

Г. Н. РОНАМИ, О. М. ФРОЛОВА

СВЯЗЬ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ С СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В МУШКЕТОВИТАХ

Приводятся результаты определения содержания различных ионов металлов (Fe, Ti, Mn, Al, Si, Cr) в отдельных зернах мушкетовитов, магнетитов, гематитов методом локального рентгеноспектрального анализа. Полученные результаты сопоставлены с основными интегральными магнитными параметрами минералов: стабильность естественной остаточной намагниченности, вязкая намагниченность, параметры насыщения, термомагнитные кривые.

Превращение гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в магнетит (Fe_3O_4) можно рассматривать как процесс образования зародышей зерен магнетита сферической или изометричной формы около дислокаций или других нарушений в зерне гематита. Размеры включений изменяются от суперпарамагнитного и однодоменного до заполнения всего объема зерна гематита в зависимости от стадии восстановительного процесса. Магнетит, полученный в результате замещения гематита, получил название мушкетовит.

О химическом составе мушкетовитов почти не имеется сведений, хотя состав магнетита различного генезиса довольно детально изучен. При этом картина часто усложняется вхождением в кристаллическую решетку целого ряда элементов-примесей, например Mg, Mn, Ni, Co, Zn, замещающих Fe^{2+} и Ti, V, Cr, Al, изоморфных с Fe^{3+} . Однако изоморфизм $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ затруднен, так как имеется значительная разница в размере этих ионов. Редко встречается изоморфизм Ni^{2+} и Co^{2+} с ионами Fe^{2+} .

Для магнетитов различных месторождений характерно отклонение от стехиометрии в соотношении между Fe^{2+} и Fe^{3+} . Это отклонение выражается обычно в дефиците Fe^{2+} из-за частичного превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} , а также из-за замещения ионов железа ионами других металлов. Количество закисного железа может меняться от 24% до нуля с одновременным уменьшением количества общего железа от 72 до 70%. При этом образуется ряд минералов магнетит—маггемит с сохранением типа кристаллической структуры магнетита и его магнитных свойств [1]. Магнетиты с заметным дефицитом закисного железа встречаются в окисленных зонах месторождений [2].

Так как ни химический анализ, ни рентгеноструктурный метод [2], применяемые обычно для определения состава пород и минералов, не

могут дать сведений о распределении элементов-примесей в отдельных зернах минералов, для точного определения количества ионов металлов (железа и элементов-примесей) в отдельных зернах магнетита был применен метод локального рентгеноспектрального анализа.

Локальный рентгеноспектральный анализ обладает высокой локальностью, эксперсностью, сохранностью образца от разрушения, что выгодно выделяет его среди других методов рентгеновской спектроскопии. Однако при исследовании электронным зондом необходимо соблюдение некоторых особых условий.

При подготовке объекта необходимо получение качественного шлифа исследуемого соединения, так как зондовый анализ основан на фокусировке электронного пучка на анализируемой поверхности.

Поскольку при определении содержания элементов, входящих в состав геологических объектов, в качестве эталонов использовались чистые элементы, то в процессе съемки возникала необходимость переходить с эталона на образец. При этом переходе требуется очень тщательная фокусировка эталонов и образцов под зондом, так как неточность фокусировки может вызвать существенную (2—3% вес.) погрешность в определении состава образца.

Экспериментально было установлено, что обеспечить необходимую точность фокусировки легче, если расстояние между сопоставляемыми объектами сведено к минимуму и эталон и образец находятся в одной плоскости.

Положение линии рентгеновского спектра (длина волны) зависит от характера химических связей атома с соседними, и при анализе этот фактор может оказать существенное влияние на результаты.

При наших исследованиях в качестве эталонов были выбраны хорошо изученные искусственные мономинералы магнетита и гематита со стехиометрическими составами, что позволило проводить исследования различных образцов с точностью до 0,1% вес.

Проведенная методическая работа показала, что при соблюдении указанных условий локальный рентгеноспектральный анализ может помочь в решении таких трудных вопросов, как наличие окисления в отдельных зернах магнетита разного генезиса.

Изучение магнетитов разного генезиса было проведено на микроанализаторе высокого класса MS-46 с диаметром электронного зонда ~ 1 мк, что позволяло изучать состав достаточно мелких включений. Этим методом определялось процентное содержание железа и элементов-примесей в зернах мушкетовитов на различных стадиях замещения гематита магнетитом, неизмененных магнетитов и гематитов (монокристаллы), а также магнетитов, подвергнувшихся окислению (процесс мартитизации).

В начальной стадии процесса мушкетовитизации (рис. 1) появляется незначительное количество включений вторичного магнетита (1), часто неправильной формы, расположенных в центральной части таб-

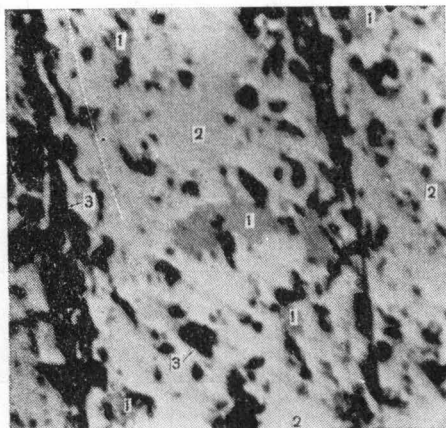


Рис. 1

Таблица 1

№ образца	Структурное строение зерен	Содержание ионов металлов, %												Месторождение, генетический тип
		В зернах магнетита						В зернах гематита						
		Fe	Ti	Mn	Al	Cr	Σ метал. ионов	Fe	Ti	Mn	Al	Cr	Σ метал. ионов	
III-1 III-2 Г-1	монокристалл монокристалл монокристалл	72,3 71,4	— следы	— —	— —	— 0,1	72,3 71,5	— — 68,0	— — 0,2	— — —	— — 0,4 0,6	— — 1,3	— — 70	Шабровское, к.-м. ¹
3 2/2г	мушкетовит мушкетовит	71,0 71,7	— —	0,3 0,1	0,7 —	— —	72,0 71,8	— 69,5	— —	— следы	— —	— —	— 69,5	Гранатовое, к.-м.
29	мушкетовитизация	71,5	—	0,2	—	—	71,7	68,9	—	0,1	—	—	69,0	Чатах, гидротермальный
47	мушкетовитизация	70,0	следы	0,20	0,3	—	70,5	67,1	следы	0,20	0,2	—	67,5	Одинокое, к.-м.
7	мушкетовитизация	71,0	—	—	0,1	—	71,1	69,5	—	—	0,20	—	69,7	Ирбинское, к.-м.
59	поликристаллическое	70	0,1	0,30	0,50	—	70,9	—	—	—	—	—	—	Одинокое, к.-м.
263	процесс мартитизации	71	—	1,0	до 0,1	—	72,0	68,5	—	0,8	—	—	69,3	г. Высокая, к.-м.

¹ к.-м. — контактово-метасоматический.

литчатых кристаллов гематита (2). Размеры этих включений обычно составляют $\sim 2-10$ мк, реже до $20-50$ мк. Размер включений магнетита зависит от величины кристаллов гематита. Так в более тонких кристаллах гематита наблюдаются более мелкие включения магнетита. Размер гематитовых табличек в поперечнике для образца с месторождения Чатах составляет $10-60$ мк. Черные включения (3) представляют собой полости между кристаллами гематита (2) и недополированные участки гематита.

Результаты определения содержания железа и элементов-примесей для зерен магнетита и гематита представлены в таблице 1. Полученные данные являются усредненными значениями для пяти измерений в каждой из нескольких точек (3-5) каждого зерна магнитного минерала.

Для вторичного магнетита, образующегося в результате замещения гематита (процесс мушкетовитизации), среднее содержание ионов железа составляет $71 \pm 0,6\%$ вес. Монокристаллы магнетита (образцы Ш-1, Ш-2) октаэдрической формы из Шабровского месторождения по составу ионов металлов являются довольно чистыми; содержание железа в них достигает $72,3\%$, в некоторых монокристаллах при содержании железа $71,3\%$ обнаружены примеси титана и хрома в количестве десятых долей процента. Эти результаты хорошо согласуются с имеющимися в литературе данными о составе октаэдрических монокристаллов магнетита из других месторождений.

Для монокристалла гематита (Г-1) Шабровского месторождения установлено наличие примесей хрома, алюминия, титана общим количеством 2% , чем, вероятно, и объясняются его специфические магнитные свойства (см. таблицу 2), так как по своей структуре он довольно однороден и включений магнетита в нем не обнаружено.

Таким образом, результаты исследований методом локального рентгеноспектрального анализа показали, что для некоторых крупнозернистых магнетитов, а также для магнетита, являющегося продуктом замещения гематита, имеется дефицит железа. Поскольку примеси других металлов в большинстве случаев составляют сотые и десятые доли процента, было сделано предположение, что этот дефицит железа обусловлен присутствием группы минералов магнетита—маггемита, возможно на различных стадиях маггемитизации.

Как отмечают некоторые исследователи [1, 3], в полированных шлифах стадии окисления F_3O_4 до $\gamma-Fe_2O_3$ могут быть в виде структур от едва заметных каемок по периферии зерен и вдоль трещин до почти полных псевдоморфоз. Переход от Fe_3O_4 к $\gamma-Fe_2O_3$ —постоянный, без резких границ в изменении цвета. По-видимому, переходные зоны представляют серию твердых растворов маггемит-магнетитового состава.

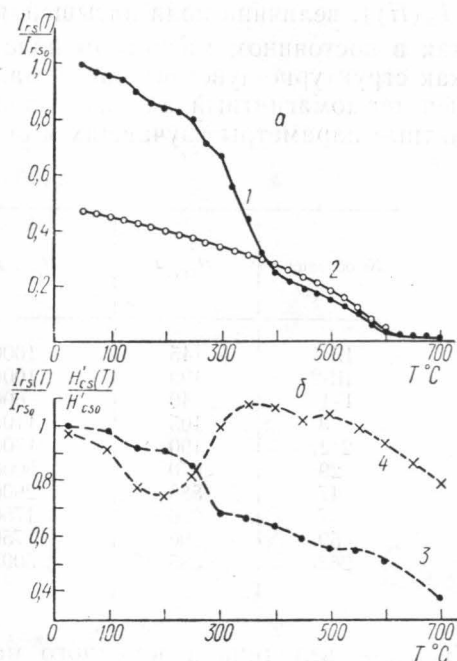


Рис. 2

ва и поэтому под микроскопом наличие в таких зонах магнетита трудно установить.

Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что мушкетовиты по химическому составу являются довольно чистыми магнетитами: элементы примеси ионов других металлов не превышают десятых долей процента. Вероятно, это свидетельствует о низкотемпературных условиях образования мушкетовита.

Для образцов мушкетовита (3,2/2т, 29, 47,7) детально изучались магнитные свойства: величина естественной остаточной намагниченности (I_n) и ее стабильность к воздействию переменных магнитных полей ($I_n(\tilde{H})$), величина поля насыщения (H'_{es}) и разрушающее поле насыщения в постоянном магнитном поле (H'_{cs}), вязкая намагниченность (I_{rv}) как структурно-чувствительный параметр [4, 5]. Кроме того был выполнен термомагнитный анализ при нагревании до 700°C . Основные магнитные параметры изучавшихся образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2

№ образца	$H'_{es}, \text{э}$	$H_{es}, \text{э}$	$\tilde{H}_{0,5I_n, \text{э}}$	Наличие $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ по термомагнитному анализу
III-1	145	1000	50	—
III-2	190	1000	50	—
Г-1	40	600	125	—
3	105	1100	25	—
2/2т	190	1700	25	+
29	670	>9000	~800	++
47	585	2900	40	+
7	290	1750	40	+
59	90	750	30	—
263	335	5000	90	—

$H_{0,5I_n0}$ — величина переменного магнитного поля, в котором уничтожается половина естественной остаточной намагниченности образца.

Типичные термомагнитные кривые для образца мушкетовита начальной стадии замещения кристаллов гематита магнетитом показаны на рис. 2.

Методика термомагнитных измерений кратко заключается в следующем: перед нагреванием образец размагничивается переменным магнитным полем, а затем намагничивается электромагнитом до насыщения в поле 9000 эрст. При нагревании фиксируется изменение намагниченности насыщения, результаты оформляются в виде графика $\frac{I_{rs}(T)}{I_{rs0}} = f(T)$ (кривая 1). После охлаждения и последующего насыщения образец нагревается вторично (кривая 2). Кривые изменения параметров насыщения ($\frac{H_{es}(T)}{H_{cs0}} = f(T)$ и $\frac{I_{rs}}{I_{rs0}} = f(T)$) получаются следующим образом: образец намагничивается до насыщения и нагревается на 50° , затем охлаждается и снимается разрушающее поле H'_{cs} , затем снова размагничивается и намагничивается в поле 9000 эрст и нагревается уже до температуры 100° и т. д.

На кривой 1 наблюдается резкий спад I_{rs} в интервале температур $250\text{—}400^\circ$, что соответствует переходу неустойчивой формы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в устойчивую $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наличие гематита четко фиксируется на кри-

вых (1 и 2) исчезновением изменения намагниченности около 700°C . Так как маггемит перешел почти полностью в гематит при первом нагреве, то на кривой повторного нагрева отсутствует характерный перегиб в интервале температур $250\text{--}400^{\circ}$, а намагниченность насыщения уменьшается в два раза, что связано с необратимым переходом маггемита в гематит, обладающий различной магнитной восприимчивостью. Кривая 3 соответствует изменению намагниченности насыщения, которая закономерно уменьшается почти на 60% за счет перехода более магнитной фазы ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в менее магнитную $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кривая 4 показывает изменение разрушающего поля насыщения H'_{cs} .

В области $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$ имеется характерное возрастание $H'_{cs}(T)$, вероятно, за счет превращения мелких включений $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. После $T=600^{\circ}\text{C}$ значения H'_{cs} уменьшаются, что, вероятно, связано с укрупнением гематитовых новообразований. Такое сочетание термомагнитных кривых (рис. 1, а) с кривыми изменения параметров насыщения (рис. 1, б) есть характерный признак фазового перехода маггемита в гематит.

При исследовании мушкетовитов на различных стадиях, вплоть до почти полного замещения гематита магнетитом, была получена аналогичная картина изменения намагниченности насыщения $I_{rs}(T)$ и разрушающего поля насыщения $H'_{cs}(T)$. Таким образом, установлено, что маггемит, по-видимому, всегда является спутником в процессе превращения гематита в магнетит. Присутствие маггемита обнаруживается также в спектре мёссбауэровского поглощения этих образцов.

Рассматривая результаты исследований, приведенные в таблицах 1 и 2, видим, что довольно однородный в структурном отношении монокристалл гематита (Г-1) магнитен, вероятно, за счет присутствия значительного количества ($\sim 2\%$) примесей Сг, Al, Ti. Параметры насыщения его и образца 59 поликристаллического магнетита ($\sim 1\%$ примесей) ниже аналогичных магнитных параметров монокристаллов магнетита, имеющих качественно более чистый состав. Это можно объяснить только большей структурной неоднородностью зерен монокристаллов магнетита.

Зерна мушкетовитов, образовавшихся в различных условиях (месторождения гидротермального и контактово-метасоматических типов), имеют очень сходный состав ионов металлов, но резко отличаются по магнитным свойствам. Образцы мушкетовита на начальной стадии процесса замещения гематита магнетитом (образец 29) обладают максимальной стабильностью естественной остаточной намагниченности, максимальным значением параметра разрушающего поля (670 эрст) и отсутствием насыщения даже в полях до 9000 эрст . При развитии процесса мушкетовитизации, когда происходит увеличение содержания магнетита и размеров его включения, величины рассматриваемых магнитных параметров снижаются (образцы 47, 7,2/2 т, 3). Одновременно уменьшается структурная неоднородность зерен. Для образца 263, отражающего процесс замещения магнетита гематитом, помимо структурной неоднородности строения зерна имеется неоднородное распределение ионов марганца непосредственно в зернах магнетита и гематита. Указанная структурная неоднородность приводит к увеличению магнитных параметров относительно более чистых по составу и менее структурно неоднородных монокристаллов магнетита.

Проведя сравнение основных магнитных свойств с количественным составом ионов металлов в зернах магнетитов и гематитов, можно сделать вывод, что определяющей для этих магнитных параметров надо

считать структурную неоднородность зерен магнитного минерала, которая возникает в результате воздействия восстановительных или окислительных процессов.

В заключение следует сделать такие выводы. Метод локального рентгено-спектрального анализа дает возможность определить дефицит железа относительно стехиометрического состава магнетита и содержание элементов-примесей в отдельных зернах магнитного минерала. Дефицит железа порядка 0,6—1,5% свидетельствует об окислении магнетита, о присутствии маггемита в образцах, отражающих процесс мушкетовитизации, что подтверждается термомагнитными кривыми, а также наличием линий маггемита в спектре мёссбауэровского поглощения, изучавшемся на этих же образцах.

Мушкетовиты из различных месторождений имеют сходный состав ионов металлов, причем содержание примесей не превышает десятых долей процента. Это указывает на низкотемпературные условия образования мушкетовита.

При почти одинаковом составе установлено заметное различие в магнитных свойствах мушкетовита, что обусловлено структурной неоднородностью зерен, возникающей при развитии процесса восстановления гематита в магнетит.

На примере изучения однородного монокристалла гематита показано, что наличие примесей ~2% существенно меняет его магнитные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сальдау Э. П. Сб. «Кристаллография», вып. 5, изд. ЛГИ, 1956.
2. Михеева И. В., Карапетян Е. Т., Родина А. С. «Заводская лаборатория», № 12, 1967.
3. Högg G. Zeits. Phys. Chem., **Abt B**, 29, 1935.
4. Грабовский М. А., Жерденко О. Н., Фролова О. М. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 4, 1969.
5. Фролова О. М. «Изв. АН СССР», физика Земли, № 2, 1970.

Поступила в редакцию
13.10 1969 г.
после переработки
10.11 1971 г.

Кафедра
физики Земли