

## ФЕРРИМАГНИТНЫЕ МИНЕРАЛЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ СИЛИКАТОВ, КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЫСОКИХ РТ

© 2004 г. Ю. С. Геншафт<sup>1</sup>, В. А. Цельмович<sup>2</sup>, А. К. Гапеев<sup>2</sup>

*Институт физики Земли им. Г.А. Гамбурцева РАН, г. Москва*

*<sup>2</sup>Геофизическая обсерватория "Борок" ОИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН, пос. Борок Ярославской обл.*

Поступила в редакцию 26.12.2002 г.

Изучены магнитные характеристики продуктов кристаллизации высокожелезистых, обогащенных титаном силикатных систем при высоких РТ, а также после их последующего прогрева в разных окислительных условиях при давлении 1 атм. Приведены основные особенности кристаллизации ферримагнитных минералов в экспериментах. Термомагнитный анализ образцов показал, что большинство из них содержат несколько ферримагнитных фаз, наиболее характерными являются фазы с  $T_c$  около 200-250°C и 570°C. Для большинства изученных образцов вклад низкотемпературных фаз в  $I_s$  возрастает при последующих нагревах в термомагнитометре. Установленные изменения в составах ферримагнетиков (по точкам Кюри) и в величинах намагничивания образцов после нагрева до 700°C в термомагнитометре позволяют предположить воздействие двух основных процессов: регомогенизацию распавшихся твердых растворов и окисление, приводящее к росту низкотитанистых феррошпинелей, вплоть до чистого магнетита.

Экспериментальные исследования кристаллизации силикатных систем с повышенными концентрациями оксидов железа и титана при высоких давлениях и температурах выявили существенное влияние как физико-химических параметров, так и валового химического состава систем на образование различных ферримагнитных минералов [Геншафт и др., 1999; 2000; 2001б; 2002; Цельмович и др., 1997]. Важный результат проведенных экспериментов состоял в установлении кристаллизации высокотитанистой феррошпинели с повышенными содержаниями оксидов магния, алюминия, хрома в ультраосновных системах при РТ условиях верхней мантии [Геншафт и др., 2001б; 2002]. В восстановительных условиях также кристаллизовалось металлическое железо и его твердые растворы с никелем [Геншафт и др., 2001а]. Это означало, что такие фазы, наряду с пикроильменитом, могли быть источником сильно магнитных минералов - низкопримесных титаномагнетитов, магнетитов, ильменитов - при попадании аналогичных по составу изученным системам глубинных пород в окислительные условия земной коры. Поэтому представляет большой интерес изучение магнитных характеристик продуктов кристаллизации силикатных систем при высоких РТ, а также после их последующего прогрева в разных окислительных условиях при давлении 1 атм.

### ИЗУЧАЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Изучались продукты кристаллизации смесей различных по составу горных пород (пикритовый и щелочной базальты, перидотит, серпентинизированный и карбонатизированный кимберлит) с ильменитом, кальцитом, графитом, металлическим железом в различных соотношениях по массе при давлениях от 15 до 50 кбар и температурах до 1600°C в аппаратах высокого давления типа "чевица" и "гороид" [Геншафт, 1977] (таблица). Схема проведения экспериментов была изложена ранее [Геншафт и др., 1999]. Составы минеральных фаз изучались на рентгеноспектральном микроанализаторе "Самбах" по описанной методике [Геншафт и др., 1995].

Во всем изученном интервале давлений, как отмечено выше, установлена кристаллизация пикроильменита, высокотитанистой феррошпинели, металлического железа и его сплавов с никелем (Ni перераспределяется из оливина в металлическую фазу). Тип оксидных и металлических фаз определяется валовым составом системы, летучестью кислорода и РТ параметрами.

Отметим основные особенности кристаллизации ферримагнитных минералов в экспериментах.

*Эксперименты при высоких РТ  
с последующим отжигом образцов  
при  $T = 1000^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении*

№ 210. Просмотр образца после выдержки при высоких РТ на сканирующем электронном мик-

Условия экспериментов при высоких  $PT$ , образцы которых изучены на термомагнитометре

№ опыта	Состав шихты	$P$ кбар	$T_c$ °C	$t$ , мин
160	Б 349 + 20%Fe + 20%II	43	max	18
196	Б 349 + 20%Fe + 10%II	37	max	40
197	Б 349 + 20%Fe + 20%II	37	max	40
205	Р-360 + 20%Fe + 20%II	37	1450	6
207	Р-360 + 20%Fe + 20%II	50	1300	20
210	Р-361 + 20%Fe + 20%II	37	1450	40
301	Ол-52 + 20%II + 20%С	30	max	40
302	Ол-52 + 10%II + 10%С	31	max	40
303	Ол-52 + 20%II + 20%С	31	max	40
304	Ус207 + 20%II + 20%С	31	max	40
305	Ус207 + 20%II + 20%С	17	max	120
306	С + 20%Fe	37		
307	С + 20%Fe	17		
308	Б349 + 20%II + 20%CaCO <sub>3</sub>	37	max	40
309	Б349 + 20%II + 20%CaCO <sub>3</sub>	17	max	40
310	Б349 + 20%II + 20%CaCO <sub>3</sub>	25		

Б349 - пикритобазальт, Р-360 - гранатовый перидотит, Р-361 - перидотит карбонатизированный, Ол-52 - кимберлит серпентинизированный, Ус207 - кимберлит карбонатизированный.

роскопе и изучение минеральных фаз методом РСМ показали отсутствие новообразованных ферримагнетиков. После отжига в атмосферных условиях в образце сохранены реликтовые обломки ильменита и Fe, по краям которых образуется Fe-шпинель. Наблюдаются шпинели с разным содержанием  $TiO_2$  (от 2.4 до 30 и более мае. %). Содержание  $MgO$  колеблется от 5.5 до 10 мае. %. На контакте с ильменитом обнаружена зональная шпинель: по мере приближения к ильмениту содержание  $TiO_2$  возрастает от 11 до ~36 мае. %, т.е. до практически чистой ульвешпинели. В другом случае в пределах зерна наблюдался переход от содержания  $TiO_2$  ~ 4.5 мае. % до 28 мае. %.

№ 207. Образец после выдержки при высоких  $PT$  содержит обломки ильменита и Fe, проплавленные частицы Fe в горячей зоне. После отжига в образце вокруг зерен Fe наблюдается переход от ильменита к высокотитанистой феррошпинели (23-28 мае. %  $TiO_2$ ).

№ 205. Минеральные изменения полностью подобны тем, которые наблюдались в предыдущем случае (№ 207). Содержание  $TiO_2$  в феррошпинелях составляет ~28-34 мае. %.

№ 197. После выдержки при высоких  $PT$  в образце много стекла, шарики Fe, новообразованные гранат, клинопироксен, ильменит, в относи-

тельно холодных зонах реликты ильменита и Fe. После отжига, возможно, в стекле образовались субмикроскопические зерна титаномагнетита и ильменита.

№ 196. Наблюдения идентичны тем, которые относятся к предыдущему образцу.

№ 310. В образце установлены низкотитанистая высокоглиноземистая феррошпинель ( $TiO_2 < 2.5$  мае. %), перовскит, высокомагнезиальный пикроильменит ( $MgO \sim 16.8$  мае. %).

№ 308. Среди рудных фаз определены низкотитанистая высокоглиноземистая феррошпинель и высокотитанистый высокомагнезиальный титаномагнетит ( $TiO_2$  - 23-27 мае. % и  $MgO \sim 18$  мае. %). Размер титаномагнетитов <5 мкм.

№ 306. Данные РСМ позволяют допустить образование карбидных и оксидных фаз железа переменного состава.

№ 305. В образце определена феррошпинель с необычайно высокими содержаниями  $MgO$  (34-26 мае. %),  $TiO_2$  (23-36 мае. %) и крайне низким -  $Al_2O_3$  (1.5-11 мае. %).

№ 160. После опыта при высоких  $PT$  в образце установлена низкотитанистая высокоглиноземистая Fe-шпинель. В стекле много выделений мелкой Ti-Fe-шпинели.

Следует отметить, что во многих образцах можно наблюдать тонкие структуры распада твердого раствора ильменита с выделением ламелл шпинельной фазы. В совокупности с приведенными для различных опытов составами минеральных фаз такая минералогия экспериментальных образцов предопределила особенности их магнитных характеристик.

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Изучены магнитные характеристики продуктов кристаллизации. Из-за крайне мелких размеров образцов (не более 2-3 мм) для измерений намагниченности насыщения  $I_s$  использованы магнитные весы, предназначенные для выявления ферримагнитных фракций в малых количествах вещества горных и осадочных пород (масса 0.5-3 г). Прибор представляет собой вибромагнитометр конструкции Ю.К. Виноградова, работающий в постоянном магнитном поле ~4 кЭ в диапазоне температур от комнатной до 700°C. Термомагнитный анализ образцов показал, что большинство из них содержат несколько ферримагнитных фаз, наиболее характерными являются фазы с  $T_c$  около 200-250°C и 570°C. Магнетит появляется при нагреве, вклад низкотемпературных фаз в  $I_s$  для большинства изученных образцов возрастает при последующих нагревах в термомагнитометре. Аналогичные результаты получены на образцах, дополнительно прогретых при температуре

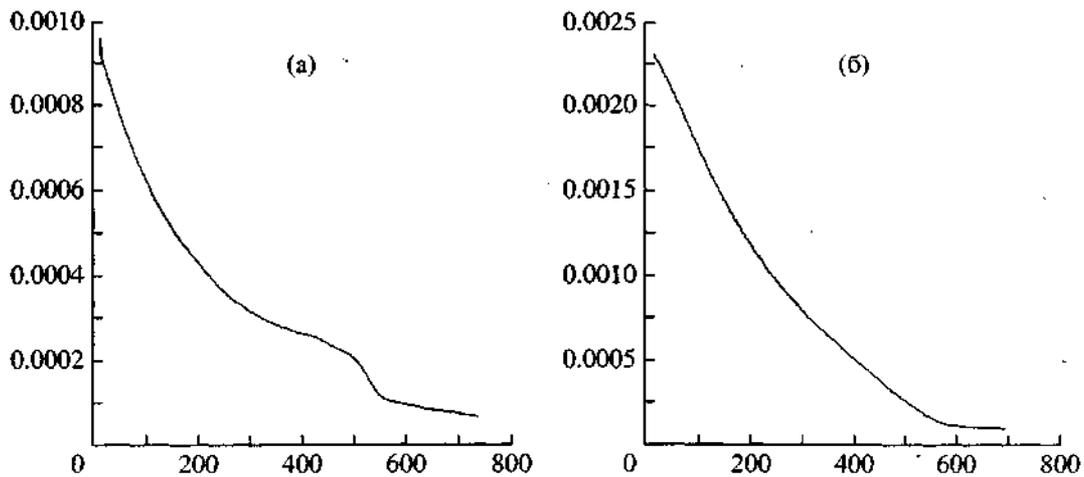


Рис. 1. Термомагнитные кривые  $I_s(T)$  образца из опыта № 301 в двух последовательных нагревах: (а) – первый нагрев, (б) – второй нагрев.

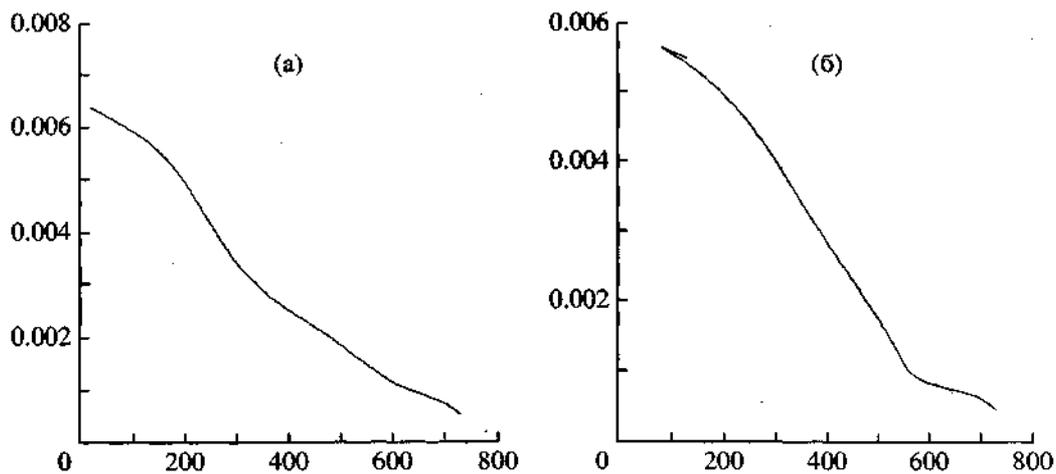


Рис. 2. Термомагнитные кривые  $I_s(T)$  смеси Б349 + 20%II + 20%С в двух последовательных нагревах. (а) – первый нагрев, (б) – второй нагрев.

1000°C в течение 1 часа в печи СУОЛ. В последовательных циклах "нагрев - охлаждение" в термомагнитометре общая намагниченность изучаемых образцов обычно падала, за исключением образцов смесей, содержащих кальцит, где в процессе нагрева образуется магнетит.

После экспериментов с шихтой Fe + C при  $P = -37$  кбар выявляется только одна фаза с  $T_c = 570^\circ\text{C}$ , тогда как в этой шихте, обработанной при давлении  $P = 15$  кбар, можно определить фазы с  $T_c$  около  $200^\circ\text{C}$  (карбидная фаза) и образуется небольшое количество магнетитовой ферришпинели с  $T_c = 570^\circ\text{C}$ .

Исключая некоторые эксперименты со смесями, содержащими  $\text{CaCO}_3$ , повторные нагревы приводят к уменьшению общей намагниченности образцов. В опыте № 309 идет активное образо-

вание магнетитовой фазы, а вклад низкотемпературной фазы уменьшается.

Присутствие в образцах ферримагнетиков с низкими точками Кюри подтверждается результатами изучения состава рудных минералов на микроанализаторе.

Характерный вид многофазных термомагнитных кривых двух последовательных нагревов в термомагнитометре, показывающих увеличение вклада низкотемпературных фаз в намагниченность образца (№ 301), приведен на рис. 1. На рис. 2 приведены кривые двух последовательных нагревов смеси пикритобазальт 349 + 20% II + 20% графит, показывающих рост доли высокотемпературной фазы. Практически полное исчезновение низкотемпературных фаз при повторных нагревах видно на примере смеси щелочной базальт (№ 879) + 5% ильменит (рис. 3).

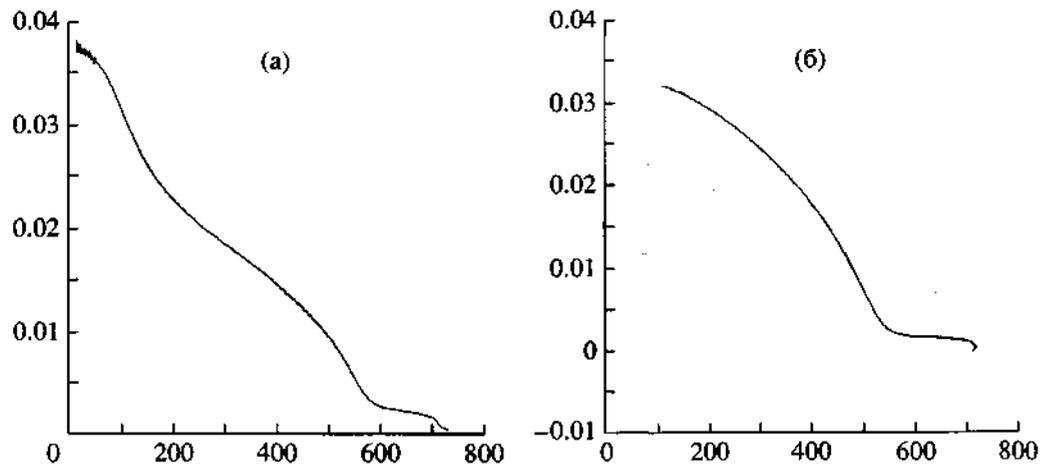


Рис. 3. Термомангнитные кривые  $I_s(T)$  смеси Б879 + 5%И в двух последовательных нагревах (Б879 - щелочной базальт): (а) - первый нагрев, (б) - второй нагрев.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Один из главных результатов состоит в установлении кристаллизации в изученных системах высокотитанистых железистых шпинелей сложного состава. Судя по их составам, эти фазы должны иметь крайне низкие точки Кюри, менее  $50^\circ\text{C}$ . Однако реальные измеренные по термомангнитным данным точки Кюри значительно выше,  $200\text{--}250^\circ\text{C}$ . Это означает, что измеренный методом РСМ состав ферромагнитных шпинелей представляет интегральный состав различных фаз, являющихся, скорее всего, продуктами распада первичного твердого раствора. Детальное рассмотрение кривых линейного сканирования таких зерен

по Fe и Ti показывает часто закономерное противофазное изменение концентраций этих элементов с характерным размером неоднородностей  $<1$  мкм (рис. 4).

Установленные изменения в составах ферромагнетиков (по точкам Кюри) и в величинах намагничивания образцов после нагрева до  $700^\circ\text{C}$  в термомангнитометре позволяют предположить воздействие двух основных процессов: регомогенизацию распавшихся твердых растворов и окисление, приводящее к росту низкотитанистых феррошпинелей, вплоть до чистого магнетита. В первом случае возрастает вклад фаз с относительно низкими точками Кюри и снижается общая намагниченность образца. Во втором случае наблюдается рост намагниченности и увеличение вклада фаз с высокими точками Кюри. Подобные явления ранее наблюдались на природных образцах [Печерский и др., 1980; Трухин и др., 1995].

Образцы, полученные на одних и тех же смесях, но при различных РТ (например, №№ 308, 309), показывают разное поведение магнитных характеристик после повторного прогрева. Это указывает на одновременное протекание отмеченных процессов, но вклад каждого из них в изменение ферромагнетиков, по-видимому, различен в разных образцах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное исследование кристаллизации при высоких РТ высокожелезистых и высокотитанистых силикатных систем с значительными вариациями в содержаниях остальных петрогенных элементов показали обширную область образования высокотитанистых ферромагнетиков - шпинелей и ильменитов с высокими содержаниями оксидов Mg, Cr, Al. Многофазность и неоднород-

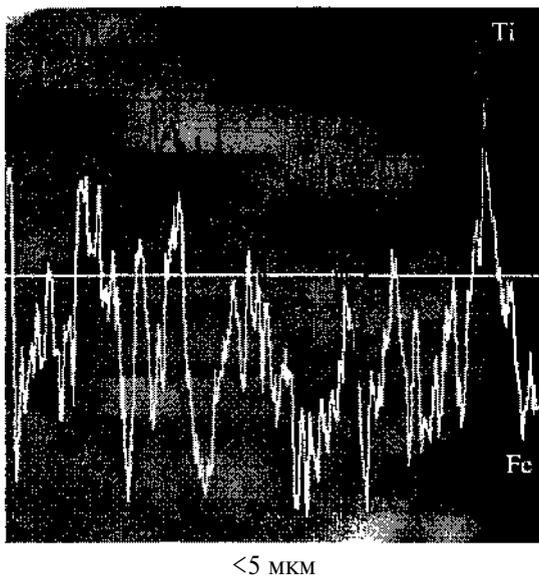


Рис. 4. Неоднородное распределение Fe и Ti по зерну шпинели в образце из опыта № 210, прогретого на воздухе в течение 1 часа при  $T = 1000^\circ\text{C}$ .

ное строение ферримагнетиков в изученных системах проявляется на термокривых  $ls(T)$ . Повторные прогревы до 700°C приводят к изменению вклада в намагниченность образцов ферримагнетиков разного состава, характеризующихся различными миточками Кюри.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 00-05-64431.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Геншафт Ю.С.* Экспериментальные исследования в области глубинной минералогии и петрологии. М.: Наука. 1977. 208 с.
- Геншафт Ю.С., Печерский Д.М., Шаронова З.В. и др.* Магнито-петрологическое изучение условий формирования недр континентальной земной коры // Физика Земли. 1995. №3. С. 1-20.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К.* Кристаллизация Fe-Ti оксидных минералов в системе "базальт-ильменит" при высоких давлениях и температурах // Физика Земли. 1999. № 2. С. 25-34.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К.* Пикроильменит - факторы, определяющие его состав // Докл. РАН. 2000. Т. 373. № 3. С. 377-381.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К.* Поведение металлического железа в силикатных расплавах при атмосферном давлении // Физика Земли. 2001 а. № 10. С. 1-6.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К.* Моделирование кристаллизации сульфидов и Fe-Ti оксидных минералов в силикатных расплавах // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород (Матер, семинара. Борок, 2001 г.). М.: ГЕОС. 20016. С. 30-32.
- Геншафт Ю.С., Цельмович В.А., Ганеев А.К.* Экспериментальное моделирование кристаллизации ферримагнетиков при физико-химических условиях литосферы // Геофизика. Материалы Всерос. научн. конф. "Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков". М. 2002. Т. 3. С. 28-29.
- Печерский Д.М., Попов А.А., Шаронова З.В.* Петромагнитная характеристика четвертичных лав вулкана Эльбрус // Изв. АН СССР. Сер. геологич. 1980. № 9. С. 37-48.
- Трухин В.И., Геншафт Ю.С., Горшков А.Г. и др.* Высокожелезистые базальты Исландии и их магнитные свойства // Физика Земли. 1995. № 1. С. 24-37.
- Цельмович В.А., Геншафт Ю.С., Ганеев А.К.* Моделирование процессов кристаллизации ильменита при различных парциальных давлениях кислорода // Физика Земли. 1997. № 11. С. 46-57.