

УДК 549.731.11

МИНЕРАЛОГИЯ

Г. П. КУДРЯВЦЕВА, В. А. ЖИЛЯЕВА

О САМООБРАЩЕНИИ ТЕРМОСТАТОЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В ПРИРОДНЫХ ФЕРРИШПИНЕЛИДАХ ИЗОМОРФНОГО РЯДА



(Представлено академиком В. И. Смирновым 27 IV 1972)

В настоящее время в связи с проблемой отрицательных аномалий, образование которых может быть обусловлено как инверсией геомагнитного поля Земли, так и самообращением термоостаточной намагниченности, теоретически и экспериментально изучаются все случаи самообращения и его возможные механизмы.

При изучении природы самообращения термоостаточной намагниченности I_{rt} в титаномagnetитах из ультраосновных пород интрузий Кугда и Лесная Сопка (¹, ²) было показано, что самообращение I_{rt} обусловлено обменным взаимодействием между ферримангнетиками изоморфного ряда магнетит FeFe_2O_4 — магнезиальный аналог ульвешпинели $\text{Mg}_2 \cdot \text{TiO}_4$, возникающими при частичной регомогенизации телец распада твердого раствора. Нами также обнаружено частичное самообращение I_{rt} в магнезиальных титаномagnetитах из оливин-пироксеновых пород Ковдорского массива (Кольский полуостров) в том же температурном интервале (325–350°).

Сходство поведения I_{rt} в титаномagnetитах Ковдорского массива с изученными ранее ферримангнетиками свидетельствует в пользу механизма самообращения термоостаточной намагниченности, высказанного ранее (¹, ²).

Однако данный механизм самообращения I_{rt} , по-видимому, является возможным не только для ранее описанного изоморфного ряда, но и для других изоморфных рядов и серий, и особенно тех, в которых наблюдаются разрывы смесимости.

Нами были изучены образцы ферришпинелидов из метасоматических мелилитовых пород Ковдорского массива, относящихся к изоморфному ряду магнетит FeFe_2O_4 — шпинель MgAl_2O_4 , вещество которых при термобработках претерпевало существенные изменения как по составу, так и по структуре. В этих сложных минеральных агрегатах предполагалось самообращение I_{rt} , которое было подтверждено экспериментами по термо намагничиванию и терморазмагничиванию.

На термомагнитной кривой нагревания (рис. 1), измеренной на установке, описанной в (³), отчетливо выявляются две ферримангнитные фазы с точками Кюри $\theta_1 = 562 \pm 2^\circ$ и $\theta_2 = 537 \pm 2^\circ$. Однако микроскопические наблюдения в аншлифах и микрорентгеноспектральный анализ на JXA-5 свидетельствуют об однородности исследуемого образца. Следовательно, исходя из термомагнитных данных, в образце можно было ожидать неоднородностей, размеры которых лежали бы за порогом разреше-

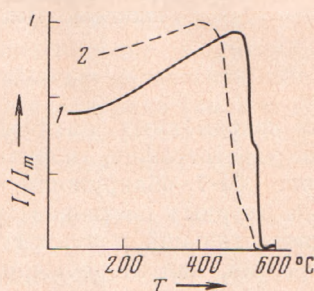


Рис. 1. Зависимость намагниченности (в относительных единицах) от температуры для образца из мелилитовых пород Ковдорского массива. 1 — первое нагревание, 2 — четвертое охлаждение

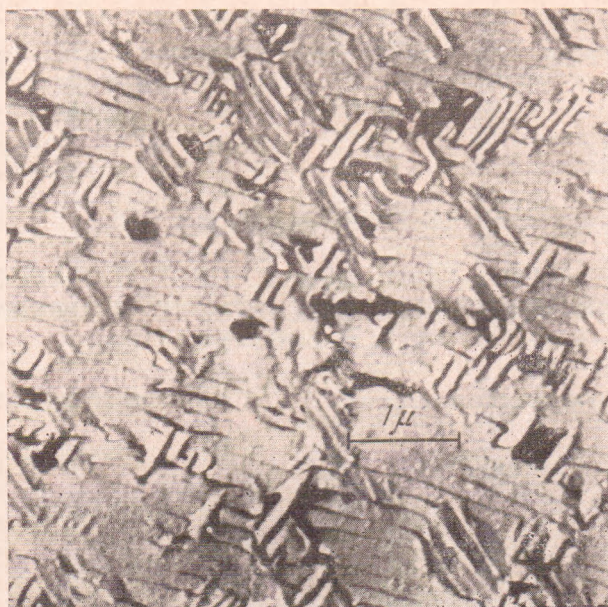


Рис. 2. Электронная микрофотография структур распада феррипшинелида изоморфного ряда магнетит — пшинель. Целлюлозно-угольная реплика. Травление HCl 10 сек. 14 100×

ния современных оптических микроскопов и локальности микрозонда. Микрофотографии, полученные Н. Е. Сергеевой на электронном микроскопе ЭМ-7, обнаружили тонкие ($\sim 0,1 \mu$) пластинчатые структуры распада твердых растворов (рис. 2). Измерения магнитной вязкости, весьма чувствительной к структуре зерен (*), не обнаружили повышенных ее значений, как это обычно наблюдается при наличии подобных структур

Т а б л и ц а 1

Химический состав обр. 231 из меллититовых пород Ковдорского массива

Окисел	Общее содержание		Содержание по миналам, молек. кол. $\times 10^3$		
	вес. %	молек. кол. $\times 10^4$	(Mg, Fe) (Al, Fe) $_2$ O $_4$	(Fe, Mn, Mg) Fe $_2$ O $_4$	CaTiO $_3$
MnO	0,32	45		45	
Cr $_2$ O $_3$	Не опр.				
SiO $_2$	» »				
FeO	21,32	2954	730	2238	
Fe $_2$ O $_3$	68,22	4272	1637	2635	
MgO	5,91	1466	1114	352	
Al $_2$ O $_3$	2,11	207	207		
TiO $_2$	1,02	128			128
CaO	0,51	127			127
V $_2$ O $_5$	Не опр.				
ZnO	» »				
Σ	99,41	9199	3688 (40,53%)	5225 (56,80%)	255 (2,77%)

П р и м е ч а н и е. Содержания Cr $_2$ O $_3$, SiO $_2$ и V $_2$ O $_5$, по данным микрорентгеноспектрального анализа, не превышают 0,1%.



Рис. 3. Кайма перовскита у ферримангнитного минерала. а — изображение в поглощенных электронах, б — изображение в рентгеновских лучах TiK_{α} . 600 $\times$

распада твердых растворов. Эти данные позволили предположить, что обе фазы — и матрица, и тельца распада — магнитны. Наличие двух фаз со структурой шпинели также фиксируется рентгено-дифракционным анализом, выполненным на дифрактометре УРС-50-ИМ: $a_{01} = 8,371 \pm 0,002$, $a_{02} = 8,353 \pm 0,008$ Å. С учетом приведенных выше данных был пересчитан химический анализ образца (табл. 1). Содержание кальция и титана в исследуемом образце, по-видимому, связано с примесью перовскита, образующего каймы на вкрапленниках ферримангнитного минерала (см. рис. 3). Данные микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют об отсутствии макроколичеств титана в ферримангнетике (содержание титана не превышает 0,1%).

Кривые нагревания и охлаждения исследованного образца резко не совпадают («температурный гистерезис») (см. рис. 1): вещество в процессе нагревания претерпевает необратимые изменения. На дифрактограмме термообработанного образца (нагрев в воздухе до $T = 660^{\circ}$ и выдержка при этой температуре в течение $1/2$ часа) проявляются рефлексы только одной шпинельной фазы с параметром элементарной ячейки $a_0 = 8,361 \pm 0,011$ Å. Значительный разброс в параметре a_0 свидетельствует о неоднородности ее состава.

Из этих данных следует, что при нагревании ферримангнитного вещества идет процесс регомогенизации структур распада твердого раствора в системе магнетит — шпинель по механизму низкотемпературной, структурно-чувствительной диффузии, при которой магнетит резорбируется шпинелью при очень малой скорости растворения последней⁽⁵⁾. В результате встречной диффузии ионов железа, с одной стороны, и магния и алюминия — с другой, возникает непрерывная серия составов, представляющих собой неравновесный твердый раствор с общим кислородным каркасом, где в направлении потока диффузии отмечается постепенный переход от магнетита к магнезиально-алюминистой шпинели, т. е. существует определенный градиент состава. В этой серии составов в направлении потока диффузии непрерывно возрастает содержание ионов магния и алюминия и падает содержание ионов железа: точка Кюри магнетита при этом практически не изменяется при повторных термообработках, а величина магнитной восприимчивости убывает (односторонняя диффузия). Магнитный момент октаэдрической В-подрешетки сначала уменьшается, так как магний и алюминий, предпочитающие октаэдрическую координацию^(6, 7), собственного магнитного момента не имеют. При он-

ределенном составе наблюдается компенсация магнитных моментов октаэдрической и тетраэдрической подрешеток. Это можно показать приняв какое-либо из известных катионных распределений в изоморфном ряду магнетит FeFe_2O_4 — шпинель MgAl_2O_4 :

Катионное распределение	Магнитный момент*
1. $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$	$\Sigma B - \Sigma A = +4,0\mu_B$
2. $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}_{0,9}^{2+}\text{Mg}_{0,1}\text{Fe}_{0,8}^{3+}\text{Al}_{0,2}] \text{O}_4$	$\Sigma B - \Sigma A = +2,6\mu_B$
3. $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}_{0,8}^{2+}\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{Al}_{0,4}] \text{O}_4$	$\Sigma B - \Sigma A = +1,2\mu_B$
4. $\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}_{0,7}^{2+}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}^{3+}\text{Al}_{0,6}] \text{O}_4$	$\Sigma B - \Sigma A = -0,2\mu_B$

В процессе термопамагничивания первым I_{rt} приобретает магнетит, имеющий большую точку Кюри. По мере охлаждения «эстафета» магнитных превращений проходит всю последовательность составов, промежуточных между магнетитом и шпинелью, каждый из которых характеризуется вполне определенной точкой Кюри. В момент, когда тетраэдрическая А-подрешетка будет преобладать над октаэдрической В-подрешеткой, наступает самообращение намагниченности.

Эксперименты по термопамагничиванию и терморазмагничиванию, выполненные В. А. Жилиевой по методике (¹, ²), показывают, что явление самообращения I_{rt} в этих образцах обратимо и наблюдается в температурном интервале 475—480°, тогда как в ранее исследованных титаномагнетитах оно фиксировалось при 325—350° (¹, ²). Магнитные измерения, которые будут обсуждены в специальной работе, подтверждают обменный механизм самообращения термоостаточной памагниченности в ферримagnetитах из мелилитовых пород Ковдорского массива.

Резкий магнитный гистерезис, по-видимому, является первым признаком возможного самообращения I_{rt} в природных ферримagnetитах, обусловленного наличием термонамагниченностей обратного знака в прямом магнитном поле. Таким образом, на основе изложенных данных и с учетом данных по самообращению I_{rt} в магнезиальных титаномагнетитах Кугды и Лесной Сопки можно прогнозировать самообращение термоостаточной намагниченности и в других изоморфных рядах и сериях твердых растворов с разрывами смесимости.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Жилиева, Л. В. Колесников, Г. Н. Петрова и др., Физика Земли, № 10 (1970). ² В. А. Жилиева, Л. В. Колесников и др., Физика Земли, № 6 (1971). ³ Г. П. Барсанов, Л. В. Колесников, Н. Е. Сергеева, Сборн. Проблемы геохимии, «Наука», 1965. ⁴ В. А. Жилиева, Л. В. Колесников, Физика Земли, № 11 (1966). ⁵ F. K. Lotering, J. Inorg. and Nucl. Chem., 9, № 2 (1959). ⁶ Л. В. Колесников, Вест. Московск. ун-в., сер. геол., № 6 (1970). ⁷ Е. В. Гортер, УФН, 57, в. 2—3 (1955).

* ΣA — сумма магнитных моментов ионов, находящихся в тетраэдрической А-подрешетке; ΣB — сумма магнитных моментов ионов, находящихся в октаэдрической В-подрешетке.