

УДК 550.41 (550.425)+550.428

ОСОБЕННОСТИ ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ Al, Mg, Mn В СТРУКТУРУ ТИТАНОМАГНЕТИТА

© 2008 г. Ю. С. Геншафт¹, А. К. Гапеев², В. А. Цельмович²

¹Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва

²Геофизическая обсерватория "Борок" института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН,
пос. Борок Ярославской обл.

Поступила в редакцию 16.05.2007 г.

На основе данных микрозондового анализа титаномagnetитов и гематитов из кайнозойских базальтов Монголии и Исландии, пермотриасовых траппов Восточной Сибири (Норильская скважина), протерозойских и палеозойских базальтоидов даек на побережье Кандакшского залива Белого моря (Порья губа), а также данных для титаномagnetитов из базальтов Приморья [Щека и др., 1980] рассмотрены особенности вхождения примесей в твердые растворы при разных содержаниях в них ульвошпинелевой компоненты.

PACS.-91.25.F-

Титаномagnetит - рудный минерал в породах различного по основности и щелочности состава, в своей основе является изоморфным членом твердых растворов magnetита (FeFe_2O_4) и ульвошпинели (Fe_2TiO_4). Обычно содержит в разных количествах примесные атомы Al^{3+} , V^{4+} , Gr^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} и др. Особенности и закономерности вхождения этих элементов в титаномagnetитовый твердый раствор плохо известны. Между тем этот вопрос изучался во многих работах и парагенезисам микроэлементов в magnetитах посвящена монография [Щека и др., 1980]. Другим примером сложности этой проблемы может служить противоречивость в понимании основных факторов вхождения Mg (или его оксида) в структуру ильменита. Долгое время считалось, что пикроильменит может служить своеобразным геобарометром кристаллизации [Bakun-Czubarow, 1976; Green, 1975]. Однако детальными экспериментальными исследованиями была обоснована решающая роль химизма кристаллизующей среды в магнетизмности этого минерала [Геншафт и др., 2000].

Начиная с работы С.Акимото [Akimoto, Katsura, 1959], Т. Нагата [Нагата, 1965], проблема природы вхождения примесных ионов в твердый раствор титаномagnetита обсуждалась различными авторами. Однако, рассматривая принципиальные вопросы вхождения различных катионов в структуру титаномagnetита с позиций кристаллографии, в этих работах не рассматривались особенности вхождения примесей при разных содержаниях ульвошпинелевой компоненты в твердом

растворе. Именно этому вопросу авторы уделили основное внимание.

В настоящей работе детально проанализированы составы ферритмагнитных фаз - титаномagnetитов и гематитов в кайнозойских базальтах Монголии, Исландии, пермотриасовых траппах Сибири (норильская скважина), протерозойских и палеозойских базальтоидов из даек на побережье Кандакшского залива Белого моря (Порья губа). Кроме того, были рассмотрены данные, приведенные для титаномagnetитов из базальтов Приморья в работе [Щека и др., 1980]. Всего получено более 700 анализов зерен титаномagnetита и продуктов их окислительного распада. Основное внимание уделялось распределению в зернах оксидов Al, Mg, Mn. В изученных образцах содержание TiO_2 менялось в пределах от 1-2 мас. % до 30 мас. %. Очевидно, минералы с крайне низким содержанием TiO_2 (magnetиты) являются вторичными, образованными в результате окислительного распада высокотитанистых первичных титаномagnetитов, и в наше рассмотрение на этом этапе работы не входили. Реально учитывались зерна титаномagnetитов с минимальным содержанием TiO_2 около 5 мас. %. В ряде случаев микрозондовый анализ показал высокие содержания SiO_2 , CaO при высоких содержаниях остальных оксидов, включая TiO_2 , FeO. В том случае, когда сохранялась линейная корреляция содержаний TiO_2 -FeO, можно было полагать, что зерна титаномagnetита содержат субмикронные включения силикатных фаз, и рассмотрение поведения интересующих нас примесных элементов не проводилось.

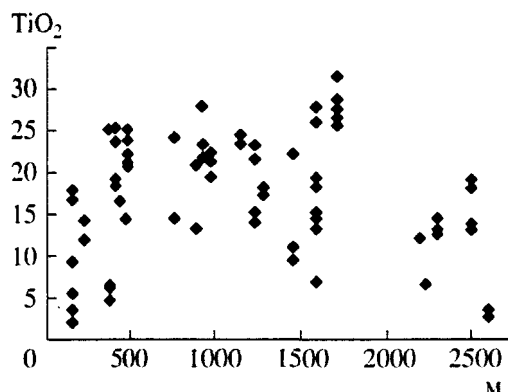


Рис. 1. Распределение TiO_2 в титаномagnetитах траппов Сибири по глубине норильской скважины.

Изучение химического состава минералов проводилось в ГО "Борок" на рентгено-спектральном микроанализаторе "Camebax", на ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 10 нА. Так как в большинстве случаев ферромагнитные зерна испытывали окислительный распад, первичный состав определялся широким зондом, покрывавшим более 50% площади анализируемого минерала. Полученный таким образом интегральный состав зерна в значительной степени приближался к первичному составу. Устойчивые особенности вхождения примесных атомов в структуру титаномagnetита выявились при построении бинарных диаграмм $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-MgO}$, $\text{TiO}_2\text{-MnO}$.

ТРАППЫ СИБИРИ

Норильская скважина вскрыла трехкилометровую толщу разреза траппов, представленного

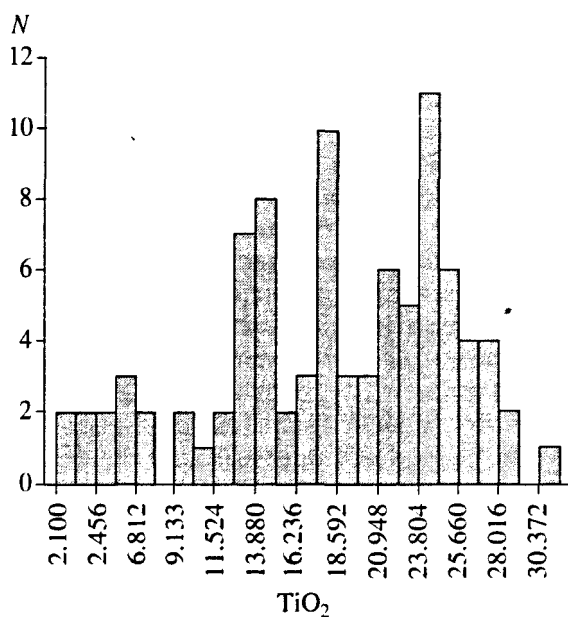


Рис. 2. Гистограмма распределения TiO_2 в титаномagnetитах траппов норильской скважины.

8 магматическими свитами, группирующимися в три петрохимические серии: "нормальные толеиты" (преобладают), обогащенные Ti и Fe с повышенными содержаниями щелочей (ферродолериты), наименее распространенные низкотитанистые пикритоиды ("норильский тип"). Рудная фаза в них представлена гемоильменитами, титаномagnetитами и низкопримесным magnetитом. Основным ферромагнетиком во всех образцах был вторичный magnetит, мельчайшие зерна которого, вероятно, находятся в ожелезненной, хлоритизированной основной массе. Первичные гемоильмениты и титаномagnetиты неоднородны по строению, содержат продукты распада твердых растворов. Нагрев в термомагнитометре приводит часто к гомогенизации зерен (понижении температуры Кюри). В ряде случаев наблюдается обратная картина - увеличение вклада в намагниченность образцов фаз с высокими температурами Кюри. Глубинное распределение TiO_2 в титаномagnetитах траппов показано на рис. 1. Отсюда видно, что основная масса проанализированных зерен содержит TiO_2 от 10 до 30 мас. %. Гистограмма распределения TiO_2 показала наличие трех мод 14-15, 18 и 24 мас. % (рис. 2). Гистограмма распределения примесных оксидов атомов Al, Mg, Mn показала для каждого оксида также наличие двух мод. Для MnO одна группа - менее 0.3 мас. % и вторая - более 1.2 мас. % (рис. 3). Содержания MnO во второй группе увеличиваются при увеличении TiO_2 до 23 мас. % и при большей доле ульвошпинели в твердом растворе - уменьшаются (рис. 4).

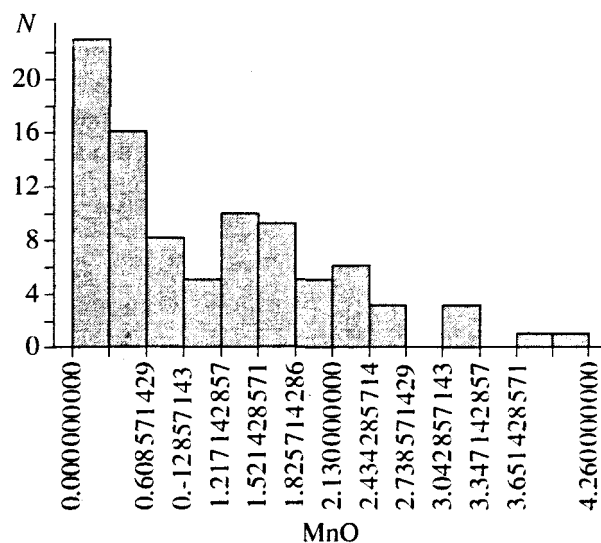


Рис. 3. Гистограмма распределения MnO в титаномagnetитах траппов норильской скважины.

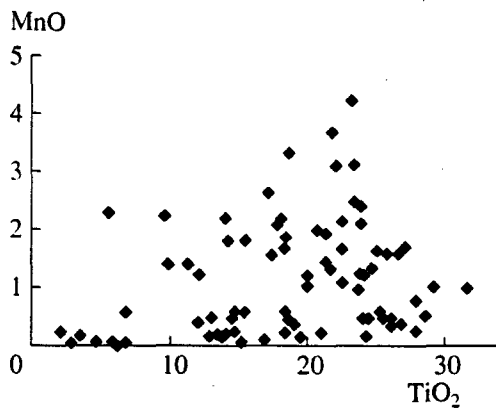


Рис. 4. Соотношение TiO_2 – MnO в титаномагнетитах траппов норильской скважины.

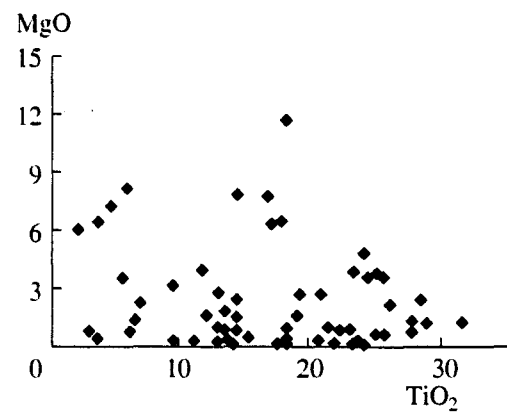


Рис. 5. Соотношение TiO_2 – MgO в титаномагнетитах траппов норильской скважины.

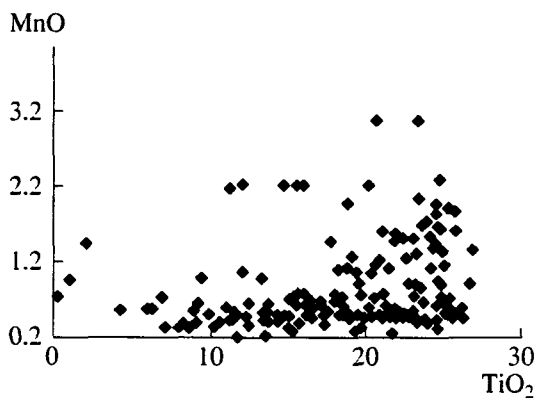


Рис. 6. Соотношение TiO_2 – MnO в титаномагнетитах базальтов Исландии.

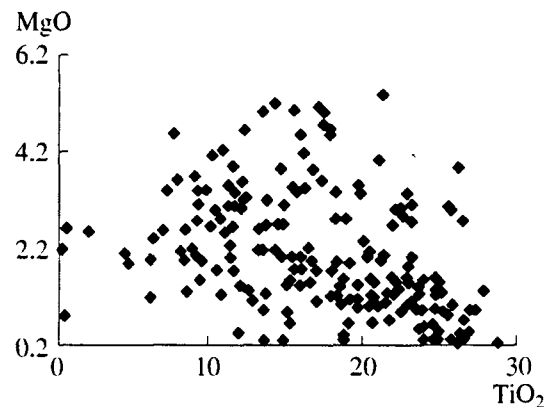


Рис. 7. Соотношение TiO_2 – MgO в титаномагнетитах базальтов Исландии.

Для первой группы наблюдается непрерывный рост содержаний MnO с ростом TiO_2 .

Для основной группы изученных зерен содержание MgO менее 4 мас. %. Для относительно низкотитанистой группы зерен установлены также содержания MgO более 6 мас. %. В каждой из групп титаномагнетита по содержанию TiO_2 установлены значения, отвечающие максимуму в концентрации MgO (рис. 5). Для первой группы – 12 мас. % TiO_2 , для второй – 24–25 мас. % TiO_2 . Для Al_2O_3 картина не столь ясная, как будто бы происходит уменьшение в содержании этого окисла с ростом TiO_2 .

БАЗАЛТЫ ИСЛАНДИИ

Для исландских базальтов содержание TiO_2 меняется от 5 до 26 мас. %. Основная масса значений содержаний MnO менее 1 мас. %. Зерна с большими содержаниями MnO (более 1.2 мас. %) характеризуются высокой титанистостью (TiO_2 более 18 мас. %). Возможно наличие двух макси-

мумов в содержании MnO : для зерен с низким содержанием якобитового минала около 12 мас. % TiO_2 , для высокотитанистых, богатых MnO зерен – около 22–23 мас. % TiO_2 (рис. 6). Для MgO наблюдается отчетливый максимум содержания при 15 мас. % TiO_2 . По максимуму сгущений точек содержаний MgO нельзя исключить и уменьшение, начиная с 9–10 мас. % TiO_2 (рис. 7). Для Al_2O_3 четкая картина не установлена, содержания этого окисла для всех значений TiO_2 меняются от 0 до 3 и более мас. %. Возможно, наблюдается рост содержания Al_2O_3 до 12 мас. % TiO_2 , а затем небольшой спад. Нельзя исключить и наличие ряда параллельных трендов снижения концентрации этого окисла при увеличении титанистости титаномагнетита (рис. 8).

БАЗАЛТЫ МОНГОЛИИ

В базальтах Монголии можно выделить две группы титаномагнетитов с разным содержанием TiO_2 . Для первой группы характерны содержания

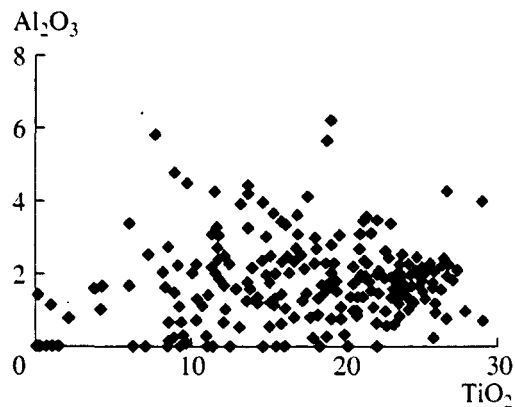


Рис. 8. Соотношение $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ в титаномагнетитах базальтов Исландии.

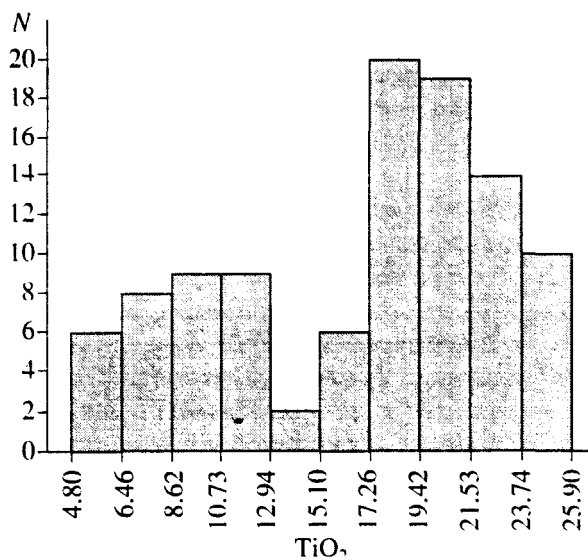


Рис. 9. Гистограмма распределения TiO_2 в титаномагнетитах базальтов Монголии.

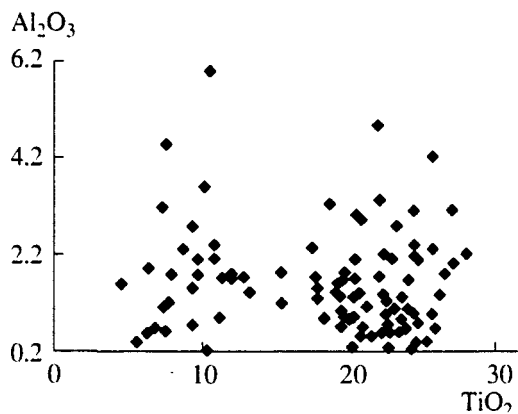


Рис. 10. Соотношение $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ в титаномагнетитах базальтов Монголии.

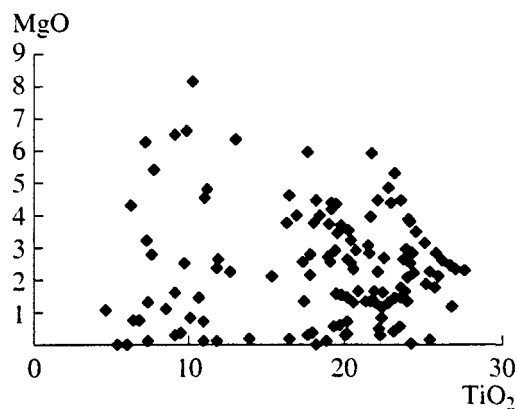


Рис. 11. Соотношение $\text{TiO}_2\text{--MgO}$ в титаномагнетитах базальтов Монголии.

этого окисла от 5 до 13 мас. %, для второй – от 15 до 28 мас. % (рис. 9). По распределению оксида алюминия в зависимости от содержания TiO_2 намечаются максимумы при 10 и 21 мас. % TiO_2 (рис. 10). По содержанию MgO намечается максимум при 10 мас. TiO_2 (7 мас. % MgO) и далее спад (рис. 11). Наиболее четко этот спад виден при содержании TiO_2 более 20 мас. %. По MnO трудно сделать отчетливый вывод, так как его содержание обычно менее 0.6 мас. % и очень мало значимых определений.

БАЗАЛЬТОИДЫ КАНДАЛАКШИ

В наиболее древних из изученных образцов породах Кандалакши преимущественно кристаллизуются титаномагнетиты с содержанием TiO_2 7–

13 мас. %, однако определены высокотитанистые зерна с содержанием TiO_2 до 22 мас. % (рис. 12). По содержанию MnO отчетливо выделяются две группы: менее 2 мас. % и 5–6 мас. % (рис. 13). Для низкомарганцевых титаномагнетитов устанавливается максимум в содержании MnO при содержании 11% TiO_2 . В районе этого значения по TiO_2 наблюдаются максимумы в содержаниях Al_2O_3 и MgO (рис. 14, рис. 15). Для высокомарганцевой группы зерен (в диапазоне TiO_2 15–22 мас. %) намечается рост в содержании MnO .

Анализ составов титаномагнетитов в породах Дальнего Востока, приведенных в [Щека и др., 1980], показал те же принципиальные особенности в поведении микроэлементов. Так при содержании TiO_2 менее 15 мас. % в щелочных базаль-

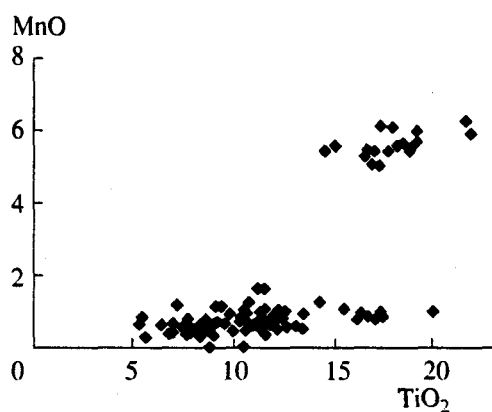


Рис. 12. Соотношение TiO_2 – MnO в титаномagnetитах базальтоидов Кандалакши.

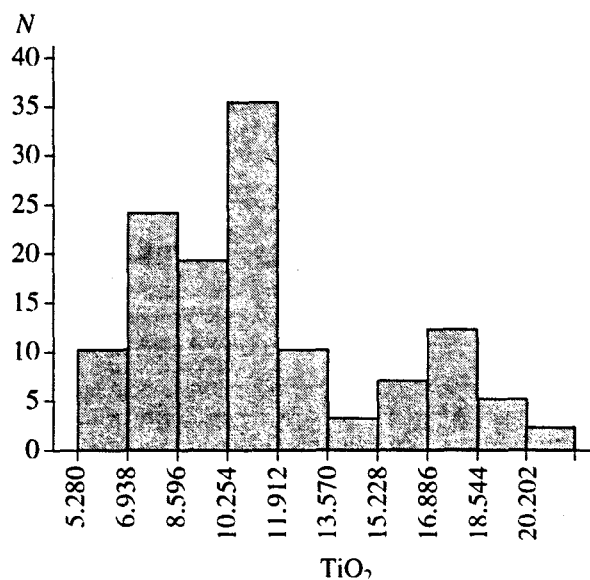


Рис. 13. Гистограмма распределения TiO_2 в титаномagnetитах базальтоидов Кандалакши.

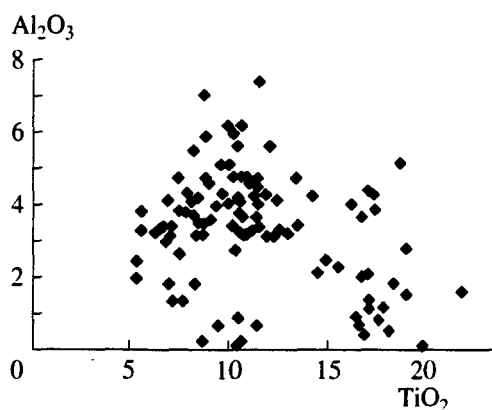


Рис. 14. Соотношение TiO_2 – Al_2O_3 в титаномagnetитах базальтоидов Кандалакши.

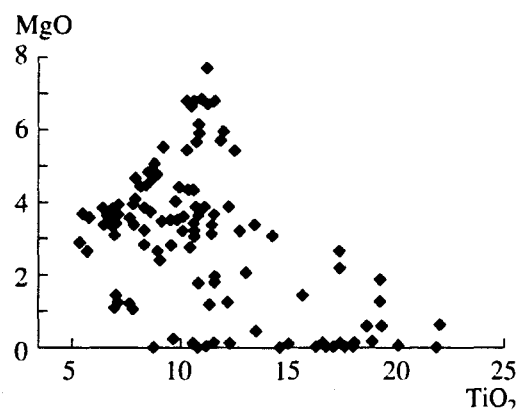


Рис. 15. Соотношение TiO_2 – MgO в титаномagnetитах базальтоидов Кандалакши.

тах наблюдается устойчивый рост в содержании MnO (рис. 16).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В первом приближении особенности в распределении микроэлементов в титаномagnetитах можно понять исходя из структурных параметров твердых растворов магнетит – ульвошпинель, от возможности заполнения октаэдрических и тетраэдрических позиций в структурах нормальной и обращенной шпинелей. Основные изменения в характере вхождения примесных атомов Al, Mg, Mn в структуру титаномagnetита наблюдаются в области около 10–15 мас. % TiO_2 . Варианты изменения структуры шпинели от содержания ульвошпинелевого компонента и других составляющих

твердого раствора рассмотрены в ряде публикаций [Нагата, 1965; Бляссе, 1968; Печерский и др., 1975; Урусов и др., 1980; Кудрявцева, 1988; и др.]. Ясно, что на примесный состав титаномagnetитов окажут влияние валовый состав кристаллизующегося расплава, флюиды, окислительные условия, P – T -параметры. Вероятно, значительную роль в составе минералов играет в первую очередь валовый состав пород. Для гемоильменитов это было установлено в экспериментах при высоких P – T -условиях по формированию минерала с разным содержанием MgO [Геншафт и др., 2000]. Наконец, накопление примесных элементов в низкотитанистых титаномagnetитах позволяет допустить вхождение этих примесей в продукты субмикронного распада первичных, высокотитанистых титаномagnetитов, не распознаваемых методами

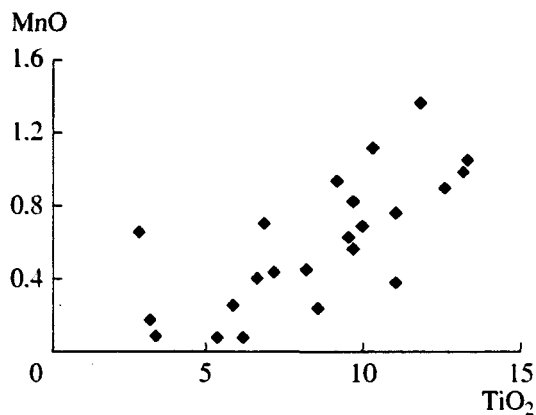


Рис. 16. Соотношение TiO_2 – MnO в титаномagnetитах щелочных базальтов Приморья [1].

микронзондирования. При этом могут образовываться фазы с иным типом структуры (например, типа NaCl , корунда и др.). изоморфизм в которых осуществляется иначе, чем в структурах шпинели. Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-05-64588а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Металлургия. 1968. 184 с.

Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К. Пикроильменит: факторы, определяющие его состав. Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 377-381.

Кудрявцева Г.П. Ферримagnetизм природных оксидов. М.: Недра. 1988. 232 с.

Нагати Т. Magnetизм горных пород. М.: Мир. 1965. 346 с.

Печерский Д.М., Багин В.И., Бродская С.Ю., Шаронова З.В. Magnetизм и условия образования изверженных горных пород. М.: Наука. 1975. 253 с.

Урусов В.С., Худоложкин В.О., Карабцов А.Н. Рентгенографическое исследование распределения катионов по позициям в зависимости от состава шпинелей // Минерал, журнал. 1980. Т. 2. № 5. С. 24-32.

Щека С.А. и др. Парагенезисы микроэлементов магнетита. М.: Наука. 1980. 147 с.

Akimoto S., Katsura T. Magneto-chemical study of the generalized titanomagnetite in volcanic rocks // J. Geomagn. and Geoelectr. 1959. V. 10. P. 69-90.

Bakun-Czubarow N. Geochemical-Mineralogical Indices: Their Role in Ultramafic Rock Geothermometry and Geochemistry // Publ. Inst. Geophys. Pol. Acad. Sci. 1976. Ser. A-2. № 101. P. 123-131.

Green D.H., Sobolev N.V. Coexisting garnets and clinopyroxenes synthesized at high-pressures from pyrolite and their significance for kimberlitic assemblages // Contribs. Mineral. and Petrol. 1975. V. 50. P. 217-229.