

М. А. ГРАБОВСКИЙ, О. Н. ЖЕРДЕНКО, О. М. ФРОЛОВА

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВТОРИЧНЫХ МАГНЕТИТОВ — МУШКЕТОВИТОВ

Вторичный магнетит — мушкетовит, представляющий собой псевдоморфозу магнетита по гематиту, возникает в рудных залежах при изменении концентрации кислорода [1, 2] или при воздействии восстановительных процессов [1, 4]. Такое преобразование минерала должно привести к изменению его магнитных свойств.

Агрегаты мушкетовита образуются путем восстановления Fe_2O_3 до Fe_3O_4 с сохранением формы гематита (таблитчатые, пластинчатые, сноповидные) преимущественно в связи с началом сульфидных этапов минерализации и сопровождается последовательно магнетитом, касситеритом, пиритом и другими сульфидами. Иногда мушкетовит образуется также в гипергенных восстановительных условиях в парагенезисе с лимонитом, купритом, самородной медью и др. [3].

В лабораторных условиях мушкетовит можно получить несколькими способами. При сильном нагревании гематита на воздухе он теряет один атом кислорода от трех молекул гематита, что уменьшает его вес только на 3,33% $3Fe_2O_3 - O = 2Fe_3O_4$. Для ускорения указанной реакции необходимо нагревать гематит в восстановительной атмосфере до $500^\circ C$. В вакууме эта реакция произойдет при менее высокой температуре. Если предварительно перемешать руду с материалом, имеющим сильное сродство к кислороду (например, водород и углерод), то превращение гематита в магнетит произойдет при еще более низкой температуре [5]. При нагревании магнетита на воздухе он поглощает кислород, переходя в гематит (процесс мартитизации).

Таким образом, процессы мушкетовитизации и мартитизации есть встречные процессы, которые протекают по реакции $8Fe_3O_4 + 4O \rightleftharpoons 12Fe_2O_3$, если рассматривать окисление магнетита как внедрение кислородных ионов в его решетку. Если же окисление магнетита происходит за счет выноса из решетки магнетита части ионов Fe^{2+} и окисления оставшихся ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} , тогда процессы идут по реакции

$8Fe_3O_4 \rightleftharpoons Fe_{21\frac{1}{3}}O_{32} + 2\frac{1}{3}Fe$ При этом образуется сначала неустойчивый маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$), переходящий затем в стабильный гематит ($\alpha-Fe_2O_3$) [6].

В природных условиях на сульфидных этапах минерализации происходит перестройка гематитовой решетки в магнетитовую за счет растворов, приносящих ионы Fe^{2+} . Процесс мушкетовитизации сопровождается увеличением объема [7] и, следовательно, созданием объемных упругих напряжений, как и в случае мартитизации.

Нами изучались мушкетовиты из железорудных месторождений: Гранатовое, Ирбинское, Одинокое (Восточные Саяны); Чатах (Грузия) и др. на различных стадиях псевдоморфного замещения гематита магнетитом. Стадия I — начальная стадия процесса — в немагнитной матрице, представленной гематитом, появляются мелкие зерна магнетита (обр. 1, 2). Стадия IIa — магнетит заместил гематит примерно на 50% (обр. 3), стадия IIб — процесс мушкетовитизации прошел на 80—90% зерна мушкетовита крупные, но в них выделяются петельчатые выделения маггемита (обр. 4). Стадия III — почти стопроцентное замещение, процесс мушкетовитизации прошел до конца. Чистые однородные зерна мушкетовита имеют вид пластин, табличек вытянутой формы, соответствующей ромбической сингонии гематита (обр. 5, 6).

Делались замеры величины остаточной естественной намагниченности и ее стабильности к воздействию переменных магнитных полей, намагниченности в постоянном магнитном поле до 9000 эрст и разрушающего поля насыщения H'_{cs} вязкой намагниченности.

Величина естественной остаточной намагниченности I_{n0} , обусловленная различным содержанием магнетита, колеблется ($0,5-10 \cdot 10^{-2}$ ед. CGSM). Стабильность I_{n0} (\tilde{H}) находится в обратной зависимости от степени развития процесса мушкетовитизации. Образцы, характеризующие начало процесса мушкетовитизации, как правило, обладают высокой стабильностью к воздействию переменных магнитных полей. При развитии процесса мушкетовитизации стабильность снижается. Магнитные характеристики при намагничивании в постоянном магнитном поле (H_{cs} — поле насыщения, H'_{cs} — разрушающее поле насыщения) и при размагничивании в переменном поле приведены в таблице.

Величина поля насыщения находится в обратной зависимости от стадии процесса мушкетовитизации. В случае начальной стадии процесса при намагничивании образцов даже до 9000 эрст насыщение не наблюдается. Если процесс развит $\sim 50\%$, то насыщение было отмечено в поле ~ 3000 эрст. Когда процесс мушкетовитизации развит

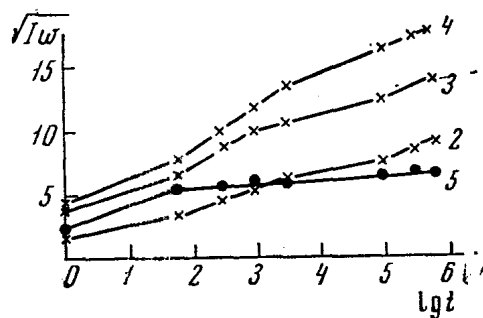
интенсивно, то насыщение наступало в более низких полях (1700, 1200, 600 эрст), что касается параметра H'_{cs} , то он также понижался.

Вязкая намагниченность (I_{rv}) вторичных магнетитов создавалась в постоянном магнитном поле 5 эрст в течение различных промежутков времени от 1 секунды до $6 \cdot 10^5$ сек. За исходное состояние образца принималось нулевое состояние, которое достигалось путем размагничивания переменным магнитным полем с максимальной напряженностью в 700 эрст, плавно убывающим до нуля в условиях компенсации окружающего магнитного поля. Вязкая намагниченность получалась способом последовательного воздействия на образец постоянного магнитного поля в течение увеличиваю-

№ образца	Магнетит	$H'_{cs}, \text{ эрст}$	$H_{es}, \text{ эрст}$	$\left(\frac{I_n}{I_{n0}}\right)_{\tilde{H}=200 \text{ эрст}}$	$\left(\frac{I_n}{I_{n0}}\right)_{\tilde{H}=700 \text{ эрст}}$
1	I	465	> 9000	0,65	0,55
2		670		0,32	0,08
3	II а	585	2900	0,15	0,07
4		290	1750	0,07	0,01
5	III	190	1700	0,06	0
6		155	1100	0,01	0

щихся промежутков времени: 1 сек, 1 мин, 5 мин, 15 мин, 1 час, 1 суток, 3 суток, 7 суток разделенных интервалом в 2—3 мин, необходимым для измерения. При этом предполагается аддитивность вязкой намагниченности во времени [8]. Характер зависимости $\sqrt{I\omega} = f(\lg t)$ представлен на рисунке, где по оси абсцисс отложен логарифм времени t в секундах; 2—5 — номера образцов, характеристики которых приведены в таблице.

Кривые 2—4, соответствующие образцам I и II стадий процесса мушкетовитизации, характеризуются непостоянной



скоростью нарастания $I\omega$, увеличением скорости нарастания вязкой намагниченности в интервале (10^5 — 10^6 сек). Для интенсивного процесса мушкетовитизации (кривая 5) характерна постоянная скорость нарастания вязкой намагниченности. Вязкая намагниченность является структурно-чувствительным параметром, поэтому характер ее изменения (форма кривой $\sqrt{I_{rv}} = f(\lg t)$) может дать представление о степени изменения ферромагнитного минерала и о различном структурном строении отдельных групп зерен, слагающих образец. Возможно, в дальнейшем параметр магнитной вязкости будет использоваться как диагностический признак различных стадий природных

окислительных и восстановительных процессов, приводящих к структурной неоднородности зерен.

Итак, процесс мушкетовитизации в своей начальной стадии характеризуется большой стабильностью $I_{n0}(\tilde{H})$, отсутствием насыщения в полях даже 9000 эрст, изменением параметра разрушающего поля насыщения от 465 до 670 эрст, непостоянной скоростью нарастания вязкой намагниченности, т. е. сложной формой кривой $\sqrt{I_{rv}} = f(\lg t)$.

При развитии процесса мушкетовитизации, когда происходит значительное увеличение процентного содержания магнетита и размеров его включений, стабильность $I_{n0}(\tilde{H})$ понижается, насыщение наступает при меньших полях, изменяется характер нарастания вязкой намагниченности. Дальнейшее усиление процесса приводит к снижению всех рассмотренных магнитных параметров. Для магнитной вязкости помимо уменьшения скорости нарастания характерно резкое изменение формы кривой $\sqrt{I_{rv}} = f(\lg t)$, что свидетельствует о полной структурной однородности зерен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962.
2. Коржинский Д. С. Петрология Турьинских скарновых месторождений меди. Госгеолиздат, 1948.

3. Вольтский И. С. Описание минералов, т. III. Госгеолитиздат, 1949.
4. Бетехтин А. П. «Изв. АН СССР», сер. геология, № 3, 1949.
5. Эдуард В. Девис. Магнитное обогащение железных руд. М. — Л., 1932. Гос. научно-техническое горное изд-во.
6. Hägg G. The Spinels and the Cubic Sodiumtungsten Bronzes as New Examples of Structures with vacant Lattice Points. «Nature», 135, 1935.
7. Поваренных А. С. ДАН СССР, новая серия, 81, № 6, 1951.
8. Neel L. Some Theoretical Aspects of Rock Magnetism. Advances in Physics, 4, 14, 1955.

Поступила в редакцию
19.2 1969 г.

Кафедра
физики Земли

УДК 548.536

В. В. ГАЛЬЦЕВ, В. К. СЕМЕНЧЕНКО

О ПРИВЕДЕНИИ К ДИАГОНАЛЬНОМУ ВИДУ ДЕТЕРМИНАНТА УСТОЙЧИВОСТИ АНИЗОТРОПНЫХ ФАЗ

В теории термодинамической устойчивости [1—4], главным приложением которой являются анализ и классификация фазовых переходов, основную роль играет детерминант устойчивости D_y , состоящий из вторых частных производных внутренней энергии системы U по обобщенным термодинамическим координатам x_i . Фазовые переходы связаны с поведением D_y [5—9], характеризующим устойчивость термодинамического равновесия системы относительно всех внешних воздействий на нее. Поэтому точный подсчет D_y играет определяющую роль при анализе типа фазового перехода. Для простых систем вычисление D_y не представляет особых трудностей, но его подсчет для анизотропных сред весьма сложен. В случае простой (однокомпонентной) анизотропной системы постоянной массы, находящейся под воздействием температуры, механических напряжений σ_{ij} и электрического поля \vec{E} , для дифференциала ее внутренней энергии единицы объема U имеем

$$dU = T dS + \hat{\sigma} d\hat{\epsilon} + \vec{E} d\vec{D}/4\pi = T dS + \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} + E_i d\mathcal{D}_i, \quad (1)$$

где S — энтропия единицы объема системы; $\hat{\epsilon}$ — тензор механических деформаций; $\vec{D}/4\pi = \vec{D}$ — вектор электрической индукции; $i, j=1, 2, 3$. Поэтому

$$D_y = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\hat{\epsilon}, \vec{D}} & \left(\frac{\partial T}{\partial \epsilon_{ij}}\right)_{S, \vec{D}} & \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{D}_i}\right)_{S, \hat{\epsilon}} \\ \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial S}\right)_{\hat{\epsilon}, \vec{D}} & \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}}\right)_{S, \vec{D}} & \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \mathcal{D}_k}\right)_{S, \hat{\epsilon}} \\ \left(\frac{\partial E_i}{\partial S}\right)_{\hat{\epsilon}, \vec{D}} & \left(\frac{\partial E_i}{\partial \epsilon_{jk}}\right)_{S, \vec{D}} & \left(\frac{\partial E_i}{\partial \mathcal{D}_j}\right)_{S, \hat{\epsilon}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} T & \vec{\delta}_{ij}^{\vec{D}} & q_i^{\hat{\epsilon}} \\ C_{\hat{\epsilon}, \vec{D}}^{\vec{D}} & c_{ijkl}^{S, \vec{D}} & h_{ijk}^S \\ q_i^{\hat{\epsilon}} & h_{ijk}^S & 4\pi\beta_{ij}^{S, \hat{\epsilon}} \end{vmatrix}, \quad (2)$$

Здесь $C_{\hat{\epsilon}, \vec{D}}^{\vec{D}}$ — теплоемкость механически и электрически зажато кристалла; $c_{ijkl}^{S, \vec{D}}$ — адиабатические коэффициенты упругости электрически зажато кристалла; $\beta_{ij}^{S, \hat{\epsilon}}$ — компоненты тензора адиабатической диэлектрической «непроницаемости» механически зажато кристалла; $\vec{\delta}_{ij}^{\vec{D}}$ — обратные значения коэффициентов теплового расширения при $\vec{D} = \text{const}$; h_{ijk}^S — адиабатические пьезоэлектрические коэффициенты; $q_i^{\hat{\epsilon}}$ — обратные значения пирозлектрических коэффициентов механически зажато кристалла. D_y является, детерминантом 10-го порядка, и вычисление его действительно сложно, так как требует большого количества экспериментальных данных. Однако D_y , представляющий собой якобиан, может быть приведен к диагональному виду [10]. В случае n переменных число преобразований $D_y^{(n)}$ к диагональному виду равно $n!$ В нашем случае существует, сл., $10!$ преобразований $D_y^{(10)}$. Но, разбив 10 пар переменных на три группы ($S, \epsilon_{ij}, \mathcal{D}_i$) или (T, σ_{ij}, E_i), мы получим лишь $3! = 6$ преобразова-