

МИНЕРАЛОГИЯ

А. И. КАРАПЕТЯН, Г. М. МКРТЧЯН, Р. Л. МЕЛКОНЯН, Ов. П. ГУЮМДЖЯН,
 С. А. ПАЛАНДЖЯН.

К ВОПРОСУ ГЕРМАНИЕНОСТИ МАГНЕТИТОВ РАЗЛИЧНОГО
 ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Изучение характера распределения германия в магнетитах вообще и в акцессорных магнетитах из различных серий интрузивных пород, в частности, имеет важное значение для выяснения поведения германия в условиях эндогенного минералообразования. Оно может служить основанием для прогнозной оценки тех или иных типов железорудных месторождений в отношении германиеносности, выяснения возможности использования германиеносности акцессорного (и рудного) магнетита для расчленения сходных по составу, но отличающихся по типу родоначальной магмы пород [3], генетической связи и условий образования железорудных месторождений и т. д.

В настоящей статье изложены результаты обобщения данных по высокочувствительному количественному спектральному анализу магнетитов на германий из различных формаций руд и генетических типов некоторых железорудных месторождений*, а также акцессорных магнетитов из самих вмещающих оруденение ультраосновных, основных, умеренно кислых и щелочных интрузивных пород.

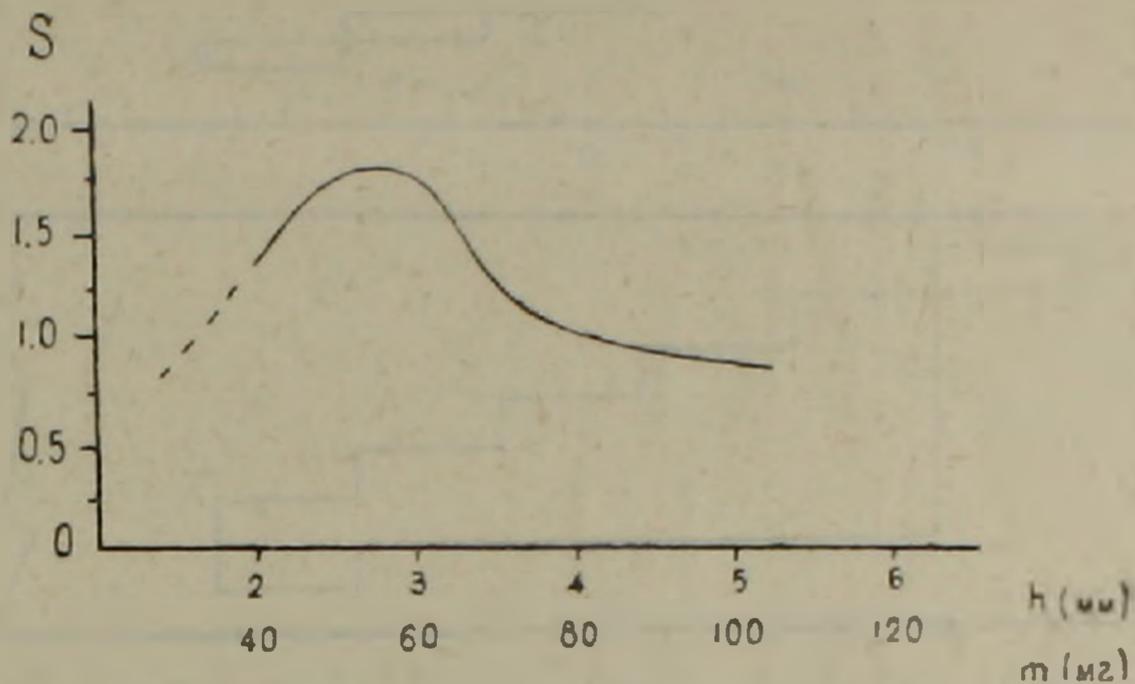
В основе высокочувствительного спектрографического определения германия лежит идея использования эффекта его фракционной дистилляции из кратера нижнего угольного электрода в начальный период горения дуги переменного тока [8].

С целью достижения одновременно экспрессности и высокой чувствительности, продиктованных большим объемом и спецификой анализируемого материала (низкие и очень низкие содержания германия) изучались существующие методики спектрального определения германия в железных рудах, в которых для улучшения фракционной разгонки германия и железа предусматривается смешивание пробы с серой (сульфидизация) [2], с йодом (йодирование) [4], с NaCl [7], для предотвращения разбрызгивания и нивелирования валового состава — разбавление кварцем [2] или угольным порошком [1], а для повышения экспрессности — применение метода воздушного вдувания [9]. Рассмотренные методики позволяют определять германий, начиная от $1-3 \cdot 10^{-4} \%$.

* Изучены железорудные месторождения следующих генетических типов и формаций руд: гистеромагматические (титаномагнетитовые, апатит-магнетитовые), пневматолито-гидротермальные (скарновые гранат-магнетитовые, эпидот-магнетитовые), гидротермальные (кварц-магнетитовые, кварц-гематитовые) и экзогенные (ископаемые магнетитовые песчаники).

Проведенные нами дополнительные исследования позволили определить следующие условия прямого экспрессного количественного спектрального анализа германия в магнетитах и породах, обеспечивающие достаточную чувствительность, точность и воспроизводимость.

1. Оптимальная глубина кратера, при постоянном диаметре (3,5 мм), обеспечивающая максимальное почернение линии германия, составляет 3 мм (фиг. 1). При меньшей глубине почернение уменьшается за счет уменьшения навески, а при большей—за счет выброса пробы.



Фиг. 1. График зависимости почернения (S) линии германия (30,39, 1 Å) от глубины кратера электрода (h); m — навеска пробы, помещаемая в кратере.

2. Максимальная сила тока, позволяющая сжигать магнетиты без выбросов, составляет 7—8 ампер. Для силикатов и пород отсутствие выбросов позволяет применять большую силу тока (18 ампер).

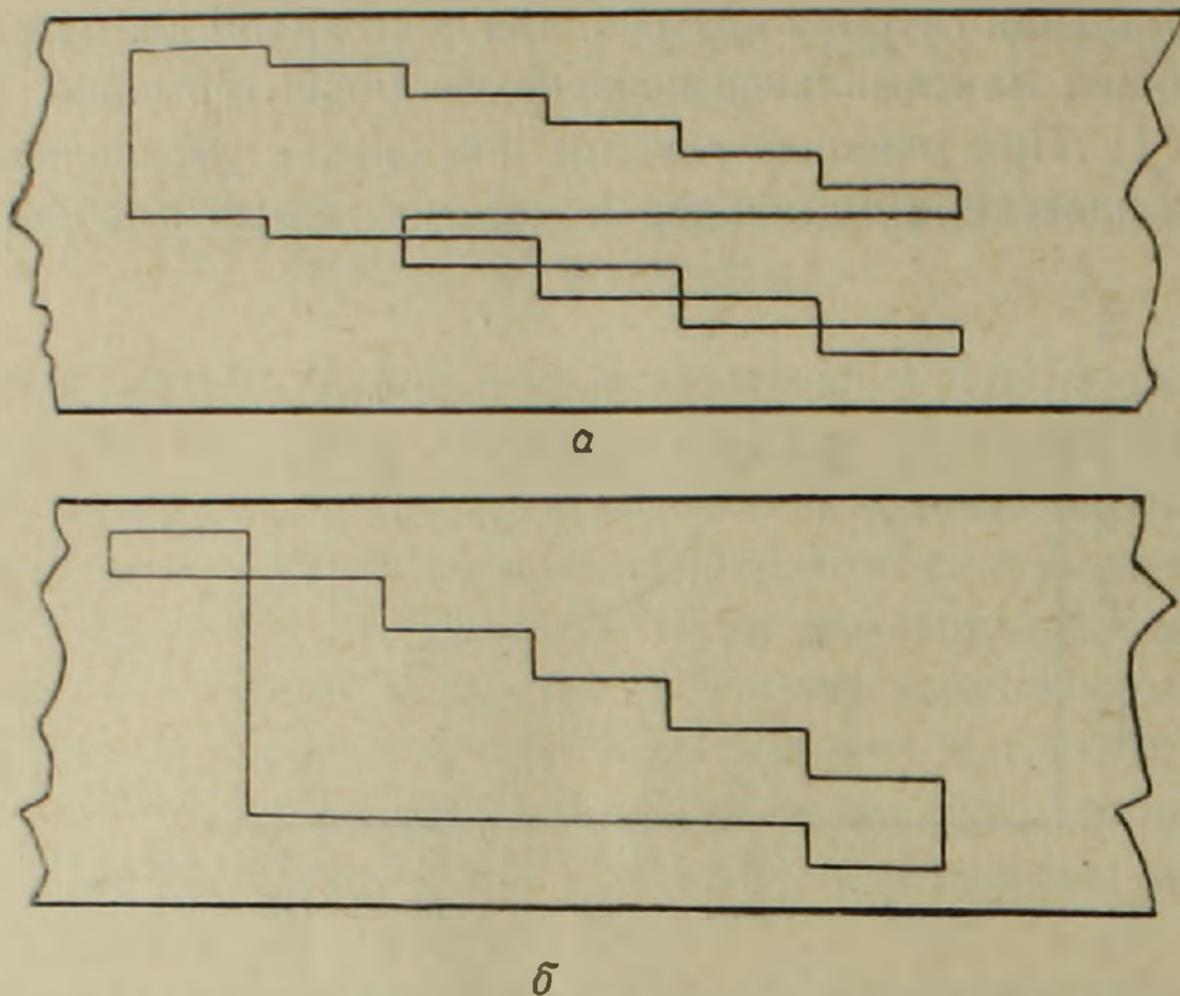
3. Дифракционный спектрограф (ДФС—13) с решеткой 600 штрихов на 1 мм, 1 порядок, позволяет значительно ослабить сплошной фон и отделить от аналитических линий германия мешающие линии железа.

4. Продолжительность экспозиции, обеспечивающей максимальное соотношение интенсивности линии германия к фону определялась при помощи интергально-дифференциальной шторки (фиг. 2, а), позволяющей одновременно контролировать полноту выхода и скорость испарения германия.

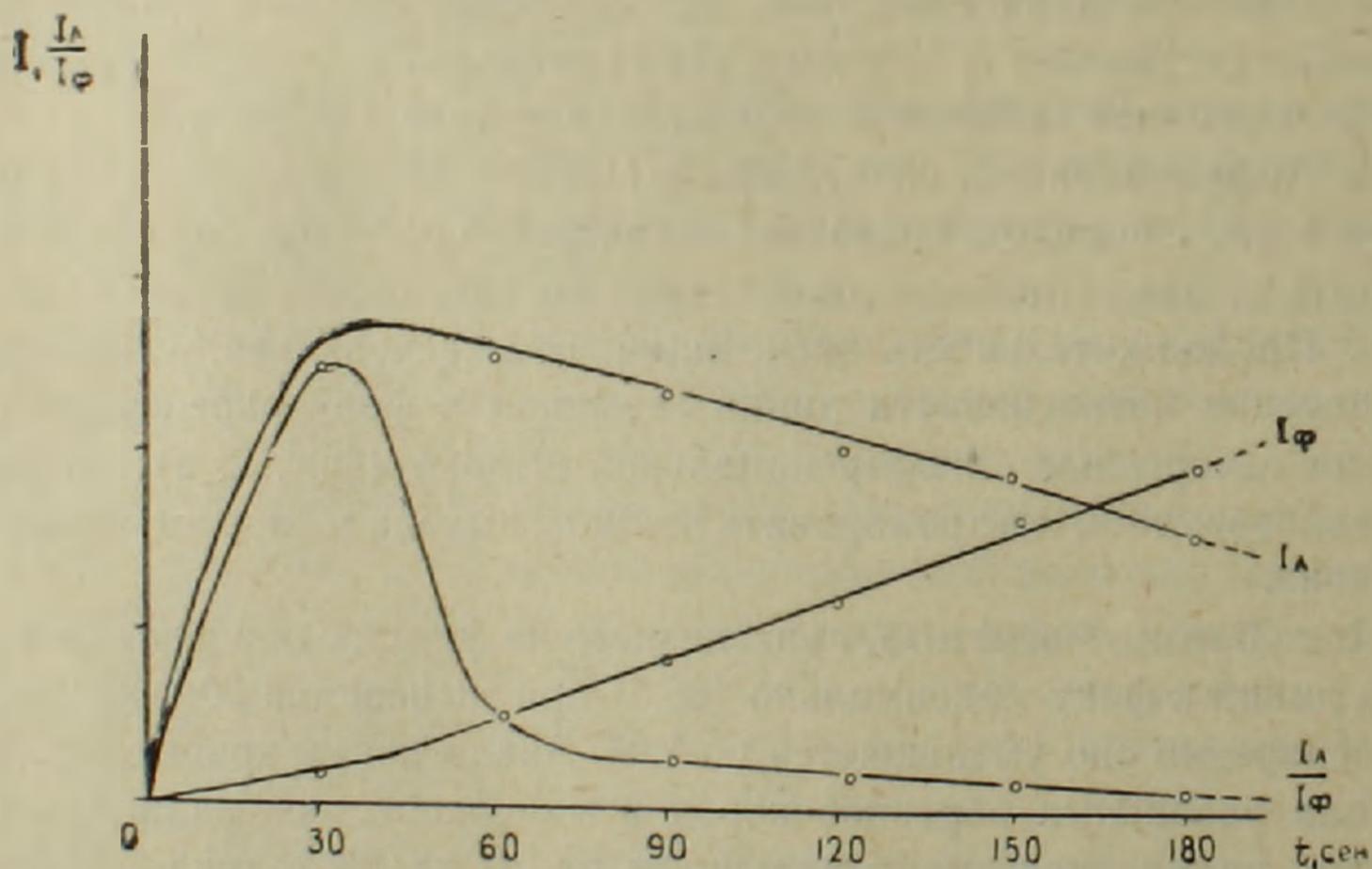
Для образца магнетита, приведенного на фиг. 3, отношение интенсивности линий к фону максимально (25,5) при экспозиции 30 сек., при полном испарении оно уменьшается до 1,05. Аналогичные кривые, построенные для различных образцов пород и минералов, показали, что оптимальное время экспозиции варьирует от 10 до 50 секунд. Исходя из этого, для достижения максимальной чувствительности определения германия при анализе всех образцов использовалась интегральная шторка (фиг. 2, б).

5. Ширина щели спектрографа, при которой обеспечивается максимальная чувствительность для средней экспозиции (30"), составляет 15 микрон (фиг. 4).

6. Дальнейшее повышение чувствительности достигалось двукратным сжиганием пробы на одно место фотопластинки и выбором относительно чувствительных фотопластинок (спектральные, тип II, чув. 16 единиц по ГОСТ-у).



Фиг. 2. а—шторка интегрально-дифференциальная; б—шторка интегральная. Через I фотографируется реперный спектр железа, вырезы II—VI спектр пробы; нижняя часть выреза VI служит для контроля полноты испарения германия.

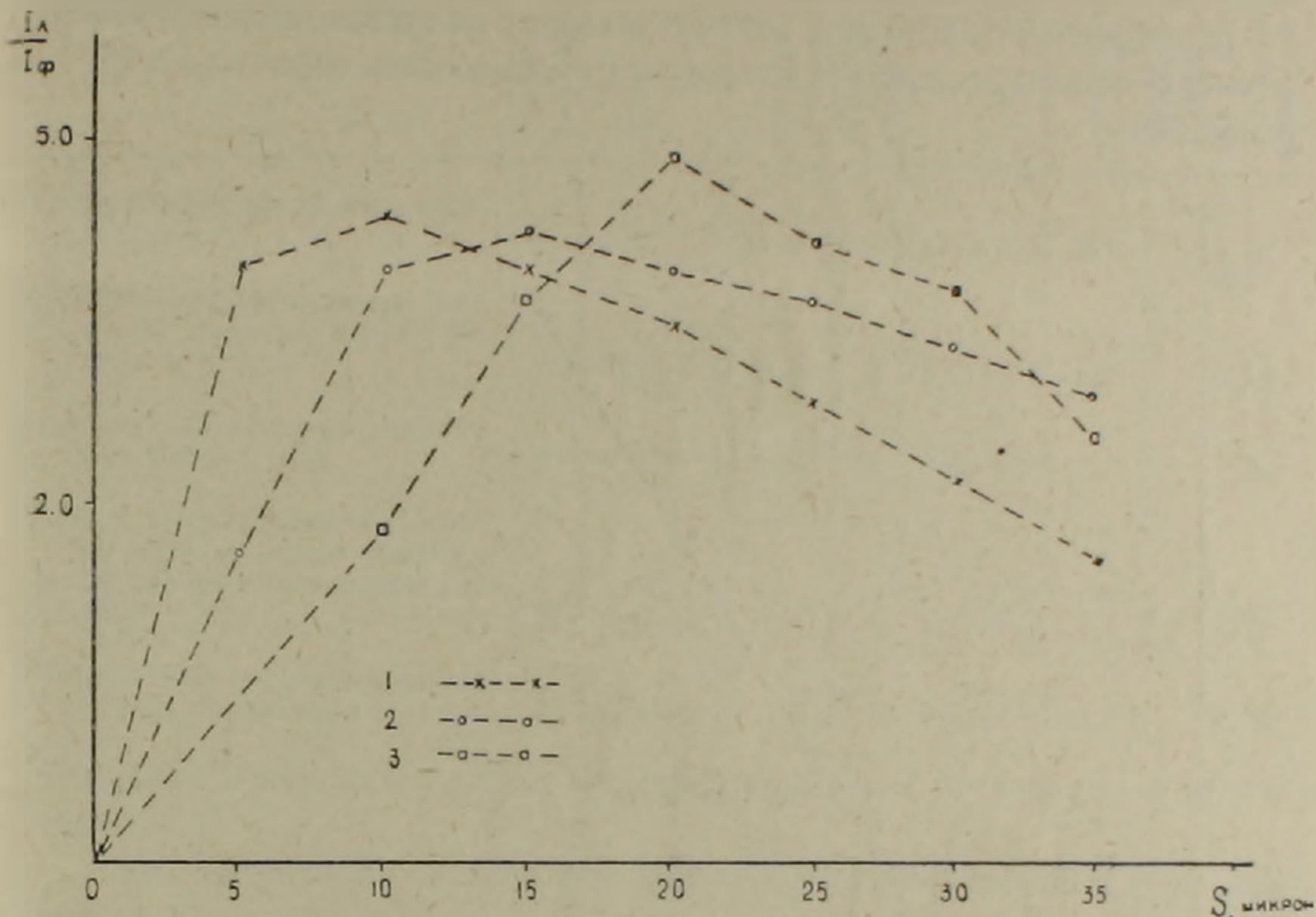


Фиг. 3. График зависимости интенсивности линии $\text{Ge } 3039, 1 \text{ \AA}$ (I_l), интенсивности фона (I_ϕ) и I_l/I_ϕ от времени экспозиции для магнетита (обр. № 71).

Все это позволило обнаруживать и достаточно точно определять содержание германия, начиная с $2 \cdot 10^{-5} \%$. При проведении анализа в интервале $2 \cdot 10^{-5} \%$ — $1 \cdot 10^{-3} \%$ на микрофотометре замерялись почернения

линии германия 3039, 064 (Sl+ф) и минимального фона справа от нее (Sф) во всех пяти интегральных экспозициях. Далее общепринятым способом определялись интенсивности линий (Iл).

Из пяти полученных значений интенсивности в качестве аналитического критерия выбрано максимальное*.



Фиг. 4. Зависимость отношения интенсивности линии германия 3039, 1 Å к фону от ширины щели спектрографа. Условные обозначения: 1 — экспозиция 15 секунд; 2 — 30 сек.; 3 — 60 сек.

Градуировочный график (фиг. 5) строился в координатах $[\lg I_{\text{л}}, \lg C]**$.

Анализ производился методом твердого графика, с учетом свойств каждой фотопластинки и съемкой контрольного эталона.

Для содержаний германия выше $1 \cdot 10^{-3} \%$ применялся метод трех эталонов. Эталоны готовились введением GeO_2 в магнетит, содержащий $8 \cdot 10^{-5} \%$ германия. Более низкие концентрации получались разбавлением последнего карбонильным железом, стерильным в отношении германия.

При анализе пород пользовались тем же аналитическим графиком, предварительно откорректированным по международным стандартам—

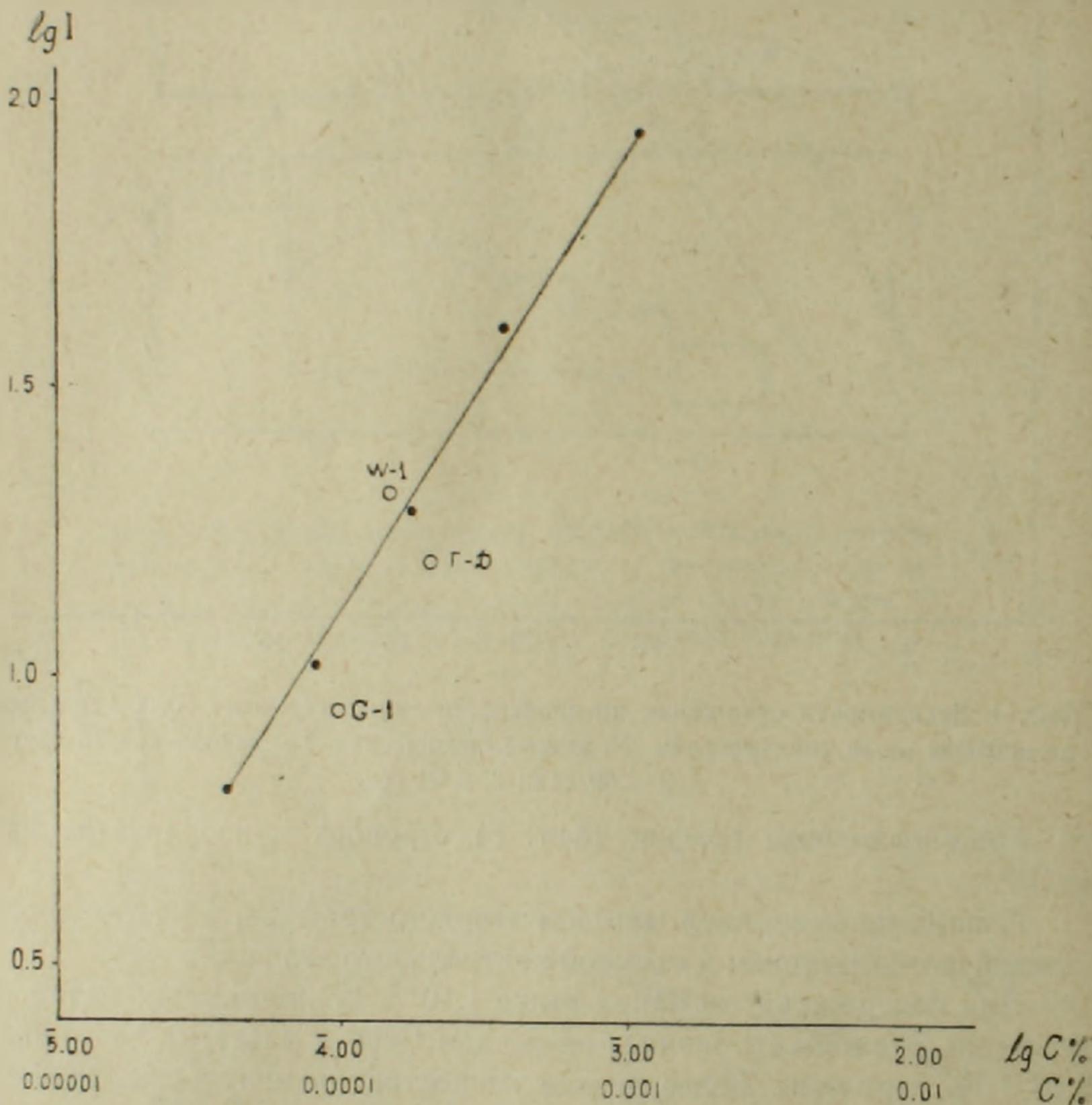
* Падение интенсивности линии после достижения максимума (фиг. 3) наблюдалось также Щипицыным С. А. Предполагаемой причиной этого явления является эффект Эберхарда—повышение концентрации бромидов в эмульсии в зоне энергичного проявления [11].

** Использование рядом авторов фона в качестве внутреннего стандарта для германия при полном сжигании пробы из кратера электрода представляется нам мало обоснованным по причине их негомологичности.

граниту (G — 1), диабазу (W — 1) и стандарту ИГЕМ АН СССР — гранодиориту (фиг. 5).

Сопоставление результатов спектрального и химического (колориметрического с применением фенильфлуорона) определения германия показали хорошую сходимость.

Коэффициент вариации, подсчитанный по анализам, выполнявшимся в течение одного месяца, для магнетита с содержанием германия $8 \cdot 10^{-5}$ /о равен 21 %.



Фиг. 5. Градуировочный график, построенный по линии 5039. I. Å для магнетита; II. породы; W — 1 — диабаз, G — 1 — гранит, Г — Д — гранодиорит.

Данные по содержанию германия в различных типах интрузивных пород и в извлеченных из них акцессорных магнетитах обобщены в табл. I. Как видно из таблицы, содержание германия в магнетитах из основных и ультраосновных пород наиболее низкое; в них оно близко или незначительно выше, чем во вмещающей породе, тогда как в кислых, умеренно-кислых и щелочных породах содержание германия значительно ниже, чем в акцессорном магнетите. Отношение содержания германия в магнетите к содержанию германия в породе при переходе от ультра-

Таблица 1

Среднее содержание германия в некоторых типах интрузивных пород и в извлеченных из них акцессорных магнетитах из различных районов Армянской ССР

Наименование пород	Количество образцов	Содержание германия в породе, в ‰		Количество образцов	Содержание германия в магнетите, в ‰		Отношение содержания германия в магнетите к содержанию германия в породе
		от— до	среднее		от— до	среднее	
Граниты, плагиограниты, гранодиориты и т. п.	17	0,6—1,8	1,0	29	1,8—6,3	3,1	3,10
Сиениты, граносиениты, щелочные сиениты, кварцевые сиениты и т. п.	5	0,4—0,7	0,6	6	1,0—2,6	1,8	3,00
Диориты, кварцевые диориты монцониты и т. п.	16	0,6—1,8	1,0	14	0,8—6,3	2,8	2,80
Габбро, габбро-диориты, габбро-нориты, роговообманковые габбро, оливковые габбро и т. п.	29	0,5—2,1	1,1	7	1,1—1,9	1,4	1,27
Перидотиты (верлиты), пироксениты, серпентиниты и т. п.	10	н/об—1,7	0,7	7	0,2—1,8	0,6	0,86

основных и основных пород к умеренно-кислым постепенно возрастает (табл. 1).

Это происходит за счет неуклонного роста содержания германия в акцессорном магнетите при увеличении кислотности породы. При этом, как показано на примере гранитидов единого дифференцированного ряда Гехинского интрузивного массива (табл. 2), содержание германия в породе, параллельно понижению содержания акцессорного магнетита, постепенно падает.

Таблица 2

Среднее содержание германия в породах и акцессорных магнетитах Гехинского массива

Последовательность внедрения	Наименование породы	Содержание германия в породе, в ‰	Содержание германия в акцессорном магнетите, в ‰	Содержание акцессорного магнетита, (в ‰)	Отношение содержания германия в магнетите к содержанию германия в породе
1	Габбро-нориты, габбро-диориты, монцониты (первая фаза)	1,32	1,73	1,5—2,8	1,31
2	Гранодиориты, адамеллиты, кварцевые диориты (вторая фаза)	1,17	2,52	0,6—1,2	2,15
3	Аплиты	0,7	3,13	0,1—0,3	4,50
4	Жильные граниты	0,7	3,9	0,1—0,2	5,60

Согласно полученным данным, во всех случаях, независимо от со-

става исходной магмы, кристаллизация кислых и умеренно-кислых пород приводит к значительному накоплению германия в акцессорном магнетите (в нем содержание германия примерно в 3 раза выше, чем в породе). При переходе от кислых пород к основным наблюдается возрастающая тенденция рассеивания германия в кристаллических решетках цветных пороодообразующих минералов, что исключает возможность накопления германия в акцессорном магнетите, выпадающем позднее.

Концентрация или рассеяние германия в процессе магматического этапа, во многом определяющие обогащенность акцессорного магнетита, по всей вероятности, находятся в зависимости от состава и хода кристаллизации расплава и, по-видимому, обусловлены предпочтительным накоплением германия в силикатах с изолированными и цепочечными тетраэдрами (оливин, пироксен) по сравнению с силикатами с каркасными тетраэдрами (полевые шпаты, кварц) [12]. Этим, по-видимому, частично обусловлено и отсутствие более или менее значительных концентраций германия в магнетитах железрудных месторождений (табл. 3), связанных с перидотитами, пироксенитами, оливинитами, габбро и другими близкими по составу породами, с одной стороны, и появление повышенных концентраций германия в магнетитах некоторых пневматолито-гидротермальных (скарновых) месторождений, связанных с гранитоидными интрузиями — с другой.

Таблица 3

Сравнительная таблица средних содержаний германия в рудном и акцессорном магнетитах, связанных с различными типами интрузивных пород

Генетический тип месторождения	Формация руд	Породы, с которыми генетически связывается ору-денение	Содержание германия в γ/g	
			в акцессорном магнетите от—до	в магнетите из рудных тел от—до
Гистеромагматический	Титаномагнетитовая, апатит-магнетитовая	Оливиниты, габбро, перидотиты, пироксениты	0,5—1,2	0,8—1,2
Пневматолито-гидро-термальный (скарновый)	Гранат-магнетитовая, гранат-эпидот-магнетитовая и т. п.	Гранодиориты, кварцевые диориты, монзониты	1,8—4,1	0,3—22,0

Обобщенные в табл. 1 результаты анализов включают данные по содержанию германия в акцессорном магнетите из различных серий интрузивных пород как базальтоидной, так и гранитоидной магмы. Согласно этим данным, содержание германия в акцессорном магнетите не зависит от состава исходной магмы и повышается с увеличением кислотности пород. Так, например, в акцессорном магнетите из диоритов, в частности, Банушского интрузива, являющихся продуктами гибридизма гранитной магмы, содержание германия составляет 1,8 γ/g , между тем как в породах главной интрузивной фации, представленных гранодиоритами, оно повышается до 3,8 γ/g . Аналогично, в акцессорных магнетитах из плагиогранитов северо-восточного побережья оз. Севан, являющихся продуктами дифференциации габбровой магмы, таким фиксируются по-

вышенные содержания германия — 3,2 $\gamma/\text{г}$, в то время как в магнетитах меланократовых габброидных пород эндоконтактовой фации тех же плагиогранитов содержание германия падает до 1,9 $\gamma/\text{г}$.

Таким образом, приведенные факты не согласуются с существующим мнением [3] об одинаковом содержании германия в акцессорном магнетите из различных по составу пород, генетически связанных с одной исходной магмой.

Интересно отметить, что содержания германия в магнетитах из гистеромагматических железорудных месторождений оказались равными или несколько заниженными по сравнению с содержаниями его в акцессорных магнетитах из соответствующих интрузивных пород, с которыми генетически связано оруденение. Это факт, установленный на примере изучения гистеромагматических железорудных месторождений, на наш взгляд, может служить дополнительным критерием для уточнения генетической связи оруденения с теми или иными интрузивными комплексами. При этом повышенное содержание германия в магнетите из железорудного месторождения спорного генезиса исключает возможность отнесения его к гистеромагматическому типу, а его низкое содержание является необходимым, но не достаточным условием для отнесения месторождения к этому типу.

Отправными пунктами для таких соображений служили: во-первых, повсеместная обедненность германием гистеромагматических магнетитов и, во-вторых, большие пределы колебания содержаний германия в магнетитах из скарновых месторождений. Последний факт вносит определенные коррективы в существующие представления [3, 6] о германиеносности железорудных месторождений. Согласно нашим данным в интервале между верхним и нижним пределами содержаний германия в магнетитах скарновых месторождений расположены магнетиты всех остальных эндогенных железорудных месторождений в отношении германиеносности.

Как известно, Гаррис [12], а затем и А. А. Максимов [5] полагают, что германий входит в решетку магнетита, замещая трехвалентное железо. Г. С. Момджи и В. М. Григорьев [6], наоборот, считают наиболее вероятным изоморфное замещение германием двухвалентного железа. Основанием для этого служил факт снижения содержания германия в магнетите в процессе его окисления. При этом они считают, что германий выносится растворами в результате перехода двухвалентных катионов железа и германия соответственно в трехвалентный и четырехвалентный катионы. Далее, обобщая этот вывод, указанные исследователи заключают, что «сидерофильность германия в земной коре связана с изоморфизмом ионов Ge^{+2} и Fe^{+2} , а следовательно, может проявляться достаточно четко лишь в восстановительной среде».

Не возражая против заметно выраженной сидерофильности германия в восстановительной среде, трудно согласиться с тем, что геохимическая связь германия с железом выражена лишь связью германия с двухвалентным железом, поскольку в изученных нами месторождениях

установлены повышенные концентрации германия не только в магнетитах, но и в гематитах. Более того, в определенных случаях содержание германия в гематите значительно выше (почти на один порядок), чем в ассоциирующем с ним магнетите (табл. 4). Все это вместе с фактами на-

Таблица 4

Содержание германия* в мономинеральных фракциях
из гранат-магнетит-гематитовых скарнов

№№ проб	Стадия минерализации	Текстура	Содержание германия (в ‰)
Гематит			
79а 59	Гранатовая	Крупночешуйчатый	0,0012
160/60	·	·	0,008
1129 65	·	·	0,01
Магнетит			
79 59	Гранатовая	Массивный	0,0017
160/60	·	·	0,0022
1129 65	Кварц-магнетитовая	Вкрапленный	0,0001
1128 2	Гранатовая	Массивный	0,001
134 61	Кварц-магнетитовая	Вкрапленный	0,0001
222 61	·	·	не обн.

* Данные химического и приближенно-количественного спектрального анализа наличия повышенных концентраций германия в самородном железе из гранитов Германии и Гренландии дает основание считать, что сидерофильность германия обусловлена не только и не столько его связью с двухвалентным железом, сколько целым рядом других причин, среди которых, по-видимому, немаловажной является тип кристаллической структуры окислов германия и минералов железа*. Кроме того, если накопление германия в магнетите так или иначе объясняется изоморфным замещением двухвалентного железа двухвалентным германием, то этого нельзя сказать о гематите, в котором все (или почти все) железо окислено до состояния трехвалентного катиона. Вместе с тем, учитывая кристаллохимические особенности германия и высокий окислительный потенциал среды, трудно допустить наличие Ge^{+2} в момент образования гематита. В таких условиях германий легко окисляется до состояния четырехвалентного катиона, изоморфизм которого с трехвалентным железом, по-видимому, все же допустим.

Гетеровалентный изоморфизм четырехвалентного германия с трехвалентным железом, хорошо объясняя накопление германия в гематите, не исключает возможности вхождения германия в решетку магнетита, в котором часть железа также представлена в виде трехвалентного катиона. Что же касается относительной обогащенности тех или иных окислов железа германием, то здесь, по-видимому, наиболее важным является

* По-видимому, здесь мы имеем дело с «блочным» изоморфизмом, когда в силу идентичности анионной упаковки происходит замещение блоков минерала-хозяина блоками другого минерала, несущего в себе различные катионы (Н. В. Белов, 1966).

порядок выпадения окислов железа в данной парагенетической ассоциации минералов.

Если согласиться с мнением преобладающего большинства исследователей [6, 10 и др.] о том, что накопление германия в магнетите является типичным сорбционным процессом, то вероятно следует придавать большое значение сорбционной емкости того или иного окисла железа, на что справедливо указал Д. В. Щербак [10]. Поскольку сорбционная емкость рассматриваемых окислов железа настолько велика, что независимо от степени его окисления весь германий будет сорбирован выпадающим минералом, то, по видимому, естественно предположить, что минералом-концентратом германия может оказаться соединение двух- или трехвалентного железа, в зависимости от последовательности их выпадения. Именно этим мы склонны объяснить обогащенность Ge магнетитовых руд по сравнению с гематитовыми в осадочно-метаморфогенных месторождениях Центрального Казахстана, где гематитовые руды являются вторичными по отношению к магнетитовым [6]. Что же касается потери некоторой части германия при окислении магнетитовых руд, то это, по всей вероятности, обусловлено физико-химическими условиями окислительных процессов и требует проведения специальных исследований.

В ы в о д ы

1. Во всех типах интрузивных пород содержание германия в акцессорном магнетите почти всегда выше, чем в породе. При этом, независимо от состава исходной магмы, концентрация германия в магнетите тем выше, чем выше кремнекислотность пород.

2. Магнетиты из гистеромагматических железорудных месторождений, по сравнению с акцессорными магнетитами из вмещающих пород, с которыми генетически связано оруденение, характеризуются близкими (обычно более низкими) содержаниями германия. В магнетитах скарно-вых месторождений содержания германия колеблются в больших пределах; в интервале между его верхними и нижними пределами расположены содержания германия магнетитов всех других эндогенных железорудных месторождений.

3. Вхождение германия в структуру магнетитов, по-видимому, обусловлено изоморфизмом между четырехвалентным германием и трехвалентным железом. Степень концентрации германия в магнетите находится в зависимости от последовательности выпадения его в данной парагенетической ассоциации минералов.

Институт геологических наук

А Н Армянской ССР

Поступила 2.III.1966.

Ա. Ի. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Թ. Լ. ՄԵԼԻՓՈՆՅԱՆ, Հ. Պ. ԳՈՒՅՈՒՄՉՅԱՆ,
 Ս. Ա. ՓԱԼԱՆՉՅԱՆ

ՏԱՐՔԵՐ ԾԱԳՄԱՆ ՄԱԳՆԵՏԻՏՆԵՐՈՒՄ ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ
 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հեղինակների կողմից հավաքվել և քանակական սպեկտրալ անալիզի են ենթարկվել տարբեր ծագման մագնետիտների ավելի քան 300 նմուշներ: Ստացված արդյունքները թույլ են տալիս հանգելու հետևյալ եզրակացություններին.

1. Գերմանիումի պարունակությունը տարբեր տիպի և կազմության ինտրուզիվ հրային ապարներում համարյա միշտ ավելի ցածր է, քան նրանցում պարունակվող ալցեսոոր մագնետիտներում: Անկախ սկզբնական մագմայի կազմությունից, գերմանիումի կոնցենտրացիան ալցեսոոր մագնետիտներում այնքան ավելի բարձր է, ինչքան թթու է ապարը:

2. Երկաթի հիստերոմագմատիկ հանքավայրերի մագնետիտներում գերմանիումի պարունակությունը մոտ է կամ աննշան ցածր նրանց ծնող հրային ապարների ալցեսոոր մագնետիտի պարունակությունից: Սկառնային հանքավայրերի մագնետիտներում գերմանիումի կոնցենտրացիան տատանվում է մեծ սահմաններում: Բոլոր մյուս էնդոգեն ծագման երկաթի հանքավայրերի մագնետիտները գերմանիումի պարունակության տեսակետից գրավում են միջանկյալ դիրք:

3. Գերմանիումի կուտակումը մագնետիտներում, ըստ երևույթին, պայմանավորված է քառարժեք գերմանիումի և եռարժեք երկաթի իզոմորֆիզմով: Գերմանիումի կոնցենտրացիայի աստիճանը մագնետիտներում կախված է վերջիններիս և նրանց հետ համակցող միներալների անջատման հաջորդականությունից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арнаутов Н. В. Спектрографическое определение германия в минеральном сырье. Новосибирск, 1959.
2. Алексеева В. М., Русанов А. К. и Ильясова Н. В. Количественное спектрографическое определение германия в железных рудах. ВИМС, временная инструкция, № 22, 1959.
3. Вахрушев В. В., Арнаутов Н. В. Особенности распределения германия в магнетите различного происхождения. Геохимия, № 2, 1964.
4. Кока П. А., Чиркина З. А. Количественное спектральное определение германия в железных рудах. Докл. межвузовской научной конференции по спектроскопии и спектральному анализу. Томск, 1960.
5. Максимов А. А. Германий в железо-марганцевых месторождениях Центрального Казахстана. Известия высших уч. заведений, Геология и разведка, № 1, 1958.
6. Момджи Г. С. и Григорьев В. М. Германий в железных рудах. Сборник «Геология месторождений редких элементов», вып. 5, 1959.
7. Отраслевая техническая инструкция «Количественное спектрографическое определение галлия, германия, индия и таллия в рудах, продуктах их обогащения, промпродуктах и отходах цинковой, свинцовой, оловянной и медной промышленности». РЭТИ, № 158—58. Гиредмет.
8. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. М.—Л., 1948.

9. Хитров В. Г., Русанов А. К. Экспрессное спектрографическое определение германия в железных рудах методом вдувания порошков в дуговой разряд. Временная инструкция, № 23, ВИМС, 1960.
10. Щербак Д. В. О механизме накопления германия в железных рудах и углях. Минеральное сырье, вып. 6, М., 1962.
11. Щипицын С. А. Об учете фона при измерении интенсивностей спектральных линий фотографическим способом. Изв. АН СССР, сер. физ., т. XIX, № 1, 1955.
12. Harris P. G. The distribution of germanium among coexisting phases of partly glassy rocks. *Geoch. et cosmoch. Acta*, v. 5, № 4, 1954.