту свойственна определенная тенденция в изменении гранулометрии. Размеры индивидов и агрегатов магнетита, так же, как гематита тех же фаций метаморфизма, увеличиваются при переходе от нерудных к смешанным (полурудным) и рудным слоям; размеры кварца изменяются в обратном направлении. Формирование кристаллов магнетита и гематита, с одной стороны, обусловлено определенным количеством рудного материала в том или ином слое и ростом давления, а с другой — ассоциацией сосуществующих минералов, что определяется характером и глубиной метаморфизма. По мере развития прогрессивного метаморфизма заметно уменьшение количества агрегатов магнетита по сравнению с индивидами, что, несомненно, связано со стремлением к минимуму свободной энергии, к более устойчивому для магнетита упорядоченному состоянию — крупным индивидам [104]. Как показали наши исследования [106], интенсивность увеличения среднего размера зерна в 8–10 раз выше в амфиболитовой и гранулитовой фациях метаморфизма, чем в зеленосланцевой. В то же время процессы щелочного метасоматоза способствуют появлению мелко- и тонкозернистых выделений магнетита, связанных с рекристаллизацией предварительно деформированных индивидов. При этом удельная поверхность минерала в кварцитах фации зеленых сланцев увеличивается почти в 5 раз (с 90 до 500 м²/кг), а эффективный диаметр пор уменьшается почти в 20 раз (с 50 до 2,8 нм). При возрастании метаморфизма от фации зеленых сланцев к гранулитовой перекристаллизация магнетита обуславливает уменьшение величины удельной поверхности почти в 7 раз (с 270 до 40 м²/кг), а эффективного диаметра пор почти в 10 раз (50–5,5 нм). Результаты, представленные в табл. 38, свидетельствуют о том, что по мере возрастания степени метаморфизма микропористость магнетита резко уменьшается. Это особенно четко проявляется в изменении сокращения эффективного диаметра пор. Такая величина отвечает содержанию железа в кварцитах в зависимости от фации метаморфизма (см. табл. 38): в более богатых кварцитах фации зеленых сланцев эффективный диаметр пор выше. Исходя из

Т а б л и ц а 38. Изменение свойств магнетита при перекристаллизации железистых кварцитов различных фаций метаморфизма

Свойства	Фации (подфации) метаморфизма			
	Зеленосланцевая		Амфиболитовая	Гранулитовая
	биотит-хлоритовая	биотит-куммингтонитовая		
Содержание Fe в кварцитах, %	38–40	37–38	33–37	28–33
Удельная поверхность магнетита, м ² кг	180–270	90–120	70–90	40–70
Относительная величина контактных поверхностей зерен в агрегатах магнетита, %	100	75–64	15–14	21–10
Эффективный диаметр микропор в магнетите, нм	20,0–50,0	8,5–11,0	6,5–8,5	5,5–6,5
Относительная величина эффективного диаметра микропор, %	100	90–79	16–14	7–5

величины полной удельной поверхности магнетита, можно утверждать, что с возрастанием метаморфизма происходит сокращение контактных поверхностей зерен в агрегате в 5–10 раз [106]. Агрегаты магнетита высокотемпературных фаций метаморфизма формируются в более устойчивых и равновесных термодинамических условиях с увеличением роли растворов. Об этом свидетельствуют ямки естественного травления в магнетите и гематите по мере возрастания метаморфизма.

Морфологические особенности магнетитов (фото 13) в значительной степени определяются динамикой метаморфизма — сочетанием перекристаллизации с катаклизмом в зависимости от характера проявления пликативной и дизъюнктивной тектоники, а также особенностями метасоматических преобразований железистых пород. Например, интенсивный метасоматоз в зонах эгиринизации железистых кварцитов сопровождался образованием мелкокрашенного ксеноморфного магнетита, а в периферийных зонах натриевых метасоматитов шел обратный процесс собирательной перекристаллизации с укрупнением индивидов и агрегатов магнетита, совершенствованием их морфологии.

При переходе от фации зеленых сланцев к амфиболитовой и гранулитовой кристалломорфология магнетита изменяется от октаэдра {111} к комбинациям октаэдра с кубом {100}, ромбододекаэдром {110} и даже куба с ромбододекаэдром. Такая эволюция морфологии минерала связана с относительным изменением условий кристаллизации при возрастании степени метаморфизма: нарастанием температуры и давления, восстановительных условий, перекристаллизации и соответственно уменьшением парциального давления кислорода, насыщения среды минералообразования железом. По нашим наблюдениям [104], октаэдр магнетита в кварцитах зеленосланцевой фации метаморфизма искажен в результате снижения симметрии внешней среды до псевдомоноклинной и псевдотриклинной (фото 13, г, д), что связано прежде всего с ростом одноосионного давления. В зонах интенсивного давления наблюдаются простые шпинелевые двойники магнетита по {111}, обычно уплощенные параллельно {111} (фото 13, а, б), а также полисинтетические двойники, отмеченные китайскими геологами в формации Гонгчанглинг.

Регрессивный характер метаморфизма и метасоматические процессы существенно влияют на морфологические особенности магнетитов: грани куба (фото 13, г) и ромбододекаэдра (фото 13, ж, з) проявляются как грани растворения, а не роста, особенно в связи с карбонатизацией. Интенсивная перекристаллизация магнетита обуславливает появление многогранников (фото 13, ж, и).

Электронно-микроскопические исследования магнетита из метасоматически измененных железистых кварцитов месторождений Криворожского бассейна, КМА, Костомукшского и других показали, что его габитус определяется сочетанием трех основных форм: октаэдра {111}, ромбододекаэдра {110} и куба {100}. Характер сочетания и частота встречаемости габитусных форм связаны с особенностями генезиса магнетита. В метасоматитах и метасоматически измененных железистых кварцитах выделяются два основных кристаллогенетических ряда магнетита, соответствующие основным метасоматическим процессам в железисто-кремнистых формациях: 1) синметаморфическим железомagneзиальным контакто-реакционным взаимодействиям сланцевых и железистых горизонтов; 2) постметаморфическому натриевому метасоматозу.

При железомagneзиальном метасоматозе в связи с однонаправленностью геохимической, минералогической, структурной и текстурной перестроек магнетитовых кварцитов наблюдается и однонаправленное эволюционное изменение гранной морфологии кристал-

лов магнетита. На рис. 4 этот процесс иллюстрируется изменением кристалломорфологических характеристик магнетита Первомайского месторождения в связи с протекавшей здесь при контактово-реакционных явлениях куммингтонитизацией магнетитовых кварцитов. В качестве меры интенсивности метасоматического изменения исходных пород принято количество новообразованного куммингтонита. Как видно, нарастание интенсивности процесса сопровождалось переходом от относительно сложных форм кристаллов магнетита в неизменных магнетитовых кварцитах (комбинация октаэдра с ромбододекаэдром и более редким кубом) к более простым с подавляющим преобладанием октаэдра над ромбододекаэдром и кубом в куммингтонит-магнетитовых кварцитах и магнетит-кумингтонитовых кварцитосланцах.

Сложная минералого-геохимическая зональность минералообразующих систем натриевых метасоматитов обусловила неоднозначность поведения магнетита в разных зонах метасоматических тел. В зонах окварцевания и рибекитизации, где щелочность среды была сравнительно низкой, а активность железа в растворе повышенной по сравнению с зонами эгиринизации, для кристаллов магнетита характерен октаэдрический габитус. В зонах эгиринизации преобладают кристаллы магнетита сложной формы, часто расщепленные, сфероидальные и скипетровидные.

В альпийских жилах натриевых метасоматитов кристаллы магнетита имеют преимущественно октаэдрический габитус.

Исследуя эволюцию минерального состава различных месторождений железистых кварцитов, можно говорить о пространственно-временных связях между основными минералами. Здесь следует иметь в виду несколько стадий зарождения минералов (прежде всего в связи со слоистостью пород: нерудные — смешанные — рудные слои кварцитов) и генераций (в связи с зональностью толщ кварцитов и глубиной их метаморфизма). Количество генераций зависит от геолого-структурной позиции месторождения и формационного типа пород и от характера и глубины метаморфизма, интенсивности процессов метасоматоза. Обычно количество основных генераций магнетита изменяется от 2—3 до 4—5. Наиболее ранняя генерация представлена мелкими пойкилитовыми включениями магнетита в кварце главным образом железистых кварцитов низких фаций метаморфизма — зеленосланцевой и эпидот-амфиболитовой. Затем идут ксеноморфные и идиоморфные индивиды зонального (с различного рода включениями, в том числе и продуктов распада твердых растворов), секториального, скелетного и мозаичного строения различной гранулометрии. По мере проявления щелочного метасоматоза существенное развитие получает генерация мелкозернистого рекристаллизованного магнетита. Широко развиты также среди гематит-магнетитовых и амфибол-магнетитовых кварцитов мушкетеры. Наконец, завершающей генерацией обычно является магнетит "сбрасывания", возникающий за счет трансформационных преобразований в силикатах. На фото 22 показана морфология и внутреннее строение генераций магнетита, наиболее часто встречающихся в промышленных типах руд.

Интенсивное развитие процессов собирательной перекристаллизации, нередко сопровождаемых деформацией магнетита, связано с метаморфической дифференциацией вещества при локальных условиях растяжения — сжатия слоев и приводит к проявлению различных по морфологии типов агрегатов: сплошных, ленточных, полиэдрических, ветвистых и др. (см. фото 4, 5). Обычно процесс перекристаллизации минералов при метаморфизме начинается с полигонизации зерен, наиболее высокая степень которой связана с равновесными условиями кристаллизации. Заметное отклонение от прямолинейности границ зерен в агрегате свидетельствует об их миграции, обусловленной напряжением (тектоникой) в неравновесных условиях роста. Особенно высокая степень полигонизации

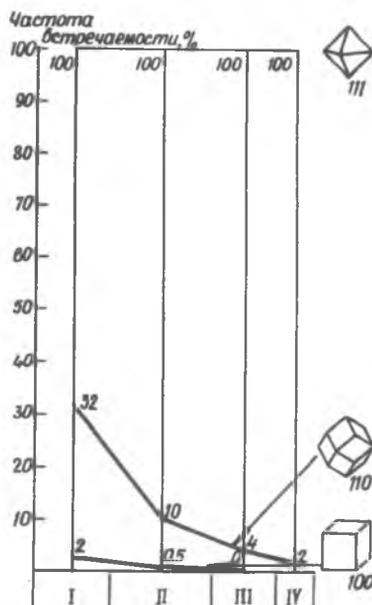


Рис. 4. Эволюция граничных форм кристаллов магнетита из контактово-реакционных образований пятого железистого и третьего — пятого сланцевого горизонтов Первомайского месторождения:

I — кварциты магнетитовые (неизменные); II — кварциты куммингтонит-магнетитовые; III — кварцитосланцы магнетит-кумингтонитовые; IV — сланцы магнетит-кумингтонит-биотитовые

зерен магнетита наблюдается в силикат- и карбонатсодержащих разновидностях кварцитов. По-видимому, это свидетельствует не только о снятии деформирующих напряжений, но и о физическом состоянии (пластичности) среды минералообразования. Возникновение разнообразных индивидов и агрегатов магнетита оолитоподобной формы (см. фото 4, 5, 11), пожалуй, можно объяснить неустойчивостью грани зерен, перемещающихся как изогнутые плоскости, если равновесная полигональная структура испытывает одновременно механические и термические напряжения [112]. Границы сложных извилистых очертаний "амебообразных" выделений магнетита (см. фото 4, 5, 7) соответствуют механизму развития слабо напряженных участков одних зерен за счет сильно напряженных других [108], в частности зерен кварца. Нередко зерна и агрегаты магнетита приобретают удлинненную линзовидную форму с прихотливыми очертаниями, неровными извилистыми межзерновыми границами за счет перекристаллизации по принципу Рикке. Размер зерен, образующихся в агрегате при перекристаллизации, зависит в основном от нагревания и деформации. В мономинеральных агрегатах при метаморфизме зерна одинакового размера возникают при равномерном распределении напряжения в породе. С углублением метаморфизма размер зерен магнетита увеличивается. В то же время степень неоднородности размеров зерен в агрегате уменьшается примерно в 1,5–2 раза.

Исследование анатомии индивидов магнетита различных месторождений и формаций свидетельствует прежде всего о морфолого-структурных неоднородностях минерала (фото 14): 1) зональном строении, связанном с включениями кварца (см. фото 4, б), различной пористостью индивида (см. фото 4, а; фото 14, з), сохранением реликтов гематита при замещении магнетитом с образованием мушкетовита; 2) трансформации скелетного роста в монокристалльный (см. фото 13, в); 3) формировании микроблоков с дислокационными границами, фиксируемыми ямками травления (фото 14, з); 4) неоднородном распределении примесей шпинели внутри индивида (см. фото 10, б; 11), кварца и ильменита – по границам индивида в агрегате. Очень четко фиксируется с помощью микросондового анализа на анатомическом срезе индивидов степень изменчивости содержания железа (см. фото 9, а), которая также нередко подчеркивает гетерогенность минерала в связи с развитием дефектных структур, особенно в зонах тектонических нарушений (см. фото 14 е, з).

Нередко в индивидах магнетита зональность проявляется и в изменении пористости, отражательной способности (см. фото 4, а; фото 14, д) и микротвердости минерала на топоанатомическом срезе. Так, в зональных кристаллах магнетита Скелеватского и Зеленовского месторождений (Криворожский бассейн) четко прослеживается возрастание микротвердости от центра к краевым частям зерна: 4804–5250–5766 МПа; в зональных кристаллах магнетита Михайловского месторождения (КМА) твердость от центра к краевым частям уменьшается: 5488–5204–4763 МПа. Установлено, что зональность первого порядка по отношению к растущему кристаллу отражает механизм ритмичного роста, а второго – внешние изменения среды. Поэтому появление более плотных зон в конце кристаллизации магнетита свидетельствует об ослаблении механизма ритмичного роста.

Исследование микроморфологии и анатомии магнетитов различных формаций и фаций метаморфизма позволяет говорить о преимущественном росте его зерен в результате прерывистого процесса кристаллизации. Это привело к формированию различных по анатомии кристаллов – зональных, секториальных, мозаично-блоковых, скелетных, что существенно отразилось на свойствах минерала. Неоднородность микроструктуры магнетитов представлена на фото 23.

Скелетные формы магнетита обуславливают захват различных нерудных минералов, нередко с распределением последних по зонам или пирамидам нарастания. Известно, что при перекристаллизации в твердом состоянии в "дворике" кристаллизации происходит диффузия вещества. Различный градиент концентрации вещества, возникающий по разным направлениям вокруг растущего кристалла, связан с блокированием растущей грани различными механическими примесями, и прежде всего кварцем. В дальнейшем рост кристалла происходит по форме вершинно-реберного скелета [106], причем многие кристаллы магнетита развиваются как скелетные, с последующим дорастанием до полногранных. При захвате механических примесей скелетная форма кристалла как бы декорируется ими. Развитие скелетных кристаллов значительно затрудняет раскрытие магнетита при измельчении, обуславливая снижение содержания железа в концентрате.

Весьма неоднородны магнетиты, образующиеся при незавершенных процессах мартитизации и мушкетовитизации (см. фото 5, 14). Неоднородность кристаллов магнетита яв-

яется следствием фазовых преобразований в ряду: вюстит → магнетит → маггемит → гематит (мартит), что рассмотрено выше. Эти изменения четко фиксируются термомагнитным, микронзондовым и другими видами анализа.

Взаимоотношения магнетита с другими минералами. Характер взаимоотношений магнетита с различными минералами определяется особенностями их генезиса. Существенную генетическую информацию несут минералы-включения в зернах магнетита, как индикаторы условий его кристаллизации. Наиболее частыми включениями в магнетите фиксируются: гематит, сульфиды, шпинели, гранат (фото 24). Физико-химический механизм формирования различных типов сростаний в ассоциациях магнетита с гематитом, сульфидами и разнообразными нерудными минералами по своей природе — сложный. Они отражают, с одной стороны, длительный этап геологической истории формирования месторождений железных руд тех или иных железисто-кремнистых формаций, а с другой — многофазность процессов минералообразования, обусловивших эволюцию состава и текстурно-структурных признаков сростаний.

При прогрессивном характере метаморфизма четко проявляется перекристаллизация магнетита, гематита и кварца, приводящая к выравниванию границ сростаний между ними. В сложнодислоцированных кварцитах Михайловского месторождения интенсивно развита рекристаллизация рудных минералов, и прежде всего магнетита. Новые индивиды зарождаются в участках максимальной деформации матрицы в исходном зерне, а скорость движения их границ в различных направлениях — различна: максимальна по направлению наибольшей деформации в матрице и определяется ее структурой. При этом в сильно деформированных частях индивида возникает большое количество близко расположенных новых центров кристаллизации, которые создают мелкозернистую структуру, напоминающую структуру грануляции.

Растровые электронно-микроскопические исследования (см. фото 13) показывают значительное искажение морфологии индивидов магнетита с проявлением внешней симметрии кристаллов, близкой к псевдомоноклинной и псевдотриклинной сингониям, особенно в магнетитах кварцитов фации зеленых сланцев, где наиболее ярко выражены перекристаллизация, рекристаллизация и деформация. Кварц наиболее четко реагирует на это искажение. Растровые исследования фиксируют преимущественное развитие мелких индивидов магнетита вдоль слоистости (см. фото 13). Как видно на фотографии, кристалл магнетита искажен: вместо макросимметрии октаэдра наблюдается симметрия псевдотриклинного кристалла, что определяет неравномерное развитие граней. Вытянутость индивидов кварца подчеркивает направленность их роста по слоистости. Мелкозернистые индивиды преимущественно шестоватого кварца при сохранении общей ориентировки роста по слоистости по-разному прирастают к граням магнетита, т.е. в ряде участков кварц частично кристаллизуется совместно с магнетитом при метаморфизме и нередко занимает довольно пассивное положение по отношению к его граням (не испытывает их ориентирующего влияния). Все это создает неравномерность в характере проявления границ сростания, изменении размера шва, его ширины и глубины.

Характер сростаний магнетита с карбонатами и силикатами в значительной степени определяется широким диапазоном изменения их гранулометрии и морфологии зерен на контакте и может быть обусловлен совместным и последовательным ростом с элементами замещения и дробления, а следовательно, с появлением ложных типов сростаний. Сростания магнетита с карбонатами обычно характеризуются резко или слабо выраженным швом сростания размером 1–2 мкм в железистых кварцитах зеленосланцевой фации. Следы возможного совместного роста минералов наблюдаются иногда в типично карбонат-магнетитовых и малорудных магнетит-карбонатных разностях кварцитов на контакте полиэдрических агрегатов магнетита с ромбоздрическими агрегатами сидерита и сидероплезита. В этом случае при замещении сидерита магнетитом можно говорить о тесном сростании между минералами. Но обычно карбонаты развиваются в рудных и смешанных слоях как более поздние образования, замещая прежде всего мелкозернистый кварц и формируя ложный тип сростаний. Это отражается в изменении твердости и хрупкости контактирующих минералов, увеличении ширины шва между минералами. Часто ложный тип сростаний (магнетит — карбонат) формируется при развитии карбонатизации железистых кварцитов в процессе щелочного метасоматоза. При этом интенсивному замещению подвергается и магнетит, что приводит к формированию довольно сложных сростаний.

Еще более сложные сростания магнетит образует с различными силикатами, преобладают резкие границы между зернами, но могут проявиться и небольшие промежуточные

зоны: магнетит-хлорита (1 мкм), магнетит-куммингтонита (1–2,5 мкм), магнетит-эгирина (1–1,5 мкм). Промежуточная зона (магнетит – зеленая слюда) может совсем не проявляться, как это показывают исследования железистых кварцитов зеленосланцевой фации Скелеватского и Михайловского месторождений. Зеленые слюды на Михайловском месторождении, биотиты на Ингулецком, слюды на Первомайском и Анновском месторождениях образуют с магнетитом в процессе щелочного метасоматоза очень тесные эпитактические сростания (без промежуточной зоны). Характерно также обрастание октаэдрических кристаллов магнетита тонкоигльчатым куммингтонитом в куммингтонит-магнетитовых кварцитах, образующихся при щелочном метасоматозе.

Своеобразный тип сростаний магнетита с эгирином и куммингтонитом проявляется при щелочном и щелочноземельном метасоматозе магнетитовых разновидностей кварцитов за счет ориентированного, направленного роста тонкоигльчатых кристаллов силикатов вокруг магнетита в направлении слоистости пород. При этом ориентировка силикатов к магнетиту в разных направлениях существенно отличается, что влияет впоследствии на характер сростаний при измельчении железистых кварцитов.

Рассматривая физико-химический механизм формирования границ сростаний минералов, следует подчеркнуть немалую роль межфазной энергии (натяжения). Нами [108] это было проверено на паре магнетит – гематит Скелеватского и Михайловского месторождений. Известно, что в биминеральных породах и рудах (этому отвечают участки гематит-магнетитовых кварцитов) преобладающий минерал (магнетит) стремится к созданию трехмерной системы границ, а второстепенная фаза (гематит) структурно подчинена этой системе. Судить об относительной величине межзернового натяжения, согласно экспериментам [62], позволяет величина дигедральных углов. В срезах двухфазных минеральных агрегатов при травлении мы находим такие тройные точки, где сходятся три границы зерен. Две из них относятся к α -фазе (магнетита), третья – к β -фазе (гематита) (рис. 5). Намечается прямая связь между отношением межфазной энергии, дигедральными углами и морфологией границ магнетита и гематита. Кривая вариации дигедрального угла является функцией межфазной энергии. Вдоль границы контактирующих минералов происходит диффузия вещества, представляющая объемную форму [108].

Как было отмечено выше, контуры зерен и агрегатов магнетита в различных разновидностях железистых кварцитов весьма существенно изменяются в зависимости от парагенетических ассоциаций минералов: с первичными карбонатами они образуют обычно ровные границы, а в гематит-магнетитовых кварцитах нередко мирмекитоподобные сростания кварца с магнетитом. Сложные типы сростаний магнетит образует с кварцем при формировании псевдоморфоз по гематиту, карбонатам, силикатам. В целом граница между сростающимися минералами значительно выравнивается для кварцитов амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма.

Состав и свойства. Магнетит в породах и рудах железисто-кремнистых формаций докембрия неоднороден по составу, что существенно зависит от физико-химических условий кристаллизации. По характеру кристаллохимических свойств, магнетиту вообще присущ широкий изоморфизм и неограниченная смесимость с многими элементами вплоть до образования самостоятельных фаз, например магнезиоферрита, яacobсита, франклинита и др. Изменение соотношения Fe^{2+} и Fe^{3+} в магнетите в восстановительной среде может привести к появлению фаз вюститита или металлического α -железа, а в окислительной – маггемита и гематита.

Данные о химическом составе магнетита железистых кварцитов, включая микронзондовый анализ, очень многочисленны в минералогической литературе [108, 127, 148 и др.]. Чем глубже мы познаем особенности конституции минерала, тем очевиднее, что природный магнетит никогда не бывает стехиометрическим, т.е. не отвечает формуле $FeFe_2O_4$. Отношение FeO/Fe_2O_3 в минерале обычно меньше 0,5 и является функцией T^0 и Eh .

В главе 1 приведены данные о химизме магнетитов минеральных разновидностей железистых кварцитов различных месторождений, по результатам химических и рентгеноспектральных анализов (см. табл. 12, 20, 23, 26, 28, 30, 36). Несомненно, они позволяют судить в общем виде об особенностях химизма минерала в породах различных фаций и формаций. Проведенное нами [108] сравнительное изучение магнетитов всех генетических типов (магматических, скарновых, гидротермальных и др.) с использованием данных Л.В.Чернышевой и др. [148] показало, что магнетиты железистых кварцитов и связанных с ними богатых руд являются более однородными по составу и содержат, как правило, незначительное количество элементов-примесей. Обычно характерны изоморфные

замещения Fe^{3+} на Mn , Ti , V , Ge в меньшем количестве на Mg и Al . И тем не менее расчет кристаллохимических формул минерала нередко чрезвычайно затруднен. Он может быть выполнен только с учетом комплекса таких анализов, как химический, рентгеноспектральный, электронно-микроскопический, термомагнитный, ИК-, ЯГР-спектроскопии и др. Именно этот комплекс методов позволяет судить о составе и строении матрицы минерала, характере включений и микропримесей [127].

При исследовании магнетитов методом инфракрасной спектроскопии нами была получена информация, позволяющая наиболее полно судить о реальной кристаллохимии минерала. Следует иметь в виду, что все колебания в инфракрасной области магнетита принадлежат одному типу симметрии [24]. В этой связи отмечается значительное смещение полос поглощения в спектре минерала, и выделение строго "локализованных" колебаний весьма затруднено.

Полосы поглощения магнетита в инфракрасной области приходятся только на область частот $1100-300\text{ см}^{-1}$. Выделяется пять характеристических полос в спектре минерала: ν_1 с пиком $\sim 1075\text{ см}^{-1}$; ν_2 с пиком $\sim 665\text{ см}^{-1}$; ν_3 с пиком $\sim 558\text{ см}^{-1}$; ν_4 с пиком $\sim 455\text{ см}^{-1}$ и ν_5 с пиком $\sim 375\text{ см}^{-1}$.

Наиболее информационно важные — ν_3 и ν_4 , остальные полосы имеют второстепенное значение. Анализ ИК-спектров минерала именно по этим полосам позволяет с высокой степенью достоверности изучить кристаллохимию магнетита.

Положение полосы ν_3 существенно зависит от состава минерала и варьирует от 526 см^{-1} — аналитического максимума поглощения гематита, до 575 см^{-1} — максимума собственно магнетита. Промежуточное положение занимают магнетиты с дефицитом Fe^{2+} . При исследовании магнетитов руд Лебединского месторождения (КМА) нами было отмечено постепенное смещение полосы ν_3 в низкочастотную область ($570 \rightarrow 548\text{ см}^{-1}$) по мере приближения к зонам разрывных нарушений, что позволило предположить увеличение дефектности строения магнетита в зонах повышенной тектонической активности. Это подтвердило выводы, полученные ранее при проведении комплекса геолого-структурных исследований по данному региону.

Полоса ν_4 довольно стабильна по частоте, но значительно изменяется по интенсивности. В стехиометрических магнетитах она наиболее интенсивна, а в магнетитах с повышенным изоморфным замещением (магнетиты гранулитовой фации) нередко полностью исчезает. Установлена четкая зависимость между интенсивностью этой полосы и содержанием Fe_2O_3 в минерале.

Сопоставление инфракрасных спектров магнетитов позволяет:

1. Оценить зависимость между замещением железа в тетраэдрической и октаэдрической позициях структуры минерала. По этому критерию становится возможным формационное разделение магнетитов. Особенно четко выделяется область магнетитов железисто-кремнистой кальцифир-метабазит-гнейсовой формации, что связано с их внутренней неоднородностью.

2. Выделять в пределах конкретных месторождений типы магнетитов, различающихся по кристаллохимическим особенностям. Так, например, магнетиты Корсаковского месторождения образуют по крайней мере три различные генерации.

На рис. 6 приведены характерные термомагнитные кривые магнетитов, которые свидетельствуют о том, что довольно часто, несмотря на высокое содержание железа в минерале, магнетиты гетерогенны по составу и главным образом за счет изоморфизма $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ (окисления). Магнетиты пород зеленосланцевой фации нередко характеризуются повышенными значениями точек Кюри ($\theta=590-614\text{ }^\circ\text{C}$) в отличие от стехиометрических по составу ($\theta=585\text{ }^\circ\text{C}$). Это связано с образованием твердых растворов маггемит — магнетит (маггемомагнетиты — оксимагнетиты). Дополнительно на кривых термомагнитного

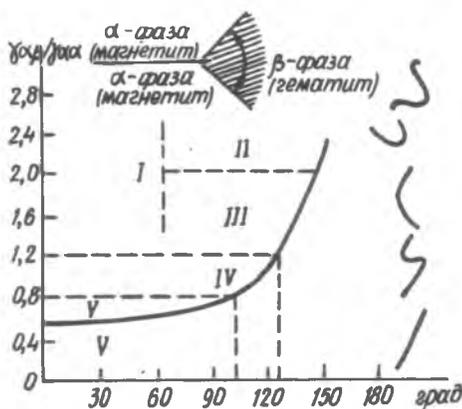


Рис. 5. Кривая вариаций дигедрального угла как функции межфазной энергии (по срастаниям магнетита и гематита Михайловского и Скелеватского месторождений): границы: I — сложные; II — извилистые; III — дугообразные; IV — переходная зона от прямых к дугообразным границам; V — прямые. Дигедральные углы β -фазы, град; $\gamma_{\alpha\beta}/\gamma_{\alpha\alpha}$ — отношение межфазной энергии

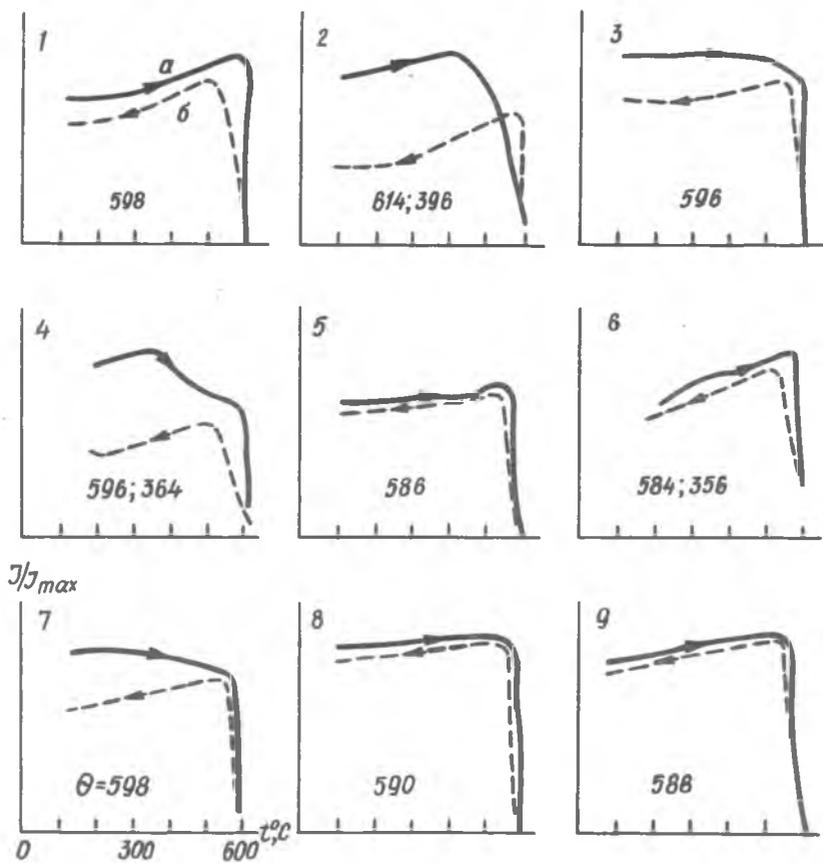


Рис. 6. Термомагнитные кривые (а — нагревание, б — охлаждение; θ — точки Кюри) магнетитов железистых кварцитов различных месторождений: 1—4 — Склеватского, 5 — Ингулецкого, 6 — Михайловского, 7 — Оленегорского, 8 — Новоукраинского, 9 — Костомукшского

анализа (ТМА) и при тщательных микроскопических наблюдениях удается фиксировать и свободную фазу магнетита (см. фото 14, д) наиболее часто в гематит-магнетитовых разновидностях кварцитов. Типоморфным для магнетитов можно считать и сам характер кривых: чем больше различия в положении кривых нагревания и охлаждения, тем более гетерогенны магнетиты по составу и по внутренней микроморфологии. С углублением метаморфизма это различие заметно выравнивается. Магнетиты по составу становятся более сложными и нередко образуют твердые растворы типа магнетит — магномагнетит и др. с $\theta < 585^\circ\text{C}$.

В магнетитах железисто-кремнистой метабазит-гнейсовой формации методом ТМА определяется наличие термомагнитных фаз в широком диапазоне температур $500\text{--}580^\circ\text{C}$. При проведении химических и микронзондовых анализов [49, 74] зафиксированы повышенные содержания MnO (до 0,25%), MgO (до 0,7%), Al_2O_3 (до 1,5%), TiO_2 (до 0,7%). Кроме того, обнаружены хром, никель, медь, свинец, ванадий, цинк и кобальт. С помощью микронзондового анализа выяснено, что часть этих элементов находится непосредственно в матрице минерала. Полученные результаты совместно с данными ТМА позволяют предполагать существование в матрице твердых растворов магномагнетит — магнетит. М.П.Мазуров подчеркивает [89], что марганец и титан микронзондовым анализом в матрице магнетита Молдовского месторождения не выявляется. Это же зафиксировано нами и для магнетитов Мариупольской группы. Обычно в магнетитах много экссолюционных выделений шпинели, отличающихся по гранулометрии, и очень мало выделений ильменита, обычно окаймленных герцинитом. По форме это пластинки и кубики, скелетные формы, ламеллы [127]. Наряду со структурами распада твердого раствора в метакристаллах магнетита наблюдаются механические включения кварца, силикатов, карбонатов.

В магнетитах железисто-кремнистой метакратофир-метабазит-туффит-сланцевой формации методом ТМА зафиксирован широкий диапазон выделения термомагнитных фаз —

540–600 °С. Это связано с появлением титано- (Околовское месторождение) и марганцево-магнетитов (Стайцельское месторождение) наряду с маггемомагнетитом (оксимагнетитом) и собственно магнетитом (Оленегорское и Кировогорское месторождения). Микроразондовым анализом нами выявлены повышенные содержания TiO_2 (до 0,5 %) и MnO (до 2,5 %) в матрице минерала. Включения представлены продуктами распада твердого раствора: шпинелью, ильменитом, пирофанитом, а также механическими примесями кварца, диоксида, гранатов (в метакристаллах).

В магнетитах железисто-кремнисто-сланцевой формации методом ТМА установлено изменение точек Кюри в пределах от 570 до 614 °С, т.е. определен наиболее узкий диапазон выделения терромагнитных фаз. В таких случаях наряду с магнетитом существенно развит маггемомагнетит (фаза с повышенной температурой Кюри). При микроскопических исследованиях гематит-магнетитовых кварцитов в магнетите обычно фиксируется свободная фаза маггемита. Естественно, в условиях низких степеней метаморфизма и метасоматоза железистых кварцитов дефектность структуры магнетита связана с его повышенной окисленностью.

Микроразондовым анализом доказано снижение содержаний железа до 71,1 и 71,4 % в матрице магнетита по сравнению с содержанием его в минерале стехиометрического состава в железистых кварцитах Михайловского месторождения [108].

Использование комплекса современных методов дает возможность выявить определенную зависимость типоморфизма состава и магнитных свойств магнетитов железистых кварцитов различных фаций метаморфизма: рудные минералы пород фации зеленых сланцев характеризуются точками Кюри 570–614 °С (месторождения Скелеватское, Первомайское, Анновское и др. – Кирово-Ружский бассейн; Михайловское, Лебединское и др. – КМА; Костомукшское – Карелия); железистые кварциты амфиболитовой фации – 540–600 °С (месторождения Околовское – Белоруссия; Стайцельское – Латвия; Оленегорское и Кировогорское – Кольский п-ов); железистые кварциты гранулитовой фации 540–580 °С (Мариупольская группа месторождений Приазовья). Состав минерала и примесей изменяется, соответственно, в ряду:

- I магнетит + маггемомагнетит
механические примеси кварца и низкотемпературных силикатов
- II магнетит, маггемомагнетит, Ti- и Mn-магнетиты
механические примеси нерудных минералов, реже шпинели, ульвошпинели, пирофанита
- III магнетит, магнетит + магномагнетит
шпинель, ильменит, механические примеси нерудных минералов

Таким образом, в осадочно-метаморфических рудах типа железистых кварцитов прослеживается определенная гетерогенность минерала, идет она по линии формирования твердых растворов маггемомагнетитов, что способствует более высокой чистоте минерала (нет примесей Mg, Ti, Mn и др.) по сравнению с типичными эндогенными магнетитами. Некоторая специализация изоморфных элементов в магнетитах связана с конкретными условиями их образования.

Из рис. 7 видно, что магнетиты Первомайского месторождения из прилегающих к пятому железистому горизонту магнетит-альмандин-куммингтонит-биотитовых сланцев более восстановлены, чем магнетиты из залегающих в центральных частях пятого железистого горизонта магнетитовых кварцитов. Это проявляется в закономерном изменении содержания Fe^{3+} и Fe^{2+} (K_O). Действие восстановленных флюидов, проникавших в толщу пятого железистого горизонта из пород третьего – пятого сланцевого горизонтов, проявилось в расширении ареала распространения разновидностей магнетита (за счет куммингтонитизации), а также в выравнивании порога окисленности магнетита на границе сланцевого и железистого горизонтов. В магнетитах обнаруживается наследование состава вмещающих пород. Об этом свидетельствует повышенное содержание в магнетитах: из сланцев Ti и Al; из краснополосчатых магнетитовых кварцитов – Fe^{3+} ; из куммингтонитсодержащих железистых кварцитов – Mg, Ca и Mn.

Химический состав магнетитов из натриевых метасоматитов изучен по двум зональным метасоматическим телам, расположенным среди магнетитовых кварцитов Первомайского месторождения (схематический усредненный разрез приведен на рис. 8). Как видно из рисунка, состав магнетитов передовых зон метасоматических тел незначительно отличается от состава магнетитов неизменных кварцитов. С приближением к зонам рибекитизации и эгиринизации изменение состава магнетитов становится более заметным. Для магне-

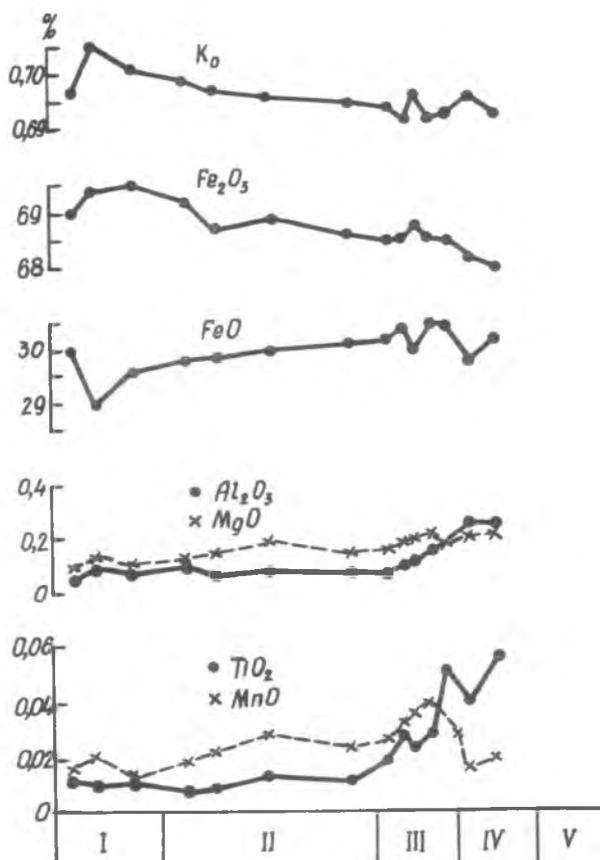


Рис. 7. Изменение содержания химических компонентов в магнетитах из пород зоны контакта пятого железисто-го и третьего — пятого сланцевого горизонтов Первомайского месторождения:

I — кварциты магнетитовые, II — кварциты куммингтонит-магнетитовые; III — кварциты магнетит-кумингтонитовые; IV — сланцы магнетит-альмандин-кумингтонит-биотитовые; V — сланцы мусковит-кварц-биотитовые

группа магнетитов отличается значением $K_0 = (0,69-0,70)$ и высокими содержаниями MnO , CaO при практическом отсутствии Ti и Mg встречается в пределах Куксунгурского рудно-го поля.

Учитывая экспериментальные и теоретические положения [91], представляется возможным оценить давление кислорода при метаморфизме в Западно-Приазовском районе при температуре $700^{\circ}C$: нижний предел ассоциации кварц + фаялит + магнетит составляет $10^{-11} - 10^{-21}$ Па (вторая группа магнетитов), верхний — кварц + гематит + магнетит с магнетитом — $10^{-5} - 10^{-7}$ Па (первая группа магнетитов).

В заключение можно сказать, что в магнетитах при низком давлении и повышении температуры наблюдается некоторое возрастание доли FeO (вюститизация) соответственно и количества включений шпинели и ильменита. На отсутствие вюстита как самостоятельной фазы влияет либо повышенная концентрация TiO_2 в системе, либо избыток SiO_2 . Повышение P_{O_2} усиливает роль Fe_2O_3 в магнетитах (маггемитизацию), снижая возможность изоморфного вхождения Ti в решетку магнетита. Повышение K_0 сопровождается увеличением содержания магния (магнезиоферритового компонента) в связи с дефицитом Fe^{2+} в системе. Последнее в свою очередь определяет изоморфизм $Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ и кристаллизацию магномагнетитов. При дефиците магния в подобной обстановке не исключены образование самостоятельной фазы гематита, мартитизация магнетита или изоморфное вхождение марганца и цинка в матрицу последнего.

Физические свойства. Общие тенденции в изменчивости морфолого-структурных и конституционных особенностей минерала в соответствии с онтогенной индивидов и агрега-

титов из эгиринитов характерно повышенное содержание элементов-примесей (Al , Mg , Ca), а также Fe^{3+} . Последнее можно объяснить высокой окислительной способностью щелочных растворов, в среде которых шла перекристаллизация магнетита с новообразованиями маггемита и маггемомагнетита. Присутствие элементов-примесей, вероятно, связано с повышенной дефектностью структуры магнетита из эгиринитовых метасоматитов. В условиях высокой щелочности среды минералообразования Ti выносился из зон эгиринизации и отлагался в породах зон рибекитизации, входя главным образом в решетку магнетита.

Интересна динамика в поведении некоторых элементов-примесей в магнетитах с различной степенью окисленности из железистых кварцитов и богатых руд Западно-Приазовского района, которые образованы в условиях гранулитовой фации метаморфизма и ультраметаморфизма. Выделяется три группы железистых кварцитов: в первой группе магнетиты с высоким значением $K_0 = 0,6-0,82$ и низким содержанием Ti , Mg , Al сопряжены с анатектически полигенными телами гранитоидов и сиенитами; во второй группе магнетиты характеризуются более низким значением величины K_0 ($0,63-0,73$) и высоким содержанием Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , распространены в силикат-магнетитовых кварцитах и богатых рудах; третья

тов на отдельных месторождениях и формах в целом четко видны в закономерностях изменчивости свойств магнетита.

Удельная поверхность. Исключительно важным свойством минерала, отражающим специфику минералообразования, является его удельная поверхность, тесно связанная с характером микрорельефа граней кристаллов, деталями внутреннего строения — различными дефектами, особенностями поверхностей сколов, наличием пор и др. Полная удельная поверхность магнетитов неокисленных кварцитов (крупность фракций 70–40 мкм) падает с повышением степени метаморфизма пород и возрастает за счет рекристаллизации:

зеленосланцевая → амфиболическая → гранулитовая
 100–190 м²/кг → 80–90 м²/кг → 60–70 м²/кг
 метасоматоз: 460–490 м²/кг

Весьма чувствительным параметром при этом является также диаметр микропор, уменьшающийся с возрастанием степени метаморфизма. Проведенные нами исследования по распределению объемов микропор с учетом их диаметров для магнетитов различных генетических типов показаны на рис. 9. Наименьший эффективный диаметр микропор характерен для магнетитов железистых кварцитов зон метасоматоза амфиболической фации метаморфизма (З) и магнетитовых скарнов (И), наибольший — железистых кварцитов фации зеленых сланцев (А–В). Промежуточное положение занимают магнетиты пород гранулитовой фации (Г), а также карбонатитовых месторождений (Д–Е). Характер микропористости магнетитов предопределяет особенности их мартитизации: более широко и интенсивно этот процесс проявлен в магнетитах железистых кварцитов фации зеленых сланцев.

Величина удельной поверхности выступает в качестве ведущего параметра при формировании псевдоморфоз минералов и типоморфного признака интенсивности развития процесса мартитизации. Коэффициент парной корреляции между величиной удельной поверхности и степенью мартитизации магнетита составляет 0,919. $S_n = 0,5536 - 1,0004M + 0,6165M^2$ / кг, где M — степень мартитизации. Зная величину удельной поверхности рудных фракций, можно решать и обратную задачу — оценивать степень мартитизации.

Декрепитация. Анализ декрепитационных кривых показывает возможность разделения магнетитов на низко- и более высокотемпературные разновидности (табл. 39). Первые характеризуются низкой декрепитационной активностью в узком диапазоне температур с одним максимумом, а вторые имеют широкий спектр декрепитации, начиная с 370 °С, и несколько максимумов при температурах 400, 570 и 650 °С. Декрепитационные характеристики отражают неоднородность состава и структуры магнетита. Сравнительный анализ декрептограмм по ряду критериев (интенсивности взрываний, начальной и конечной температуре и др.) позволяет использовать их в качестве типоморфного признака минерала. Так, например, декрепитационная активность магнетитов железистых кварцитов и руд Околовского, Стайцельского и Гарсенского месторождений в целом отлична для отдельных типов месторождений и минеральных разновидностей руд. Магнетиты железистых кварцитов и руд Околовского месторождения характеризуются сравнительно невысокой декрепитационной активностью в интервале 400–700 °С с двумя максимумами при $t = 550$ и 650 °С. Анализ декрептограмм магнетитов Стайцельского месторождения показал несовершенство их структуры. Для них свойственны два типа декрептограмм: непрерывные с низкой активностью (при температуре 400–700 °С) и прерывающиеся с высокой активностью (300–700 °С) и максимумами при температурах 350, 470, 550 °С. Магнетиты Гар-

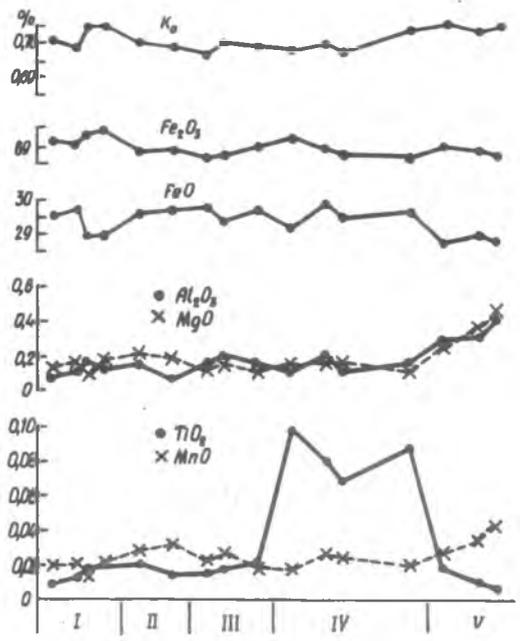


Рис. 8. Изменение содержания химических элементов в магнетитах из зональных тел натриевых метасоматитов, образовавшихся по магнетитовым кварцитам пятого железистого горизонта Первомайского месторождения:

I — кварциты магнетитовые неизмененные; II — зона карбонатизации; III — зона окварцевания; IV — зона рибекитизации; V — зона эгиринизации

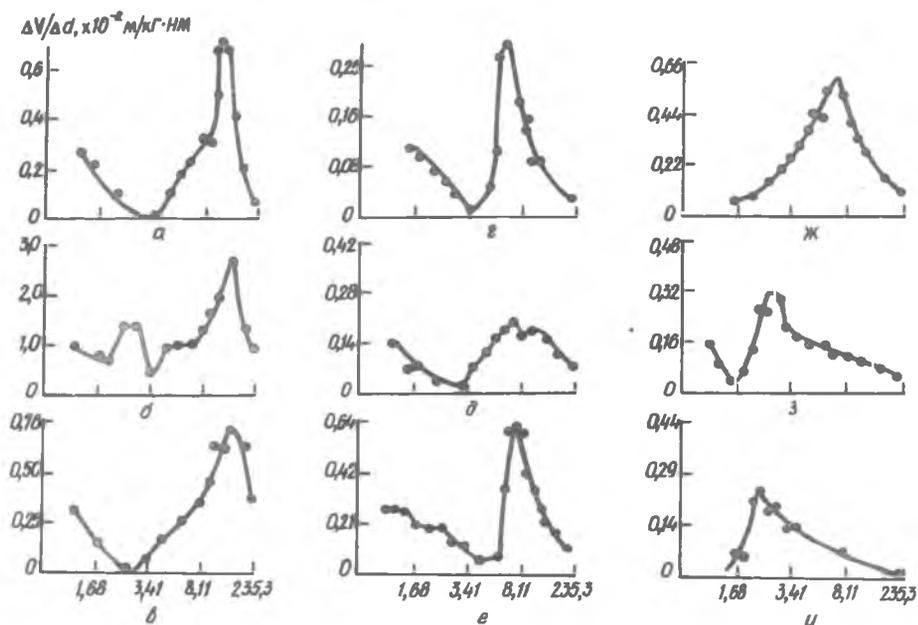


Рис. 9. Кривые распределения диаметров пор в магнетитах: месторождения: а - Шимановское; б - Глеватское; в - Лебединское; г - Мариупольское; д, е, - Ковдорское; ж - Дашкесанское; з - Итакпе-Хилл (Нигерия); и - Сарбайское

Т а б л и ц а 39. Декрепитация магнетита по районам

Район	Формационная принадлежность	Интервал декрепитации, °С	Максимальная температура, °С
Белозерский	Железисто-кремнисто-сланцевая (хемогенная)	370-500	500
		420-700	450, 560
		500-620	550
Гуляйпольский	Железисто-кремнистая метакератофир-туффит-сланцевая	380-650	450, 560
		480-680	650
Верховцевский	То же	480-660	550
Приазовский	Железисто-кремнистая метабазит-кальцифир-гнейсовая	370-700	400, 570, 650
		440-600	450, 510, 580
		350-700	400, 470, 520, 600

сенского месторождения наиболее устойчивы к температурным воздействиям и имеют начало декрепитации при $t = 400^\circ\text{C}$. В одних случаях они характеризуются непрерывной низкой активностью, в других - очень высокой при $t = 580^\circ\text{C}$.

Термоэлектрические свойства. Исследования магнетитов железистых кварцитов показали, что они характеризуются электронным типом проводимости. Величина их термо-эдс изменяется в пределах от -13 до -77 мкВ/ $^\circ\text{C}$. Данные измерения термоэлектрических свойств магнетитов различных формаций и фаций метаморфизма приведены в табл. 40. Для большей части полупроводников коэффициент термо-эдс зависит от химического состава минералов и количества примесей в них [115]. Такие конституционные особенности природных кристаллов, как блочность, мозаичность, зональное строение и другие являются причиной изменения концентрации носителей тока в них. Последний фактор приобретает особое значение при исследовании термоэлектрических свойств магнетитов железистых кварцитов, так как в большинстве они довольно гомогенные образования, но вследствие их чрезвычайно мелких размеров измерения осуществляются главным образом по агрегатам. И в этом случае, на термоэлектрические свойства магнетитов наиболее существенно влияет характер границ между индивидами. С границами между индивидами связаны таммовские поверхностные состояния электронов, обуславливающие поверхностную проводимость металлического типа. Концентрация связанных с поверхностями электронов, а соответственно, и отрицательные значения коэффициента термо-эдс магнетитов тем выше, чем больше поверхностей раздела в агрегате. В связи с этим величины коэффициента термо-эдс магнетитов железисто-кремнисто-сланцевой и железисто-кремнистой метакератофир-туффит-сланцевой формаций определяются только степенью совершенства их агрегатного состояния (гранулометрией), характером дефектности и блочности индивидов. Средние значения термо-эдс магнетитов обеих формаций, как и фаций внутри них, близки 92

Таблица 40. Термоэлектрические свойства магнетитов различных формаций и фаций метаморфизма

Формация	Фация	Месторождение или рудное поле	Термо-эдс (мкВ/°С)			
			n	\bar{X}	$X_{\min} - X_{\max}$	S
Железисто-кремнисто-сланцевая	Зеленых сланцев и эпидот-амфиболитовая	Скелеватское (УЩ)	29	15,5	13,6-17,4	1,0
		Глеватское (УЩ)	28	15,4	13,9-17,6	0,9
		Ингулецкое (УЩ)	29	15,4	13,5-18,4	1,2
		Анновское (УЩ)	35	16,5	13,8-23,7	3,8
		Первомайское (УЩ)	31	17,8	14,1-36,4	7,9
	Среднее	152	15,6	13,3-76,5	3,1	
	Амфиболитовая	Михайловское (КМА)	47	Варьирует от 13,3 до 76,5		
		Шимановское (УЩ)	33	15,5	13,7-18,2	1,1
		Зеленовское (УЩ)	37	16,6	13,8-19,3	1,4
		Лебединское (КМА)	89	15,5	13,5-18,5	1,2
		Среднее	159	15,7	13,5-19,3	1,2
	Зеленых сланцев	Среднее по формации	311	15,6	13,3-76,5	2,1
		Костомукшское (Карелия)	35	15,5	13,8-18,1	1,0
	Железисто-кремнистая метакератофиртуфит-сланцевая	Амфиболитовая	Оленегорское (Кольский п-ов)	4	15,6	13,7-17,3
Кировогорское (Кольский п-ов)			5	15,5	13,7-17,1	0,1
Петровское (УЩ)			14	15,6	13,9-18,3	0,9
Белозерское (УЩ)			33	16,0	14,7-18,3	0,8
Гуляйпольское (УЩ)			18	16,7	15,6-17,7	0,6
Среднее			74	16,0	13,7-18,3	0,8
Среднее по формации			109	15,9	13,7-18,3	0,8
Околовское (Белоруссия)			5	18,1	15,5-21,4	1,7
Стайцельское (Прибалтика)			4	21,5	18,0-23,3	1,5
Сергеевское (УЩ)			79	18,3	15,3-28,4	3,9
Железисто-кремнистая метабазит-кальцифир-гнейсовая	Гранулитовая и амфиболитовая	Корсакское (УЩ)	18	17,2	15,1-18,9	1,4
		Среднее по формации	106	18,1	15,1-28,4	3,6

между собой. Примечательным является лишь значительно более высокое среднеквадратичное отклонение у магнетитов первой фации. Это объясняется их более сложным агрегатным строением.

Весьма эффективным для оценки изменчивости термо-эдс минерала следует признать построение графиков распределения этого параметра. Так, на рис. 10 отчетливо видно, что для магнетитов Анновского месторождения выделяется три области распределения величин коэффициента термо-эдс. Первая из них (13-16,5 мкВ/°С) отвечает зернисто-вкрапленным и полиэдрически-ветвистым агрегатам, вторая (16,5-19 мкВ/°С) - сплошным тонкозернистым и тонкослоистым сросткам, третья (21-24 мкВ/°С) - агрегатам крайне сложного строения (катаклазированным). На подобном графике, построенном по замерам термо-эдс магнетитов Лебединского месторождения, четко разграничиваются магнетиты с деформационно-мозаичным и блоковым строением, термо-эдс которых более 16 мкВ/°С. Магнетиты железисто-кремнистой метакератофиртуфит-сланцевой формации, типичные для Белозерского месторождения, характеризуются довольно близкими термоэлектрическими свойствами, с нормальным распределением коэффициента. Несмотря на довольно крупный размер зерен, для магнетитов железисто-кремнистой метабазит-кальцифир-гнейсовой формации свойственны повышенные отрицательные значения коэффициента термо-эдс, с крайне широкой его вариацией (см. табл. 40). Это связано с их внутренней неоднородностью, в частности с развитием изоморфных замещений и наличием продуктов распада твердого раствора. На кривой распределения параметра термо-эдс структурно-неоднородные магнетиты Сергеевского месторождения образуют обособленную группу, смещенную в область высоких отрицательных значений.

Магнитные свойства. Магнетиты железистых кварцитов характеризуются относительной стабильностью магнитных свойств в определенном интервале крупности их концентратов. Нижняя граница этого интервала соответствует крупности 0,02-0,03 мм. Физическая природа ее состоит в том, что вследствие слишком тонкого измельчения происходит преобразование внутреннего строения кристаллов магнетита и его магнитной структуры, что изменяет их магнитные свойства. При измельчении наблюдается резкое снижение удельной магнитной восприимчивости и возрастание коэрцитивной силы. Верхняя граница интервала крупности более неопределенна, ее положение зависит от содержания в частицах магнетитового концентрата нерудных минералов и определяется структурными характеристиками железистых кварцитов. Медианное положение верхней границы интервала для

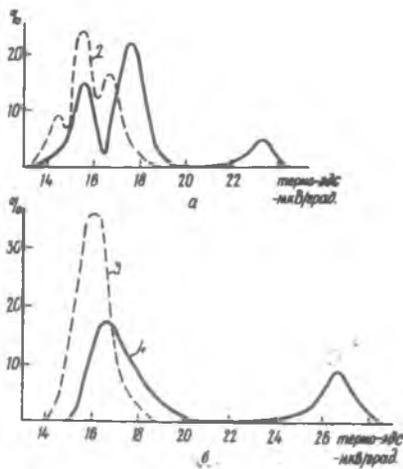


Рис. 10. Характер распределения величин термо-эдс магнетитов месторождений различных формаций и фаций метаморфизма:

А — железисто-кремнисто-сланцевая — Анзовское (1) и Лебединское (2) месторождения; *Б* — железисто-кремнисто-метакератофир-туфит-сланцевая — Белозерское (3) месторождение и железисто-кремнисто-кальцифир-метабазит-гнейсовая — Сергеевское (4) месторождение

химических параметров среды минералообразования в сложных геохимических системах натриевого метасоматоза существенно повлияла на изменение морфологических характеристик магнетита. Слабые метасоматические изменения магнетитовых кварцитов в зонах карбонатизации сопровождались несущественным уменьшением среднего размера зерен и идиоморфности магнетита. В результате полученные концентраты характеризуются относительно высоким содержанием магнетита, обусловившим лишь незначительное уменьшение удельной магнитной восприимчивости магнетитовых концентратов и увеличение их коэрцитивной силы. При воздействии на породы кислых растворов (в зонах окварцевания) растворение и замещение магнетита проходило более активно, что привело к более существенному снижению его морфологических показателей. В таких породах магнетитовые концентраты обладают пониженным общим содержанием магнетита с преимуществом би- и полиминеральных частиц. Этим объясняется заметное уменьшение по сравнению с исходными породами удельной магнитной восприимчивости магнетитов и рост их коэрцитивной силы. При рибекитизации, когда происходит замещение рибекитом мелкозрелого магнетита, которому присуща наиболее совершенная морфологическая форма, определяется максимальная удельная магнитная восприимчивость и минимальная коэрцитивная сила его концентратов (рис. 11). Мелкозернистый реликтовый магнетит зон эгиринизации обладает самыми низкими значениями морфологических параметров, минимальной удельной магнитной восприимчивостью и максимальной коэрцитивной силой.

Сопровождавшие этап общего метаморфизма железисто-кремнистой формации миграционные явления, с которыми связаны процессы куммингтонитизации магнетитовых кварцитов, преимущественно способствовали укрупнению индивидов и агрегатов магнетита и совершенствованию их кристаллографических форм. В связи с этим с нарастанием активности куммингтонитизации увеличивается удельная магнитная восприимчивость и снижается коэрцитивная сила магнетитовых концентратов.

Известно, что в магнетитах как ферримангнетиках существенную роль играет характер распределения самопроизвольной намагниченности, обусловленный взаимодействием электронов. Кроме того, есть и другие взаимодействия (магнитокристаллическое, магнитопорное и магнитостатическое), которые создают неоднородность по всему объему с образованием различных типов доменных структур [108].

Проводимые при изучении магнитных свойств термомагнитные исследования, в том числе сепарация монофракций магнетита, позволили глубже разобраться в его фазовом составе. Например, термомагнитные исследования магнетитов железных руд Белозерского

железистых кварцитов Криворожского бассейна соответствует 0,10–0,12 мм (до 0,25 мм, по Швецу И.Н. [86]). В интервале крупности частиц магнетитовых концентратов от 0,02 до 0,10–0,25 мм наблюдается возрастание удельной магнитной восприимчивости и снижение коэрцитивной силы магнетита с ростом размера его частиц.

Общие представления о магнитных свойствах магнетитов железистых кварцитов освещены достаточно полно в литературе [82]. Структурная неоднородность магнетита и его гетерогенность, связанная с явлениями магнетитизации, мартитизации, изоморфных замещений и др., в значительной степени определяют широкий диапазон изменения магнитных характеристик минерала.

Установлено, что при одинаковом размере частиц и стабильных магнитных параметрах магнетита ведущую роль для магнитных свойств магнетитовых порошков должны играть количественное соотношение магнетита и механических включений в нем немагнитных минералов, характер их структурных взаимоотношений. Примером могут служить результаты исследования магнитных свойств магнетитов из двух сходных по строению зональных тел натриевых метасоматитов Первомайского месторождения. Выше отмечалось, что эволюция физико-

района методом термомагнитной сепарации показали широкую область температур их разделения (от 480 до 600 °С). Среди термомагнитных спектров выделяются одно-, двух- и многофазные, которые отражают степень неоднородности магнитной фракции. Выделенные путем термомагнитной сепарации отдельные фазы магнетита были подвергнуты атомно-абсорбционному анализу для изучения состава. Сопоставление результатов показало, что фазы магнетита, выделившиеся в области низких температур, более обогащены элементами-примесями, чем высокотемпературные, что дает основание при сопоставлении этих данных с другими минералогическими признаками относить эти фазы магнетита к различным генерациям.

Однофазные спектры с максимумом при $t = 570$ °С присущи гомогенным магнетитам, которые по характеру минеральных парагенезисов отражают условия амфиболитовой фации. Двухфазные спектры в области $t = 560-580$ °С характеризуют присутствие гомогенной фазы магнетита и фазы со структурами распада твердого раствора (в низкотемпературном интервале). Многофазные спектры с широким диапазоном в области низких температур (450–500 °С) свойственны гетерогенной фазе магнетит – манганомангнетит.

Анализ термомагнитных и минералогических данных при изучении магнетитов из различных прослоев железистых кварцитов низкотемпературных фаций метаморфизма [127] показал их многофазность и различие температур Кюри, что свидетельствует о неоднородности их химического состава и дефектности кристаллической решетки. Наибольшее количество магнитных фаз отмечается в карбонатных разностях железистых кварцитов. Магнетит рудных прослоев во всех минеральных ассоциациях характеризуется более устойчивой к температурным воздействиям намагниченностью. В амфибол-магнетитовых разностях железистых кварцитов фиксируются более узкие пределы изменения магнитных свойств по сравнению с породами менее метаморфизованными. Увеличение степени метаморфизма способствует уменьшению количества низкотемпературных фаз магнетита.

Термические исследования. Определенную информацию об устойчивости магнетита при термических превращениях (прежде всего в связи с процессами их окисления), о возможных фазовых и полиморфных преобразованиях дают термические исследования [127]. Например, установлена в целом схожесть между собой кривых дифференциального термического анализа (ДТА) для магнетитов железисто-кремнистых пород Криворожского бассейна с незначительным смещением эндо- и экзотермических пиков. Довольно четко устанавливаются отличия в характере кривых ДТА для магнетитов из пород зеленосланцевой и амфиболитовой фаций: последние характеризуются большей температурной устойчивостью. Термовесовые кривые, характеризующие процесс окисления минерала в ходе эксперимента, имеют также существенные отличия. Для магнетитов из низкотемпературных ассоциаций резкий перегиб дифференциальной кривой в области $t = 700-720$ °С, связанный с потерей массы, обусловлен полиморфными превращениями, которые не фиксируются в магнетитах высокотемпературных образований.

Твердость. Значения твердости магнетита зависят главным образом от свойственной ему анизотропии, от количества и характера распределения микровключений шпинели, ильменита и других минералов. Твердость магнетита с продуктами распада твердого раствора почти в 1,5 раза выше по сравнению со стехиометрическим магнетитом. Соответственно выше коэффициент анизотропии: 1,28 для грани (111).

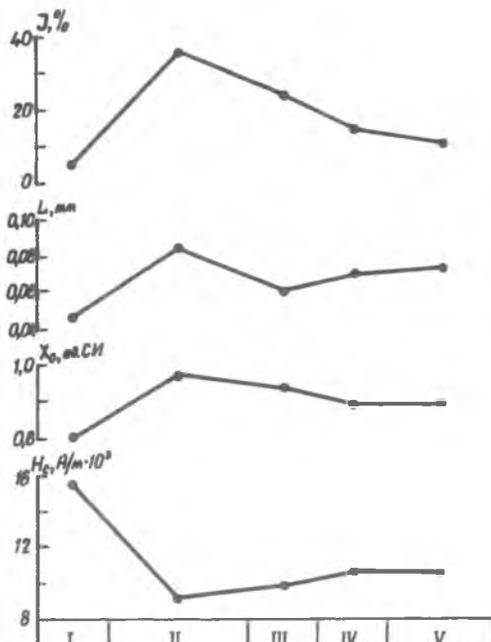


Рис. 11. Изменение морфологических (средний размер L и степень идиоморфизма J) и магнитных (удельная магнитная восприимчивость χ_0 , коэрцитивная сила H_c) характеристик магнетита по зонам натриевых метасоматитов Первомайского месторождения:

зоны метасоматических тел: I – эгиринизации; II – рибекитизации; III – окварцевания; IV – карбонатизации; V – неизмененные магнетитовые кварциты

Таблица 41. Твердость магнетита (Н 9,81 МПа)

№ образца	Породы, фации	Микроструктурные особенности	Количество замеров	Пределы измерений	Наиболее вероятные значения
530-6	Железистые кварциты эпидот-амфиболитовой фации	С включениями пирротина	25	470-520	483
530-6	То же	"Ксеноморфный"	26	460-540	490
530-6	" "	"Пластинчатый"	22	490-540	500
530-6	" "	"Идиоморфный"	24	490-560	520
636-1	" "	" "	22	450-560	510
228-10	" "	" "	22	520-590	530
259-2	" "	" "	22	520-580	540
311-5	Железистые кварциты амфиболитовой фации	" "	22	510-600	560
330-1	То же	" "	22	510-600	570
311-2	" "	" "	22	510-610	570
230-35	" "	" "	22	540-620	580

Сравнительный анализ микротвердости магнетитов железистых кварцитов, метаморфизованных в различных *PT*-условиях, показал увеличение твердости минерала по мере увеличения степени метаморфизма (табл. 41). Например, для магнетитов Криворожского бассейна эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма микротвердость характеризуется низкими значениями (5050-5800 МПа) с изменчивостью этого параметра в различных по составу слоях железистых кварцитов. Микротвердость неокисленных магнетитов Бело-зерского района изменяется в широких пределах (4900-8020 МПа). Наиболее низкие значения свойственны высокодефектным зернам магнетита блочного строения (4800-5200 МПа); несколько выше они для пластинчатых выделений мушкетовита (5100-5400 МПа); наиболее высокие значения характерны изометричным индивидам (5500-6200 МПа).

На рис. 12 показаны интервалы изменения микротвердости магнетитов из железистых кварцитов и руд Околовского, Стайцельского и Гарсенского месторождений. Наиболее широкий диапазон изменения твердости (4600-6400 МПа) отмечен для магнетитов Околовского месторождения. Несколько выше интервал твердости (5000-6200 МПа) у магнетитов Стайцельского месторождения, где четко выделяются два максимума значений: 5400 и 5900 МПа. Первому соответствует магнетит без структур распада твердого раствора, второму — магнетит со структурами распада. Для магнетитов Гарсенского месторождения интервал твердости находится в пределах 5100-6300 МПа с одним максимумом — 5800 МПа.

Обсуждая особенности микротвердости магнетитов в целом, следует отметить, что она достаточно чувствительна к условиям кристаллизации, отражающимся в неоднородностях кристаллов: зональности, блочности индивидов, степени их окисленности.

Рассмотренные особенности морфологии, конституции и свойств магнетита как "сквозного" минерала железистых кварцитов, богатых руд и других пород различных железисто-кремнистых формаций докембрия позволяют говорить о типоморфизме целого ряда признаков. С одной стороны, четко прослеживается смена габитусных форм минерала по мере возрастания степени метаморфизма от октаэдра к сочетанию форм октаэдра с ромбододекаэдром и кубом, с другой — развитие этого ряда форм на этапе щелочноземельного и щелочного метасоматоза как форм растворения.

Следует считать типоморфным количество вторичного магнетита (мушкетовита), которое существенно увеличивается среди железистых кварцитов железисто-кремнисто-сланцевой (ЖКС) формации по сравнению с железисто-кремнисто-метабазитовой (ЖКМ) и железисто-кремнисто-гнейсовой (ЖКГ). Подсчеты по группе месторождений различных формаций показывают следующее соотношение между магнетитом и мушкетовитом:

$$\text{ЖКС} - 1, \text{ЖКМ} - \frac{0,7}{0,3}, \text{ЖКГ} - \frac{0,9}{0,1}.$$

Рост интенсивности метаморфизма приводит к увеличению размера индивидов и уменьшению количества агрегатов магнетита. Процессы щелочного метасоматоза приводят к перекристаллизации индивидов магнетита.

Гетерогенность магнетитов железистых кварцитов фации зеленых сланцев обусловлена наличием фаз собственно магнетита, маггемомагнетита и маггемита с механическими примесями кварца, карбонатов, силикатов. С повышением степени метаморфизма гетеро-

генность минерала связана с появлением фаз Ti—Mn-магнетита продуктов распада твердых растворов (шпинелей), разнообразных включений ильменита, пирита, пирротина и др. Рассматривая в целом типоморфизм, морфологию, конституцию и свойства магнетитов различных железисто-кремнистых формаций докембрия, следует учитывать проявление особенностей аутигенно-минералогической зональности в толщах, характер и глубину процессов метаморфизма на фоне изменения состава сосуществующих минералов (ассоциаций), тектоники, гранитизации и т.д.

ГЕМАТИТ

Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) — второй по значимости рудный минерал — представлен несколькими морфоструктурными разновидностями гематита и мартитом (псевдоморфозой гематита по магнетиту). Наиболее широко распространен гематит в гематит-магнетитовых и магнетит-гематитовых кварцитах, а также богатых рудах того же состава преимущественно в железисто-кремнисто-сланцевой, менее развит в породах железисто-кремнисто-метабазит-гнейсовой формации. Мартит встречается в богатых и бедных рудах всех формаций, но существенно представлен в гипергенных образованиях.

Структура кристаллов гематита относится к типу корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Сингония тригональная. Класс симметрии $32/m$. Пространственная группа $D^6 3d-R\bar{3}c$. Параметры элементарной ячейки $a_{rh}=0,540$ нм, $a = 55^\circ 17'$, $a_n=503$ нм, $C_n=1,376$ нм, $Z=6$. Атомы кислорода образуют несколько искаженную гексагональную плотнейшую упаковку, а ионы Fe^{3+} заполняют $2/3$ октаэдрических пустот, лежащих в направлениях $[10\bar{1}0]$. Таким образом, перпендикулярно тройной оси выделяются слои FeO_6 -октаэдров. Октаэдры в слое образуют шестичленные кольца. Слои наложены друг на друга так, что по направлению тройной оси два заселенных октаэдра чередуются с одним незаселенным. Расположение атомов в плоскости (0001) в структуре гематита подобно расположению их в плоскости (111) в магнетите [162].

Морфология и анатомия. Облик кристаллов гематита таблитчатый, пластинчатый, ромбоэдрический, редко — призматический. Весьма разнообразны агрегаты: тонкодисперсные, зернистые, чешуйчатые типа железной слюдки, радиально-лучистые и др. Мартит образует разнообразные структуры замещения магнетита гематитом: решетчатые, петельчатые, пятнистые, краевых каемок, линейные и комбинированные.

По морфологии индивидов и агрегатов собственно гематит подразделяется на три разновидности: тонкодисперсный, зернистый и крупночешуйчатый (табл. 42). Тонкодисперсный гематит концентрируется преимущественно в кварцевых прослоях гематит-магнетитовых кварцитов, где образует совместно с магнетитом вкрапления в зернах кварца. Зернистая разновидность гематита отличается более крупным размером пластинчатых выделений, образующих линзовидные агрегаты. При возрастании степени метаморфизма (при более высоких давлениях и температурах) гематит, как и другие минералы, образует более совершенные кристаллы. В железистых кварцитах фации зеленых сланцев — это преимущественно зернистые и чешуйчатые агрегаты с проявлением пинакоида $\{000\bar{1}\}$ и пинакоида

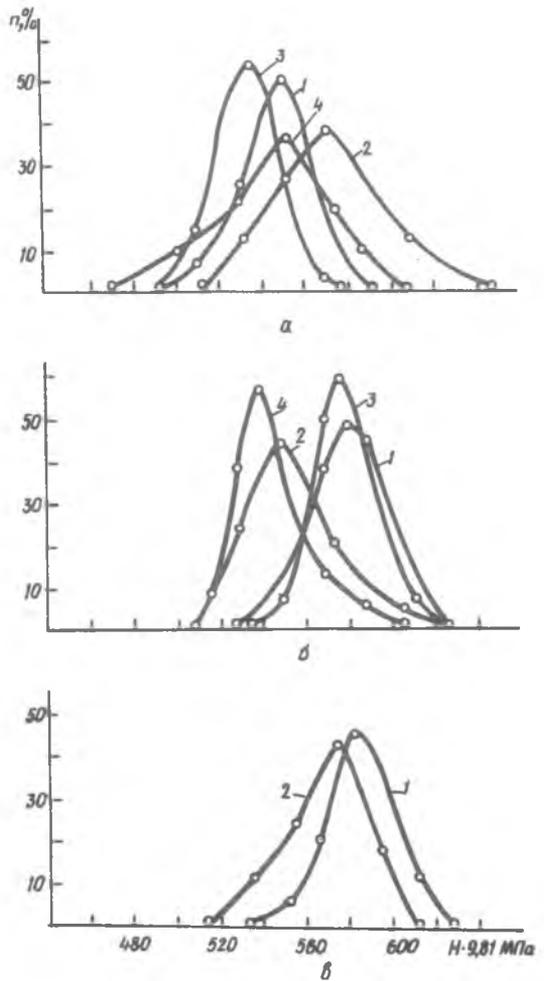


Рис. 12. Вариационные кривые твердости магнетита отдельных минеральных разновидностей железных руд Околовского (а), Стайчельского (б) и Гарсенского (в) месторождений