

УДК 550.382.3

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ РЯДА $Mg_2TiO_4-FeFe_2O_4$

© 2015 г. Р.Р. Губайдуллин¹, В.И. Максимочкин², М.Я. Гареева¹,
Н.Н. Биккулова¹

¹ Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
г. Стерлитамак, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

Представлены исследования особенностей образования магнийсодержащих титаномагнетитов серии $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$ в термодинамических условиях их формирования в горных породах земной коры. Выделены составы, формирующиеся в виде однофазных (при $x=0.1, 0.2, 0.3$) и многофазных (при $x=0.4, 0.5$) ферритмагнитных минералов. Образование многофазных зерен минералов при температурах, превышающих максимальную точку Кюри, позволяет термоостаточной намагниченности формироваться на сложном фазовом составе. Согласно данным, полученных при экспериментах на искусственных и естественных магнийсодержащих титаномагнетитах, позволяет рассматривать минералы серии $Mg_2TiO_4-FeFe_2O_4$ в качестве источников палеомагнитной информации.

Ключевые слова: магнийсодержащие титаномагнетиты, кандилит, смесимость твердых растворов, рентгеноструктурный анализ, магнитные характеристики.

Введение

Остаточная намагниченность магнитных минералов, входящих в состав горных пород, слагающих земную кору, содержит информацию как об истории геомагнитного поля, так и об истории формирования коры. Получение этой информации требует знания свойств магнитных минералов. Существенный вклад в их понимание, а также в оценку достоверности палеомагнитной записи могут внести лабораторные исследования синтетических аналогов естественных минералов. Особый интерес представляют титаномагнетиты и их производные, формирующие систему основных носителей остаточной намагниченности изверженных пород.

Титаномагнетит – изоморфный член твердых растворов магнетита ($FeFe_2O_4$) и ульвошпинели (Fe_2TiO_4), связанный в природе с ультраосновными, основными и щелочными породами. Магнитные свойства титаномагнетитов зависят от состава магмы, давления кислорода и скорости охлаждения вмещающих пород при их образовании. Скорость охлаждения оказывает большое влияние не только на размер зерен $FeTi$ -оксидов, но и на их фазовый состав. Например, быстро охлажденный океанический базальт довольно часто содержит слабо окисленный однофазный титаномагнетит в виде зерен размером до 1 мкм, который может быть эффективным носителем палеомагнитной информации [Максимочкин и др., 2010].

Интрузивные породы обычно охлаждаются медленно и содержат в связи с этим ферритмагнитные зерна больших, часто превышающих 100 мкм, размеров. Из-за нестабильности титаномагнетита при относительно невысоких температурах он может распадаться, образуя сложный минерал с включениями продуктов распада. Таким процессам могут способствовать часто содержащиеся в нем примесные атомы Mg, Al, Mn и др. Кроме того, при изменении давления кислорода титаномагнетит может окисляться.

Особенности и закономерности вхождения примесных элементов в FeTi-оксиды изучены недостаточно [Генишафт, Гапеев, Цельмович, 2008]. Между тем, промежуточные члены системы $Mg_2TiO_4-Fe_2TiO_4-FeFe_2O_4$ были обнаружены в породах некоторых массивов щелочных ультраосновных пород и карбонатитов [Кудрявцева, 1988], а также в подводных базальтах [Максимочкин и др., 2010; Диденко, Пейве, Тихонов, 1999]. Такие магнезиальные титаномагнетиты образуют сложные и разнообразные структуры распада с размером телец распада в пределах 0.2–0.1 мкм. Рентгеноструктурные исследования этих минералов показывают наличие отдельных фаз структуры шпинели с параметрами элементарной ячейки 8.40–8.42 и 8.46 Å [Жиляева и др., 1971]. Крайний член системы – магнезиальная ульвошпинель или кандилит (Mg_2TiO_4) – встречается в твердых растворах шпинелидов в метаморфизованных карбонатах [Deer et al., 2011] и в титаномагнетитах ультраосновных интрузивных пород в виде микровключений. При этом в результате распада твердых растворов магнезиальных титаномагнетитов образуется структура типа ткани с размером ячеек 0.01–0.1 мкм [Жиляева, Колесников, Петрова, 1970]. В минералогических справочниках природный кандилит представлен как шпинелид с преобладанием Mg_2TiO_4 в твердом растворе (60–80 %), содержащий также значительное количество ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} [Deer et al., 2011].

Литературные данные об исследовании синтезированных магнезиальных титаномагнетитов системы $FeFe_2O_4-Fe_2TiO_4-Mg_2TiO_4-MgFe_2O_4$ свидетельствуют о постепенном уменьшении намагниченности насыщения и температуры Кюри по мере добавления к магнетиту титана и магния [Бугаев, Звезгинцев, Белоброва, 1972]. Результаты изучения кристаллохимических особенностей синтезированных твердых растворов $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$, приводимые в [Щепеткин, Двинин, 1970], показывают, что зависимость параметра кристаллической решетки от состава при $x=1/3$ имеет излом, связанный с перераспределением катионов по тетра- и октаэдрическим узлам шпинельной структуры.

Синтетический кандилит Mg_2TiO_4 – минерал, имеющий структуру шпинели, получаемый химическими методами при низких температурах или в результате твердофазной реакции при относительно высоких температурах (около 1300 °С). Кандилит нестабилен в температурном интервале 800–1100 °С. При температуре 1000 °С образуется шпинель Mg_2TiO_4 с последующим распадом на MgO и $MgTiO_3$. Стабильность к такому распаду повышается при замещении катионов Mg в кандилите катионами Fe^{2+} [Silva et al., 2005].

В естественной среде распад минералов может происходить в результате метаморфических реакций в течение длительного времени, в связи с чем исследование динамики этого процесса оказывается затруднительным. Другим вариантом формирования структур распада может быть образование группы из нескольких фаз в результате недостаточной смесимости исходных материалов. Имеются данные, свидетельствующие, что минералы системы $Mg_2TiO_4-FeFe_2O_4$ образуют однофазные твердые растворы при температуре 1200–1300 °С [Щепеткин, Двинин, 1970; Бугаев, Звезгинцев, Белоброва, 1972], в то время как серия титаномагнетитов $Fe_2TiO_4-FeFe_2O_4$ приобретает фазовое равновесие при более низких температурах – 900–1000 °С [Lewis, 1968]. Такое различие температуры образования минералов определенного состава может привести к формированию нескольких фаз при некоторых условиях, например, при достаточно медленном охлаждении расплава магмы. Поэтому необходимо исследовать смесимость различных серий минералов, а также подвергать твердые растворы термодинамическим воздействиям, сравнимым с условиями образования горных пород.

В настоящей работе представлены исследования смесимости в системе минералов $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$, выполненные в целях уточнения влияния одновременного вхождения катионов магния и титана на структуру и магнитные свойства феррошпинелей. Для синтеза минералов $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$ были выбраны составы $x=0.1, \dots, 0.5$ как ферримагнетики с выраженными магнитными свойствами. При более высоких содержаниях компоненты Mg_2TiO_4 происходит разбавление магнетика и значительное разрушение ферримагнитного порядка [Кудрявцева, 1988; Бугаев, Звезинцев, Белоброва, 1972], поэтому такие составы авторами не исследовались.

Экспериментальная часть

Исходными материалами для изготовления синтетических титаномагнетитов состава $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$ были оксиды Fe_2O_3 , MgO , FeO и TiO_2 . Реактивы смешивались, растирались в ступке и прессовались в таблетки. После предварительного обжига в муфельной печи при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в газовой среде аргона образцы снова растирались и прессовались. Для заключительного обжига (спекания) образцы были разделены на две группы, первая из которых выдерживалась в печи 7 ч (группа I), вторая – в течение 21 ч (группа II). Охлаждение минералов происходило в атмосфере аргона со средней скоростью $6-7^\circ$ в секунду при вынимании из печи камеры с образцами.

Полученные продукты синтеза подвергались рентгенофазовому анализу. Дифрактограммы снимались в обычной атмосфере на рентгеновском дифрактометре Brucker D8 Advance с использованием CuK_α -излучения в интервале углов $27-70^\circ$ с шагом 0.05° без вращения образца. Для фазового анализа использовалась база данных JCPDS PDF.

Магнитофазовый анализ проводился путем измерения термозависимости магнитной восприимчивости на приборе MFK1-A (AGICO) в среде аргона. Намагниченность насыщения σ_s определялась с помощью микровеберметра по методу Вейса и Форрера [Чечерников, 1969] в поле с индукцией 0.4 Тл. Термозависимость $\sigma_s(T)$ в поле 0.24 Тл (интервал от температуры кипения жидкого азота до $700\text{ }^\circ\text{C}$) исследовалась на вибрационном магнитометре на воздухе. Гистерезисные свойства измерялись на магнитометре ВМА-1 [Максимочкин и др., 2003]. Коэрцитивная (H_c) и остаточная коэрцитивная (H_{rc}) силы определялись по спинке размагничивания петли гистерезиса после предварительного намагничивания образца в поле 0.4 Тл. Оценка доменной структуры зерен полученных минералов производилась по значениям отношений σ_{rs}/σ_s и H_{rc}/H_c (σ_{rs} – удельная остаточная намагниченность) с использованием критерия Дея [Day, Fuller, Schmidt, 1977].

Результаты и обсуждение

Результаты измерений структурных и магнитных характеристик синтезированных по описанной выше методике образцов состава $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$ ($x=0.1, 0.2-0.5$) приведены в таблице отдельно для двух групп – группы I с короткой выдержкой в печи (7 ч), группы II – с более длительной выдержкой (21 ч). Точки Кюри T_C определялись по зависимости $\chi(T)$ при нагреве образцов в атмосфере аргона для исключения окисления синтезированных образцов.

Параметры решетки, определенные нами для составов $x=0.1, 0.2, 0.3$, имеют по сравнению с ранее полученными данными [Щепеткин, Двинин, 1970] значения, заниженные на 0.1 \AA , но в целом хорошо удовлетворяют возрастающей линейной зависимости в данном композиционном интервале. Заниженные значения a , вероятно, связаны с

закалкой образцов вследствие их быстрого охлаждения при синтезе. Величины σ_s и T_c для составов $x=0.1, 0.2, 0.3$ группы I в пределах погрешности совпадают с ранее полученными [Бугаев, Звегинцев, Белоброва, 1972], а для составов группы II оказываются большими. Здесь надо отметить такую особенность магнетиальных титаномагнетитов, как отсутствие линейного спада T_c по мере увеличения содержания магния и титана (см. в таблице составы $x=0.1-0.3$ для обеих групп образцов). Отклонения от линейной зависимости наблюдались и ранее [Бугаев, Звегинцев, Белоброва, 1972].

Характеристики продуктов синтеза состава $x\text{Mg}_2\text{TiO}_4(1-x)\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ($x=0.1-0.5$)

Состав	$a_1, \text{Å}$	$a_2, \text{Å}$	$H_c, \text{мТл}$	$H_{rc}, \text{мТл}$	$\sigma_{rs}, \text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	$\sigma_s(20^\circ\text{C}), \text{А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$	$T_{C1}, ^\circ\text{C}$	$T_{C2}, ^\circ\text{C}$	H_{rc}/H_c	σ_{rs}/σ_s
Группа I										
$x=0.1$	8.38	–	4.1	11.3	3.78	73.9	550	–	2.74	0.05
$x=0.2$	8.39	–	4.0	10.5	2.70	59.4	500	–	2.62	0.05
$x=0.3$	8.40	–	4.0	10.6	3.01	49.9	490	–	2.65	0.06
$x=0.4$	8.39	8.43	2.8	8.2	1.68	43.5	490	260	2.91	0.04
$x=0.5$	8.39	8.45	2.8	6.1	1.18	36.3	495	195	2.16	0.03
Группа II										
$x=0.1$	8.38	–	6.4	15.2	4.02	81.6	560	–	2.36	0.05
$x=0.2$	8.39	–	5.5	12.4	4.25	76.1	550	–	2.22	0.06
$x=0.3$	8.40	–	3.2	7.3	2.51	60.3	525	–	2.22	0.04
$x=0.4$	8.38	8.42	2.7	6.6	1.84	51.6	500	300	2.36	0.04
$x=0.5$	8.37	8.43	2.8	6.1	1.88	43.0	450	260	2.15	0.04

Примечание: нижние индексы 1, 2 определяют характеристики для кубических фаз в многофазных образцах (образцы составов 0.1–0.3 однофазные, 0.4–0.5 двухфазные).

Значения σ_{rs}/σ_s для всех изученных образцов лежат в интервале 0.03–0.06, а отношения H_{rc}/H_c – в интервале 2.15–2.91. Согласно критерию Дея [Day, Fuller, Schmidt, 1977], состояние доменной структуры зёрен всех синтезированных минералов находится на границе псевдо- и многодоменного состояний, являясь одно- и двухдоменным.

Для исследования фазового состояния полученных минералов (образцов) было проведено сравнение результатов рентгенофазового и магнитофазового анализов (рис. 1, 2). Для образцов составов $x=0.1-0.3$ обеих групп рентгенофазовый анализ (фрагменты a на рис. 1, 2) показал образование твердого раствора структуры шпинели. Наличие других фаз для этих составов рентгенографически не отмечено, что свидетельствует о хорошей смесимости исходных оксидов.

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры при нагревании для составов $x=0.1-0.3$ характеризуется одним максимумом вблизи точки Кюри; при дальнейшем нагревании вслед за ним происходит быстрое уменьшение восприимчивости. В соответствии с эффектом Гопкинсона, прослеживание одного максимума восприимчивости свидетельствует о наличии единственной магнитной фазы. Таким образом, результаты измерений $\chi(T)$ подтверждают однофазность продуктов синтеза для составов $x=0.1, 0.2, 0.3$.

Надо отметить, что в температурном интервале 350–500 °C для состава $x=0.3$ в группе I зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ уменьшается более плавно по сравнению с зависимостью для того же состава в группе II (см. рис. 2). Вероятно, при более длительном синтезе при температуре $T=1000$ °C произошло восстановление значительного количества ионов трехвалентного железа до двухвалентного состояния, что отмечалось также в [Гортер, 1955]. Предположительно, такой процесс приводит к формированию дополнительных $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ ферримагнитных связей и, как следствие, к изменению магнитных свойств феррита.

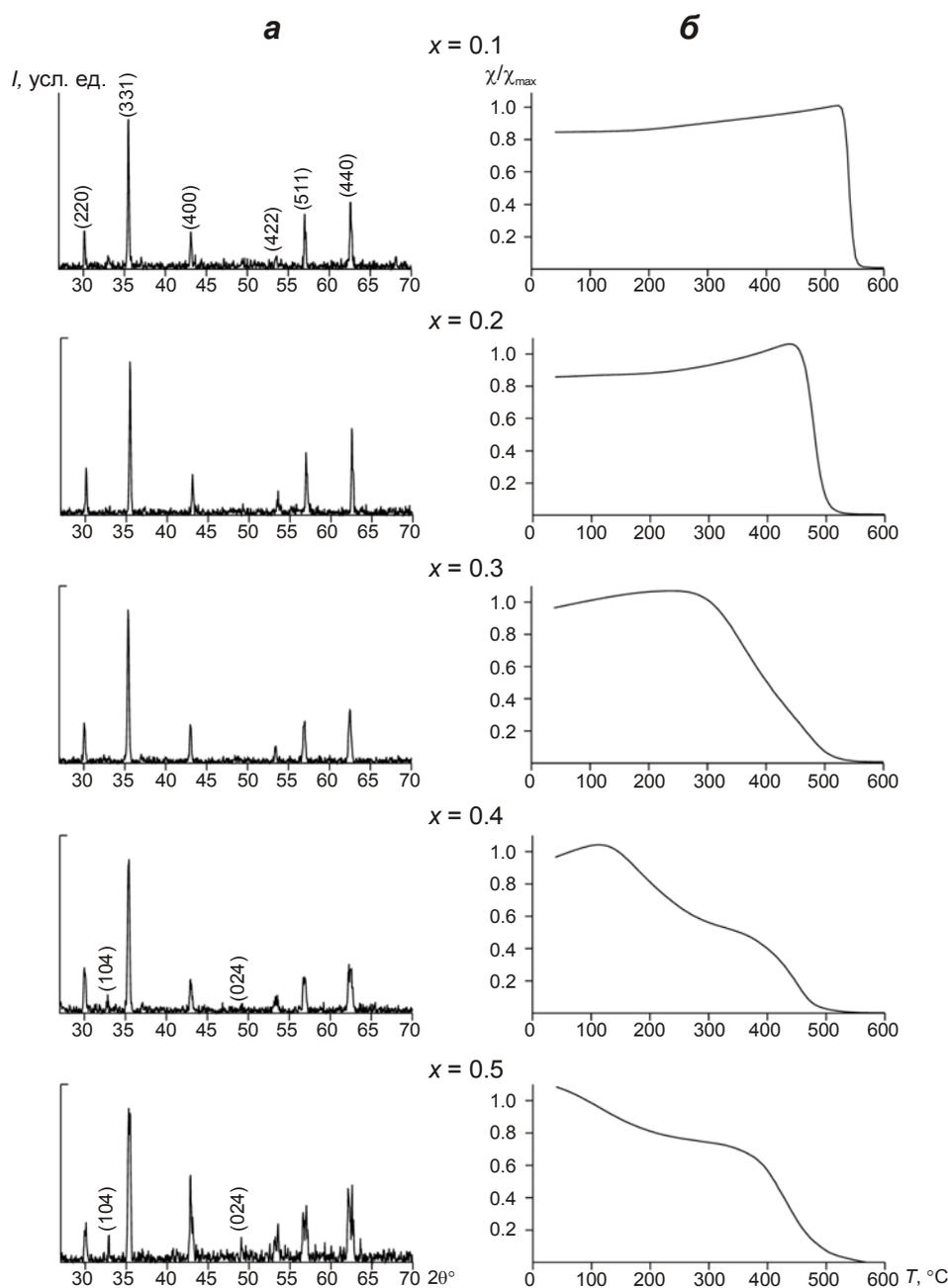


Рис. 1. Результаты рентгено- (а) и магнитофазового (б) анализов для синтезированных образцов составов $x=0.1-0.5$ группы I. На а: 2θ – угол гониометра; в скобках – параметры (hkl) для соответствующих рефлексов

Дифрактограммы составов $x=0.4, 0.5$ в обеих группах характеризуют продукты синтеза как смесь фаз структур шпинели и корунда. Фаза тригональной структуры – минерал гейкилит, предположительно, образующийся в результате реакции $Mg_2TiO_4=MgTiO_3+MgO$. Это подтверждается увеличением количества $MgTiO_3$ в составах, подвергшихся более длительной выдержке в печи (группа II), о чем свидетельствует повышение интенсивности соответствующих рефлексов – (104) и (024). Наличие периклаза (MgO) рентгенографически не прослежено, что позволяет предположить вхождение MgO в шпинелид. Замещение катионов железа катионами магния уменьшает параметры ячейки и точку Кюри, что более заметно для образцов группы II.

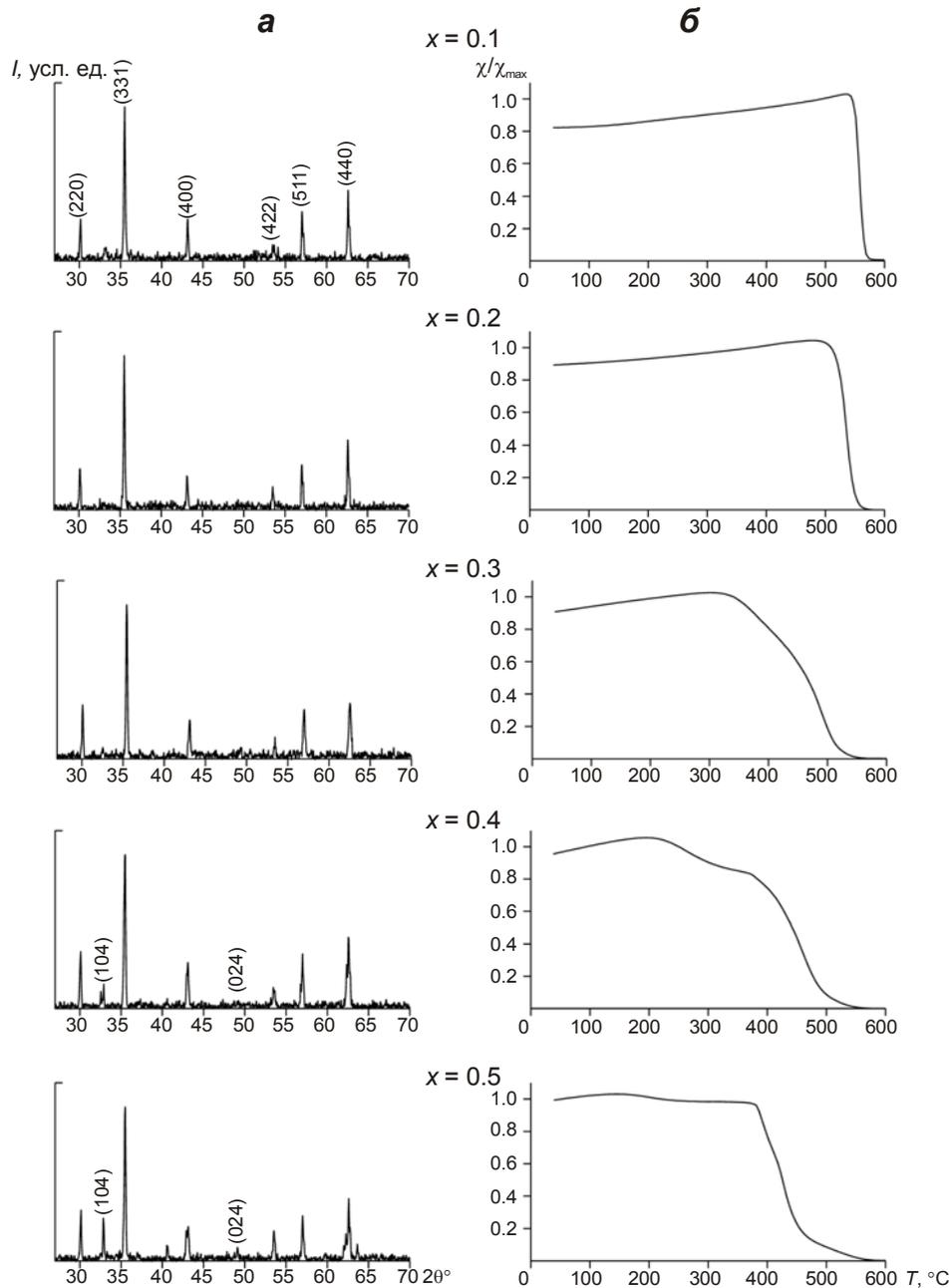


Рис. 2. То же, что на рис. 1 для синтезированных образцов группы II

Рефлексы шпинельной структуры имеют четкое раздвоение на дифрактограммах образцов группы I, а для образцов группы II пики для меньших углов имеют уширения. Следовательно, шпинелид в составах $x=0.4, 0.5$ – смесь двух фаз с низким и высоким содержанием Mg_2TiO_4 (параметры кристаллической решетки этих фаз различны и в таблице обозначены как a_1, a_2).

Наличие в составах $x=0.4, 0.5$ двух ферритов подтверждается магнитофазовым анализом. Температурные зависимости магнитной восприимчивости свидетельствуют о наличии двух фаз с разными точками Кюри – для одной фазы $T_{C2} \approx 200$ °С, для другой $T_{C1} \approx 500$ °С (см. табл.). Фаза с более низкой точкой Кюри имеет больший параметр ячейки a_2 , т.е. эта фаза отличается бóльшим содержанием Mg_2TiO_4 .

Увеличение времени выдержки в печи до 21 ч приводит к разрушению низкотемпературной фазы, о чем свидетельствует исчезновение сдвоенных рефлексов и изменение характера кривых, приводимых на рис. 2, б (составы $x=0.4, 0.5$). Для составов $x=0.5$ в обеих группах также отмечено появление фазы, близкой к магнетиту, причем для образцов группы II появление “магнетитового хвоста” более заметно.

Результаты измерения температурной зависимости намагниченности синтезированных образцов в поле 0.24 Тл в виде кривых $\sigma_s(T)$ представлены на рис. 3.

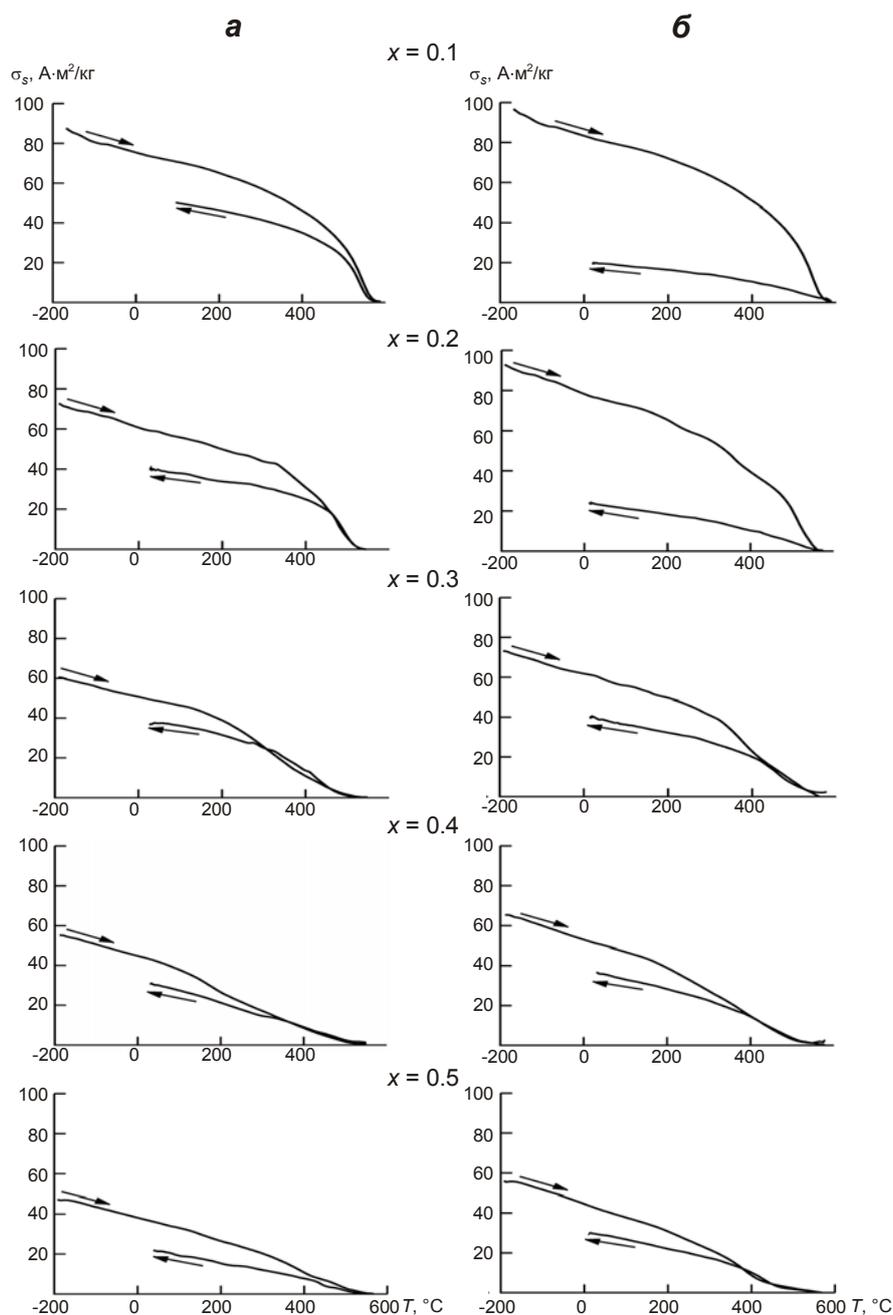


Рис. 3. Зависимость удельной намагниченности в поле $H=0.24$ Тл от температуры для проб минералов $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$ составов $x=0.1-0.5$

a – образцы группы I (выдержка в течение 7 ч); *б* – группы II (выдержка в течение 21 ч). Стрелками показано направление изменения температуры

В соответствии с неелевской классификацией [Neel, 1948], приведенные зависимости относятся к характерному для ферримагнетиков Q -типу. Нагрев на воздухе приводит к серьезным изменениям – для всех составов наблюдается уменьшение удельной намагниченности насыщения. Температура, при которой намагниченность составов исчезает полностью, при этом не меняется, за исключением образцов состава $x=0.3$ обеих групп и $x=0.5$ группы II – в этих случаях наблюдается небольшое (на 3–7 °С) увеличение T_C , определяемой по зависимостям $\sigma_s(T)$ (см. рис. 3). Такие изменения свидетельствуют о переходе исследуемых ферримагнетиков в минерал гематит, не обладающий сильными магнитными свойствами.

В слабом поле ($H=0.2$ мТл) были проведены эксперименты по созданию термоостаточной намагниченности (TRM). При этом для исключения фазовых изменений все измерения выполнялись в атмосфере аргона.

Парциальное размагничивание последовательными нагревами и охлаждениями образца состава $x=0.3$ группы II после создания на нем термоостаточной намагниченности показывает обычный ход кривых разрушения TRM (рис. 4). Такие же зависимости наблюдались для всех синтезированных нами однофазных составов $x=0.1, 0.2, 0.3$ независимо от времени выдержки образцов.

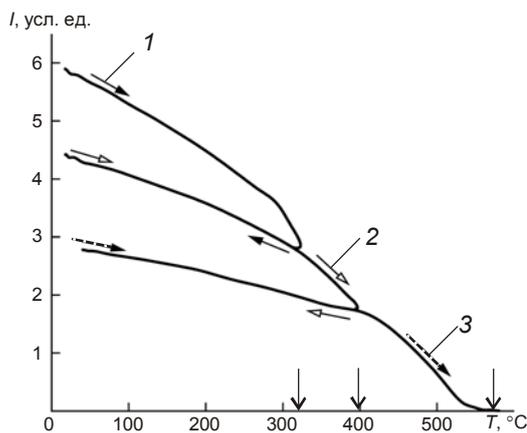


Рис. 4. Парциальное разрушение TRM образца состава $x=0.3$ группы II в результате трех циклов “нагрев–охлаждение”: 1 – $T_{нагр}=320$ °С, 2 – $T_{нагр}=400$ °С, 3 – $T_{нагр}=590$ °С. Здесь и далее стрелками возле кривых показано направление изменения температуры внутри цикла; на горизонтальной оси – максимальная температура нагрева для каждого из циклов

Как было показано выше, магнитные свойства образцов состава $x=0.5$ из группы I определяют две шпинельные фазы. В поле 0.2 мТл формировались два вида намагниченности – термоостаточная (TRM) и парциальная термоостаточная ($pTRM$). Разрушение TRM нагревом до $T=310$ °С, превышающей $T_{C2}=260$ °С для этого состава, и последующее охлаждение при отсутствии поля демонстрирует эффект аномального уменьшения намагниченности (рис. 5).

Аналогичное уменьшение остаточной намагниченности наблюдалось при охлаждении $pTRM$, созданной в интервале температур 525–300 °С (рис. 6, кривая 1). Такое поведение TRM и $pTRM$ свидетельствует о наличии взаимодействия между шпинельными фазами, вероятно, магнитоэлектрического характера, так как при создании термонамагниченности в поле 0.2 мТл никаких особенностей во всем температурном интервале обнаружено не было (рис. 6, кривая 2). Такой же, но менее выраженный, эффект наблюдался и для всех остальных многофазных синтезированных нами твердых растворов титаномагнетитов $x=0.4, 0.5$ вне зависимости от времени их выдержки в печи.

Проведенные исследования смесимости твердых растворов $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$ позволили получить сведения об особенностях образования титаномагнетитов рассматриваемой серии составов. Одной из этих особенностей является полная смесимость

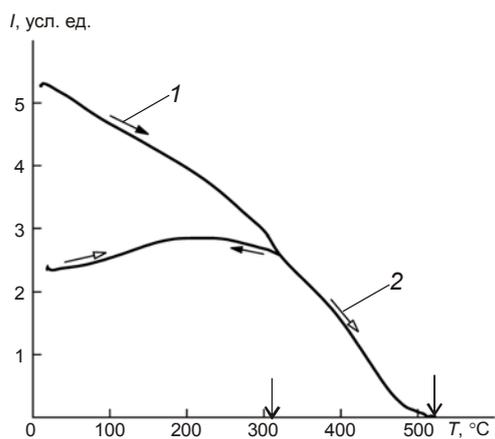


Рис. 5. Разрушение *TRM* феррита состава $x=0.5$ (группа I) при двух циклах “нагрев–охлаждение”: 1 – $T_{\text{нагр}}=310$ °C, 2 – $T_{\text{нагр}}=525$ °C

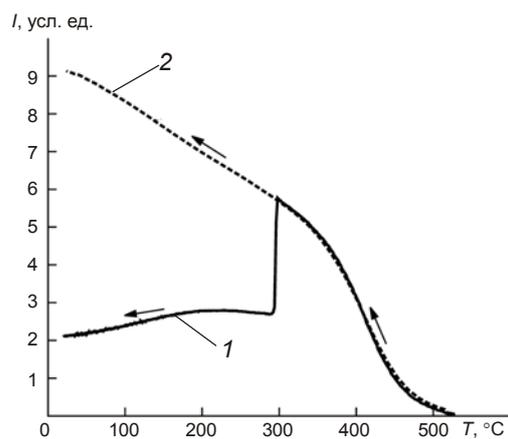


Рис. 6. Создание *pTRM* (кривая 1) в интервале $T=525-300$ °C и термонамагниченности (кривая 2) в поле 0.2 мТл для состава $x=0.5$ (7 ч)

составов $x=0.1, 0.2, 0.3$, температура Кюри которых находится в пределах 490–560 °C. Вхождение небольшого количества катионов Mg и Ti не приводит к серьезным структурным трансформациям, в связи с чем составы с $x < 0.3$ могут считаться достаточно стабильными. При нормальном давлении кислорода и температурах более 300 °C за счет окисления минералов могут происходить фазовые изменения, приводящие к переходу шпинелидов в гематит.

Мы считаем, что при низких (близких к комнатной) температурах естественная термоостаточная намагниченность, созданная в природе на минералах $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$), достаточно стабильна, может сохраняться в течение длительного времени и, благодаря этому, иметь высокую степень палеоинформативности.

Другой особенностью исследуемой серии является распад составов $x=0.4, 0.5$ в процессе синтеза на несколько фаз и его зависимость от времени высокотемпературной выдержки. Можно предположить, что образование смеси шпинелидов происходит поэтапно. Сначала формируются шпинели, близкие по составу к крайним членам ряда $FeFe_2O_4$ и Mg_2TiO_4 . Твердофазная реакция между двумя шпинелидами не происходит вследствие распада кандилита Mg_2TiO_4 на MgO и $MgTiO_3$. Дальнейшая реакция происходит в сторону формирования магнезиального магнетита и гейкилита ($MgTiO_3$).

Многофазная структура синтезированных нами образцов состава $x=0.4, 0.5$ в некоторой степени соответствует структуре естественных высокомагнезиальных титаномагнетитов, исследованных в работе [Жуляева и др., 1971]. Для этих титаномагнетитов также характерно наличие двух фаз со структурой шпинели с параметрами элементарной ячейки 8.40–8.42 и 8.46 Å; суммарные анализы составов показали присутствие фаз магнетита (57 мол. %), магнезиальной ульвошпинели (37 мол. %) и ильменита (5.7 мол. %).

Похожие результаты приведены в работе [Oktyabrsky et al., 1992], в которой по данным рентгенофазового анализа природных магнезиальных титаномагнетитов значения параметра элементарной ячейки лежат в диапазоне 8.37–8.43 Å. В работе [Gittins, Fawcett, Rucklidge, 1982] также было описано несколько композиций минералов из системы $Mg_2TiO_4-MgFe_2O_4-FeFe_2O_4$. Присутствие гейкилита $MgTiO_3$ отмечалось только в составах с высоким (более 50 %) содержанием компоненты Mg_2TiO_4 ; в составах, богатых магнетитом (больше 80%), гейкилит не наблюдался.

Полученное качественное соответствие экспериментальных данных по синтезированным и естественным высокомагнезиальным титаномагнетитам позволяет составить представление о термодинамических условиях формирования горных пород, содержащих эти минералы. Возможной причиной образования структур распада является низкая скорость остывания магмы, позволяющая ей находиться длительное время при температурах 900–1100 °С. В этом случае термоостаточная намагниченность, приобретаемая при температурах ниже 600 °С, в целом будет образована на сформированном при остывании породы многофазном твердом растворе магниевого титаномагнетита.

Говорить о стабильности композиций $x=0.4, 0.5$ в течение геологического времени сложно, хотя титаномагнетиты $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{--FeTiO}_4$ при быстром охлаждении в океанических базальтах остаются однородными на протяжении длительного времени [Печерский, Геншафт, 2001]. Можно также говорить о стабильности в нормальных условиях кандилита Mg_2TiO_4 . Проведенные на воздухе измерения $\sigma_s(T)$ показывают, что нагревы магнезиальных титаномагнетитов приводят к их окислению с образованием имеющей ромбодрическую кристаллическую структуру фазы – гематита, который не наблюдается в природных минеральных ассоциациях высокомагнезиальных титаномагнетитов.

Выводы

Обнаруженный нами эффект частичного самообращения намагниченности на составах $x=0.4, 0.5$ исключает рассматриваемые титаномагнетиты из числа носителей достоверной информации о древнем магнитном поле. В естественной среде присутствие отрицательного магнитостатического взаимодействия между магнитными составляющими высокомагнезиальных титаномагнетитов может исказить изначально сформированную *TRM* в течение длительного геологического времени.

В целом результаты исследования синтезированных образцов состава $x\text{Mg}_2\text{TiO}_4(1-x)\text{FeFe}_2\text{O}_4$ позволяют говорить о сложных особенностях вхождения катионов Mg в титаномагнетиты, которые приводят к изменениям структуры и состава шпинельной компоненты, отвечающей за магнитные свойства.

Показано, что магнитные свойства магневых титаномагнетитов зависят от состава магмы (содержания магния и титана), а также от температурных условий формирования горной породы.

Изучение смесимости в системе минералов $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{--FeFe}_2\text{O}_4$ продемонстрировало возможность образования высокомагнезиальных титаномагнетитов в виде структур распада при высоких температурах, ниже которых будет формироваться термоостаточная намагниченность на сложном фазовом составе. При этом данные формы минералов не могут быть использованы как источники палеомагнитной информации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-05-00514).

Литература

- Бугаев М.С., Звезгинцев А.Г., Белоброва И.А. Самообращение намагниченности магнезиальных титаномагнетитов // Физика Земли. 1972. № 5. С.53–59.
Геншафт Ю.С., Гареев А.К., Цельмович В.А. Особенности вхождения примесных атомов Al, Mg, Mn в структуру титаномагнетита // Физика Земли. 2008. № 1. С.81–86.

- Гортер Е.В. Намагниченность насыщения и кристаллохимия ферромагнитных окислов // УФН. 1955. № 57. С.279–346.
- Диденко А.Н., Пейве А.А., Тихонов Л.В. Петромагнитные и петрологические вариации вдоль Срединно-Атлантического и юго-западного Индийского хребтов в районе тройного сочленения Буве // Физика Земли. 1999. № 12. С.47–66.
- Жиляева В.А., Колесников Л.В., Петрова Г.Н. О частичном самообращении намагниченности у природных ферромагнетиков ряда $Fe_2TiO_4-Mg_2TiO_4$ // Изв. АН СССР. Сер. геофиз. 1970. № 10. С.59–71.
- Жиляева В.А., Колесников Л.В., Петрова Г.Н., Тихонов Л.В. Самообращение в магнетиальных титаномагнетитах и его физическая природа // Физика Земли. 1971. № 6. С.48–56.
- Кудрявцева Г.П. Ферромагнетизм природных оксидов. М.: Недра, 1988. 232 с.
- Максимочкин В.И., Мбеле Ж.Р., Трухин В.И., Шрейдер А.А. Палеонапряженность геомагнитного поля в последние полмиллиона лет в районах Красного моря и юга САХ // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2010. № 6. С.99–105.
- Максимочкин В.И., Трухин В.И., Гарифуллин Н.М., Хасанов Н.А. Автоматизированный высокочувствительный вибрационный магнитометр // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 5. С.1–6.
- Печерский Д.М., Геншафт Ю.С. Петромагнетизм континентальной литосферы и природа региональных магнитных аномалий: обзор // Российский журнал наук о Земле. 2001. Т. 3, № 2. С.97–124.
- Чечерников В.И. Магнитные измерения. М.: МГУ, 1969. 388 с.
- Щепеткин А.А., Двинин В.И. Кристаллохимические особенности твердых растворов между 3-2 и 4-2 шпинелями // Неорганические материалы. 1970. № 8. С.1470–1474.
- Day R., Fuller M., Schmidt V.A. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence // Phys. Earth Planet. Inter. 1977. N 13. С.260–266.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., Bowles J.F.W., Vaughan D.J. Rock-forming minerals, volume 5A: non-silicates: oxides, hydroxides and sulphides. Geological Society of London. 2011. 920 p.
- Gittins J., Fawcett J.J., Rucklidge J.C. An occurrence of the spinel end-member Mg_2TiO_4 and related spinel solid solutions // Mineralogical Magazine. 1982. V. 45. P.135–137.
- Lewis M. Some experiments on synthetic titanomagnetites // Geophys. J. Inter. 1968. V. 16. P.295–310.
- Neel L. Propriétés magnetiques des ferrites. Ferrimagnetisme et antiferromagnetisme // Ann. Phys. 1948. V. 3. P.137–198.
- Oktyabrsky R.A., Shcheka S.A., Lennikov A.M., Afanasyeva T.B. The first occurrence of qandilite in Russia // Mineralogical Magazine. 1992. V. 56. P.385–389.
- Silva M.R.S., Souza S.C., Santos I.M.G., Cassia-Santos M.R., Soledade L.E.B., Souza A.G., Lima S.J.G., Longo E. Stability studies on undoped and doped Mg_2TiO_4 , obtained by the polymeric precursor method // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2005. V. 79. P.421–424.

Сведения об авторах

ГУБАЙДУЛЛИН Ренальд Рафаилович – лаборант, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета. 453103, г. Стерлитамак, пр. Ленина, д. 49. Тел.: 8(3473) 43-45-67. E-mail: web.renald@gmail.com

МАКСИМОЧКИН Валерий Иванович – доктор физико-математических наук, профессор, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. Тел.: 8(499) 939-48-81. E-mail: maxvi@phys.msu.ru

ГАРЕЕВА Магира Ямгетдиновна – кандидат физико-математических наук, профессор, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета. 453103, г. Стерлитамак, пр. Ленина, д. 49. Тел.: 8(3473) 43-45-67. E-mail: gareeva54@inbox.ru

БИККУЛОВА Нурия Нагимьяновна – доктор физико-математических наук, профессор, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета. 453103, г. Стерлитамак, пр. Ленина, д. 49. Тел.: 8(3473) 43-45-67. E-mail: bickulova@mail.ru

FEATURES OF FORMATION OF $Mg_2TiO_4-FeFe_2O_4$ TITANOMAGNETITES

R.R. Gubaidullin¹, V.I. Maksimochkin², M.Ya. Gareeva¹,
N.N. Bikkulova¹

¹ *Sterlitamak Branch, Bashkir State University, Sterlitamak, Russia*

² *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

Abstract. The paper presents an investigation into features of formation of magnesium-containing titanomagnetites series $xMg_2TiO_4(1-x)FeFe_2O_4$ in the thermodynamic conditions of forming them in the rocks of the Earth's crust. Studies have allocated compositions formed as a single-phase (with $x=0.1, 0.2, 0.3$) and a multi-phase ($x=0.4, 0.5$) ferrimagnetic minerals. Formation of multiphase grains minerals at temperatures exceeding the maximum Curie point, allows thermoremanent magnetization to emerge on the complex phase composition. Agreement between the experimental data obtained on synthesized and natural magnesium-containing titanomagnetites allows the use of minerals series $Mg_2TiO_4-FeFe_2O_4$ as sources of paleomagnetic information.

Keywords: magnesium-titanomagnetites, qandilite, miscibility of solid solutions, X-ray analysis, magnetic characteristics.