

УДК 550.382.1

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ИЛЬМЕНИТА

© 1994 г. Г. А. Потапов, Л. Н. Ромашев, Б. Б. Жалсабон, В. М. Лапушков

ЗабННИИ Геолком РФ

Читинский государственный педагогический институт им. Н.Г. Чернышевского

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Интерес к изучению магнитных свойств разновидностей ильменита вызван не только разнообразием их магнитных структур и магнитных фазовых переходов, обусловленных наличием смешанного обменного взаимодействия между атомами компонентов [1, 2], но и желанием выявить типоморфные особенности этих свойств для их использования при поисках и технологическом картировании месторождений.

Согласно имеющимся литературным данным [1 - 5] наиболее информативными являются исследования магнитных свойств ильменитов при температурах ниже 77 К. В последних работах по этой проблеме [3, 4] делается вывод, что в области низких температур гемо- и пикроильмениты при содержании Fe_2O_3 менее 15-20 мол.% характеризуются структурой типа спинового стекла. Кроме того, с увеличением Fe_2O_3 для изоморфных рядов гемо- и пикроильменита предполагается следующая эволюция магнитной структуры: антиферромагнетик-миктомагнетик (кластерное стекло)-ферримагнетик-антиферромагнетик со слабым ферримагнетизмом. Ограниченное число образцов, использованных в упомянутых работах, предполагает необходимость проведения дальнейших исследований разновидностей ильменита в более широком диапазоне состава минерала.

В данной работе исследованы магнитные свойства образцов, взятых из пород основного состава (гемоильмениты), и кимберлитовых пород (пикроильмениты). Измерения проводились на образцах в виде обломков с линейными размерами 1 - 5 мм. Для избежания терминологической путаницы нами использовались определения и понятия, предложенные в работе [6].

Состав минерала определялся с использованием микроанализатора "CAMEBAX". Соотношение компонентов (FeTiO_3 , MgTiO_3 , Fe_2O_3) представлено в табл. 1.

Удельная намагниченность и петли гистерезиса измерялись с помощью вибрационного магнитометра в магнитных полях напряженностью до 1.2 МА/м. Температуры магнитных фазовых переходов (температура Кюри T_c и температура замерзания T_z) определялись с помощью индукционного магнитометра из температурной зависимости начальной магнитной восприимчивости χ_0 . Кроме этого, температуру Кюри определяли по методу термодинамических коэффициентов [7].

На рис. 1 приведены характерные температурные зависимости относительной начальной магнитной восприимчивости $\frac{\chi_0}{\chi_{0m}}(T)$ для части изу-

ченных зерен гемо- и пикроильменитов. Образцы охлаждались до $T = 4.2$ К в отсутствии магнитного поля, а затем измерялась зависимость $\chi_0(T)$ при нагревании, а позднее – при охлаждении в магнитном поле напряженностью 8×10^3 А/м. У образцов 1 - 3 (рис. 1, образцы 1, 3) на кривых нагревания наблюдались резко выраженные максимумы $\chi_0(T)$, амплитуда которых при охлаждении в магнитном поле уменьшалась на 30%. У образцов 4 - 7 (рис. 1, образцы 5, 6, 7) максимумы на зависимостях $\chi_0(T)$ более размытые, кроме того, в процессе дальнейшего нагревания кривые приобретают вид, типичный для обычного ферромагнетика. Для упомянутых образцов кривые охлаждения в магнитном поле имеют значения в низкотемпературном диапазоне выше соответствующих значений на кривых нагревания на 20 - 30%. Наблюдаемые зависимости характерны для миктомагне-

Таблица 1

№ обр.	FeTiO_3 , мол. %	MgTiO_3 , мол. %	Fe_2O_3 , мол. %	Fe, мас. %	T_z , К	T_c и T_n , К
1	58.5	33.0	8.5	25.7	23	—
2	66.7	29.0	4.3	16.8	28	—
3	56.1	29.7	14.2	28.6	30	—
4	65.8	23.6	10.6	30.8	45	106
5	62.1	21.1	16.8	31.9	57	130
6	57.4	17.6	25.0	36.2	70	236
7	47.7	9.8	42.5	43.6	80	350
8	98.7	1.2	0.1	36.2	9	—
9	99.6	0.1	0.2	36.7	13	55
10	23.6	1.4	75.0	60.9	—	—

тиков [6, 8], а острые и размытые максимумы на кривых охлаждения связаны с температурами замерзания (T_f) кластеров с ферромагнитным упорядочиванием.

Перечисленные выше образцы по своему составу относятся к разновидности ильменита - пикроильмениту. Из рис. 1 и таблицы видно, что по мере изменения состава минерала резко выраженный характер пиков сменяется более размытым, а температура замерзания увеличивается. Оба этих процесса, как известно, обусловлены размерами образующихся кластеров. Поэтому на следующих рисунках (рис. 2, 3) предпринята попытка проанализировать зависимость температуры замерзания от состава компонентов, замещающих друг друга в структуре минерала по гетеровалентной и изовалентной схемам. На рис. 2 изображена зависимость температуры замерзания от суммарного содержания железа. Этот параметр традиционно используется для выявления зависимости между составом пикроильменита и его магнитными характеристиками [2]. Полученная зависимость имеет линейный характер с высоким коэффициентом корреляции. Аналогичная зависимость получается и при использовании в качестве параметра содержания Fe_2O_3 . Иной вид имеет зависимость, представленная на рис. 3, где в качестве параметра использовано содержание гейкелитового компонента. Здесь, наряду с прямолинейным участком зависимости, имеются перегибы в области больших и малых содержаний гейкелитового компонента.

Полученные кривые отражают различный механизм влияния на формирование магнитной структуры пикроильменита содержания примеси трехвалентного железа и магния. Для оценки этого влияния и интерпретации результатов сделаем несколько замечаний общего характера. Замещение иона Fe^{2+} на ион Mg^{2+} в решетке ильменита приводит к появлению нескомпенсированного магнитного иона в антиферромагнитной матрице. Отсутствие суперобменного взаимодействия с ионом магния приводит к тому, что ориентация спина вновь образованного магнитного иона не будет жестко связана с антиферромагнитной матрицей. Причем степень связи будет уменьшаться по мере роста содержания примеси магния. Иной результат следует ожидать при гетеровалентном замещении $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. В этом случае суперобменное взаимодействие между ионами железа сохраняется, и спин вновь образованного магнитного иона будет ориентирован параллельно спинам ионов, образующих антиферромагнитную матрицу. Вследствие этого, вхождение в решетку ильменита только Fe^{3+} не может создавать кластеров с произвольной ориентацией магнитных моментов, а замещение $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ способствует такому процессу. Отметим также, что количество магнитных ионов Fe^{2+} , образу-

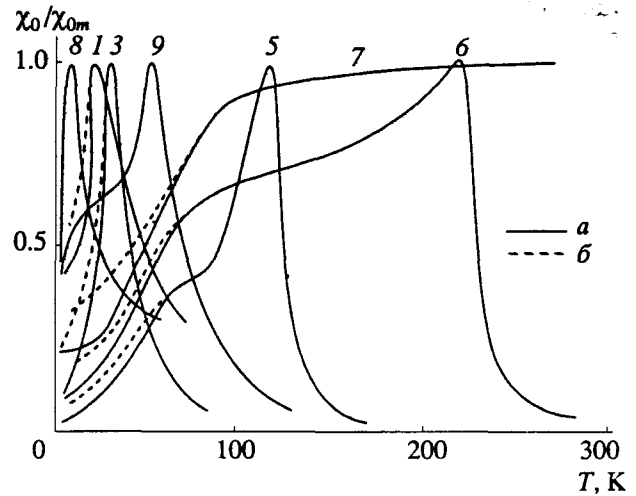


Рис. 1. Зависимости относительной начальной магнитной восприимчивости от температуры для исследованных образцов. а – нагревание, б – охлаждение.

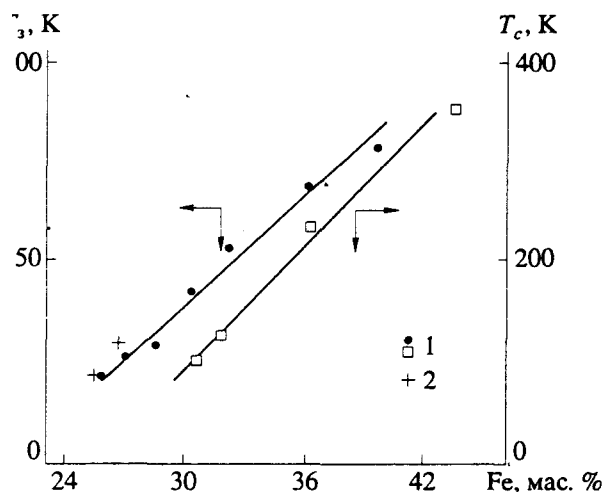


Рис. 2. Зависимость температуры замерзания и температуры Кюри от суммарного содержания железа в пикроильмените. Точки: 1 – по нашим данным, 2 – по данным работы [3].

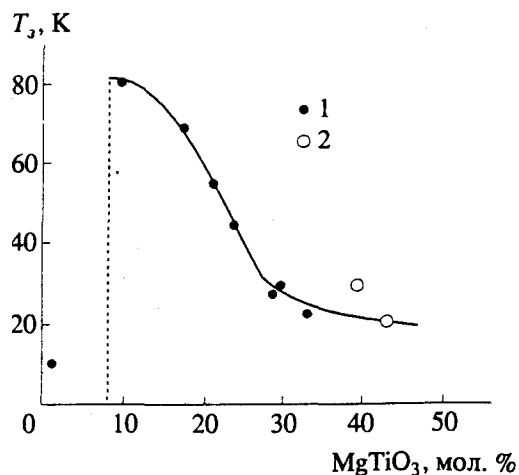


Рис. 3. Зависимость температуры замерзания от гейкелитового компонента пикроильменита. Точки: 1 – по нашим данным, 2 – данные работы [3].

щихся в процессе замещения $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, будет выражаться функцией, имеющей максимум, поэтому уменьшению гейкелитового компонента от максимальных значений соответствует рост количества магнитных ионов.

На основании изложенных замечаний кривая на рис. 3 интерпретируется нами следующим образом. Перегиб в области больших значений гейкелитового компонента связан с переходом от спинового стекла к кластерному стеклу при увеличении содержания магнитных ионов. Аналогичная зависимость приведена в работе [8] для системы Fe–Au. Линейный участок соответствует росту размеров кластеров с увеличением количества магнитных ионов Fe^{2+} при уменьшении содержания магния. Перегиб в области малых значений гейкелитового компонента обусловлен замедлением роста размеров кластеров при достижении ими предельного значения. Поскольку в кластерах существует ферромагнитное упорядочивание, их предельные размеры обусловлены требованием минимизации магнитостатической энергии, то есть, вместо дальнейшего роста кластеров происходит разбиение их на домены. Такие образцы характеризуются ферромагнитными свойствами даже при комнатных температурах.

Роль ионов Fe^{3+} , входящих в решетку пикроильменита наряду с ионами Mg^{2+} , заключается в усилении ферромагнитных свойств кластеров, в которые они попадают. Благодаря этому, температура замерзания увеличивается с увеличением содержания железа, и зависимость эта носит линейный характер, изображенный на рис. 2.

На рис. 1 также изображены температурные зависимости $\frac{\chi_0}{\chi_{0m}}(T)$ для гемоильменитов (образцы 8, 9) с небольшим содержанием Fe_2O_3 . Особенностью этих кривых, в отличие от данных работы [3], является наличие двух максимумов, один из которых (четко выраженный у образца 9) соответствует температуре Нееля. Значение температуры второго максимума, лучше выраженного у образца 8, существенно ниже. Кривые $\chi_0(T)$, полученные при нагревании образцов 8, 9, предварительно охлажденных в отсутствие магнитного поля, и кривые, полученные при охлаждении в магнитном поле, практически совпадают. Аналогичное измерение, проведенное в работе [3] с образцом гемоильменита, содержащим 6% Fe_2O_3 , без примеси магния, дает только один максимум на термомагнитной кривой при температуре Нееля. Поэтому вероятной причиной появления второго, низкотемпературного максимума на термомагнитных кривых гемоильменитов также является примесь магния в решетке минерала. Можно предположить, что механизм образования такого максимума связан с асперомагнитным упорядочиванием некомпенсированных спинов

ионов Fe^{2+} , сравнительно сильно связанных с антиферромагнитной матрицей при малых концентрациях примеси магния. Однако для окончательных выводов требуется проведение дополнительных исследований в более широком интервале составов минерала с привлечением дополнительных методов.

Полученные результаты могут быть использованы для объяснения некоторых особенностей магнитных свойств, имеющих практическое значение. В ряде образцов пикроильменита нами обнаружено явление анизотропии удельной намагниченности. Анизотропия $\sigma(H)$ в магнитных полях напряженностью 7×10^5 А/м составляла 10 - 15% при $T = 300$ К и увеличивалась до 60 - 70% при температуре жидкого азота. Наблюдаемая анизотропия характеризует определенный диапазон состава и свойств минерала. Этой особенностью обладали как парамагнитные зерна пикроильменита с $\chi_0 > 1.4 \times 10^{-7}$ м³/кг, измеренной при комнатной температуре, так и ферромагнитные. Однако для последних величина анизотропии стремится к нулю по мере роста намагниченности насыщения образцов. Диапазон составов образцов с анизотропией магнитных свойств соответствует перегибу кривой при малых содержаниях гейкелитового компонента на рис. 3. Используя предыдущие выводы, можно предположить, что наблюдаемое явление анизотропии связано с формированием в объеме минерала ограниченного числа кластеров больших размеров. При этом магнитные моменты разноориентированных кластеров статистически не компенсируют друг друга. Любопытно отметить тот факт, что минералографический анализ показывает наличие в анизотропных образцах сростков разноориентированных зерен размерами от 0.7×10^{-4} до 3×10^{-4} м, в то время как образцы, не имеющие магнитной анизотропии, оптически преимущественно изотропны. Наличие анизотропии удельной намагниченности показывает, что необходимо осторожно относиться к ее использованию для анализа зависимости "состав–магнитные свойства".

Известно, что в гипергенных процессах происходит изменение состава ильменита. Первая фаза этого изменения связана с окислением двухвалентного железа до трехвалентного. Причем наименее устойчивыми к изменениям являются гемоильмениты. Следствием процесса окисления является изменение технологических и типоморфных свойств минералов. В частности, величина термо-ЭДС гемоильменитов в процессе окисления меняется от высоких положительных значений до отрицательных значений и попадает в диапазон изменения термо-ЭДС пикроильменитов. Кроме того, в породах основного состава и связанных с ними шлиховых ореолах встречаются зерна, состав которых можно отнести к ильменогематиту (образец 10), термоэлектрические свойства которого также близки к свойствам пи-

кроильменита. Для выделения зерен, относящихся к различным типам пород, простыми и экспрессными методами предлагается дополнить измерение термо-ЭДС измерением удельной магнитной восприимчивости. В этом случае каждое зерно минерала будет характеризоваться точкой в координатах: коэффициент термо-ЭДС, удельная магнитная восприимчивость. Выше было отмечено различное влияние примеси Fe^{3+} на формирование магнитной структуры ильменитов с примесью магния и без нее. Это различие находит свое отражение и в характере зависимости магнитной восприимчивости. Результаты измерений показывают, что с увеличением содержания Fe^{3+} значения удельной магнитной восприимчивости пикроильменитов растут [9], а в измененных гемоильменитах уменьшаются и в пределе для образцов типа *10* составляют $(1 - 2) \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$. Поэтому, в системе двух предложенных координат точки, характеризующие пикроильмениты и гемоильмениты с разной степенью окисления, будут заметно отличаться.

Изложенные результаты позволяют сделать вывод о различном влиянии изоморфных примесей трехвалентного железа и магния на формирование магнитной структуры и магнитных фазовых переходов в ильмените при определяющей роли магния. Предполагается следующая эволюция магнитной структуры ильменита с увеличением содержания магния: антиферромагнетик, асперомагнетик (?), ферромагнетик, кластерное стекло, спиновое стекло. Примесь трехвалентного железа в магнийсодержащих образцах усили-

вает и расширяет область существования ферромагнитного состояния в кластерах.

Предложенная интерпретация позволяет объяснить анизотропию магнитной восприимчивости в пикроильменитах, а также использовать этот параметр для экспрессного разделения зерен минерала из пород различного генезиса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lethuillier P., Massal P.* Propriétés magnétiques de grenats et d'ilmenites naturels prélevés dans les gisements variés // *Bull. Mineral.* 1980. V. 103. № 1. P. 33 - 39.
2. *Якубовская Н.Ю., Илупин И.П.* Магнитные свойства пикроильменитов из кимберлитов Сибири // *Минер, журн.* 1982. № 5. С. 36 - 43.
3. *Якубовская Н.Ю., Фрадков В.А.* Магнитная структура ильменита // *Зап. ВМО.* 1986. № 4. С. 490 - 495.
4. *Якубовская Н.Ю.* Автореферат канд. диссертации. М.: ВИМС, 1987.
5. *Ishikawa J.* Magnetic properties of ilmenite-hematite system at low temperature // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1962. V. 17. № 10. P. 1835-1844.
6. *Хёрд К.М.* Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // *УФН.* 1984. Т. 142. Вып. 2. С. 331-355.
7. *Белов К.П.* Магнитные превращения. М.: Изд. физ. мат. литературы, 1959. С. 45.
8. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. М.: Мир, 1983. С. 224-246.
9. *Красников В.И., Лапушков В.М., Потапов Г.А.* Некоторые особенности изучения термоэлектрических и магнитных свойств пикроильменитов // *Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли.* 1988. № 6. С. 80 - 85.