

По-видимому, в составе исследуемого монацита есть некоторая примесь как чералита (Ca, Ce, La, Th) (PO<sub>4</sub>), но мало, так и хаттонита ThSiO<sub>4</sub> — несколько больше.

Описанный монацит близок по составу редких земель к монациту [3], но отличается от других [1–3] прежде всего высоким содержанием тория и, соответственно, заниженным процентом редких земель, среди которых наблюдается повышенные против обычных составов содержания Pr, Nd, Sm, Gd, Tm, Yb, La и пониженное количество La и Ce (рис. 3).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корнетова В.А. Дендритовидное радиально-лучистое сростание колумбита, самарскита и монацита в пегматитах Сибири. — В кн.: Минералы СССР, М., 1964, вып. 15.
2. Корнетова В.А. Об ассоциации ильменорутила и монацита в пегматитах Сибири. Вып. 14.
3. Корнетова В.А., Г.М. Варшал. Сростание ксенотима с монацитом и распределение в них редкоземельных элементов. — В кн.: Химический анализ минералов и их химический состав, 1964.

УДК 549.514.91

А.С. САВЕЛЬЕВ, Н.С. БАРСУКОВА, Л.Б. ЧИСТОВ,  
Ю.К. КОМАРОВ, Д.Г. АНДРИАНОВ

### О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В БАДДЕЛЕИТЕ

Бадделейт (ZrO<sub>2</sub>) является типоморфным минералом анатит-форстерит-магнетитовых пород и карбонатитов, связанных с массивами ультраосновных-щелочных пород. При переработке магнетитовых руд он является попутным полезным минералом, извлекаемым из хвостов магнитной сепарации. Доводка бадделейтового концентрата проводится по обжиг-магнитной схеме, предусматривающей отделение бадделейта от минералов-примесей на основе контрастности их магнитных свойств [1]. Бадделейт представлен таблитчатыми по (100) коротко и длиннопризматическими кристаллами размером от 0,05 до 0,5 мм. Выделяются черные, темно-коричневые и светло-коричневые разности бадделейта. Прокаливание на воздухе приводит к полному обесцвечиванию бадделейта, обжиг в восстановительных условиях придает ему сиреневато-серую окраску.

Химическим и спектральным анализами в бадделейте установлено наличие элементов-примесей, составляющих сотые доли процентов: магний, железо, титан, сера и др. [2].

Как известно, одной из важнейших характеристик минералов является их магнитная восприимчивость. В литературе для бадделейта приводятся значения  $\chi = (+0,59 \div +5,1) \cdot 10^{-6} \frac{\text{ед. CGSM}}{\Gamma}$  [3]. В то же время указывается, что чистая двуокись

циркония диамагнитна:  $\chi = -0,112 \cdot 10^{-6} \frac{\text{ед. CGSM}}{\Gamma}$  [3], [4]. Отсюда ясно, что магнитные свойства бадделейта определяются присутствующими в нем примесями. Однако форма нахождения магнитных примесей в бадделейте до сих пор не изучена. Вместе с тем определение форм нахождения этих примесей и их превращений в процессе термической обработки бадделейта имеет как теоретический, так и практический интерес.

Следует также заметить, что приводимые в литературе значения магнитной восприимчивости не сопровождаются указанием величин магнитных полей, в которых проводились измерения. В то же время известно, что в случае присутствия ферромагнитных фаз магнитная восприимчивость зависит от напряженности магнитного поля [5], [6]. Изучение зависимости магнитной восприимчивости от величины магнитного поля позволяет разделить вклад в ее величину ферромагнитных и немагнитных фаз. Проведение таких исследований при различных температурах делает возможным в ряде случаев идентификацию ферромагнитных фаз.

Как известно, для диа- и парамагнетиков в слабых магнитных полях магнитная восприимчивость  $\chi_{\text{нм}}$  не зависит от величины магнитного поля, тогда как у ферромагнетиков магнитный момент (намагниченность) нелинейно зависит от поля и достигает насыщения ( $M_{\text{нас}}$ ) в достаточно слабых полях. Поэтому в случае смесей ферро-

магнитной и немагнитной фаз суммарный магнитный момент в магнитных полях, больших поля насыщения ферромагнитной фазы равен:

$$M = \chi_{\text{нм}} H + M_{\text{нас}}, \quad (1)$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля.

В этом случае измеряемая магнитная восприимчивость определяется выражением:

$$\chi_{\text{изм}} = \frac{M}{H} = \chi_{\text{нм}} + \frac{M_{\text{нас}}}{H}. \quad (2)$$

Таким образом, имеется линейная зависимость между измеряемой величиной магнитной восприимчивости и величиной обратной напряженности магнитного поля (рис.1). Тангенс угла наклона этой прямой определяет величину магнитного момента насыщения ферромагнитной фазы, а величина, отсекаемая на оси ординат, представляет собой магнитную восприимчивость немагнитной фазы. Проводя подобные измерения при различных температурах, можно получить зависимости  $\chi(T)$  и  $M_{\text{нас}}(T)$ .

Измерения выполнялись на установке, описанной ранее [7], в магнитных полях до 15 кЭ. В установке предусмотрена стабилизация магнитного поля и температуры. Применялись электронные микровесы ЭМ-1-3М, обладающие высокой чувствительностью (1 мкг), что позволяло производить измерения на образцах малой массы. Для измерений использовались навески бадделеита весом  $\sim 20$  мг. Поскольку размер зерен бадделеита не превышал 0,2–0,4 мм, измеряемый образец состоял из достаточно большого числа зерен и поэтому его свойства были изотропны, несмотря на анизотропию свойств монокристаллов. Бадделеит помещали в маленькие полиэтиленовые пакеты, которые приклеивались к кварцевой нити подвеса микровесов. Магнитная восприимчивость бадделеита определялась по разности измеренной величины и восприимчивости пакета.

Измерения магнитной восприимчивости проводились на бадделеите, отобранном из продуктов доводки черного концентрата до технической двуокиси циркония, проводимого по обжиг-магнитной схеме. Эта схема предусматривает магнитную сепарацию в слабом поле ( $\sim 2$  кЭ) для очистки от сильномагнитных минералов, окислительный обжиг и магнитную сепарацию в сильном поле (10–12 кЭ) для удаления слабомагнитных минералов [1].

Исследованы следующие образцы:

- светло- и темно-коричневый бадделеит из концентрата до обжига,
- бадделеиты из немагнитной фракции обожженного концентрата,
- бадделеит после восстановительного обжига,
- исходный и обожженный бадделеиты после обработки в смеси  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (1 : 1).

Результаты проведенных измерений помещены в таблице и иллюстрируются рисунками 2, а и б.

Для всех образцов в исследованном диапазоне температур 77–300 К наблюдается четкая линейная зависимость  $\chi = f\left(\frac{1}{H}\right)$ , что убедительно свидетельствует о присутствии в них микровключений ферромагнитных фаз (рис. 1). Полученные температурные зависимости магнитного момента насыщения этих ферромагнитных включений существенно различны у проб, прошедших и не прошедших стадию обжига (рис. 2, а).

На кривых температурных зависимостей магнитной восприимчивости немагнитной фазы наблюдается линейная зависимость  $\chi_{\text{нм}} = f\left(\frac{1}{H}\right)$  в области низких температур, при температурах выше 200 К  $\chi$  зависит от температуры более сложным образом.

Как известно [8], магнитные свойства горных пород и минералов определяются прежде всего присутствием окислов тройной системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO--TiO}_2$ , а железо и титан, согласно данным химического анализа, являются одними из основных примесей в бадделеите.

Исходя из этого, проанализируем полученные экспериментальные данные. Так, на кривых  $M_{\text{нас}} = f(T)$  (рис. 2, а) наблюдается минимум вблизи температур 250–260 К. Этот минимум свойствен гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), который испытывает в этой области фазовый магнитный переход (так называемый переход Морина), в результате которого выше этой температуры он становится слабым ферромагнетиком [9].

Низкотемпературная часть кривой  $M_{\text{нас}} = f(T)$  для необожженного бадделеита характеризуется слабой зависимостью  $M_{\text{нас}}$  от температуры. Такая зависимость типична

Результаты исследования магнитных свойств бадделита

№ п/п	Исследуемые образцы	Магнитная восприимчивость ( $10^{-6}$ ед. $\frac{\text{CGSM}}{\Gamma}$ )			Магнитный момент насыщения ферромагнитных фаз ( $10^{-2}$ ед. $\frac{\text{CGSM}}{\Gamma}$ )	Содержание в %			
		$H = 2 \text{ кЭ}$	$H = 10 \text{ кЭ}$	$\chi_{\text{нм}}$		изоморфное железо	магнетит	гематит	ильменогематит
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Бадделит светлокоричневый	3,8±5,1	0,71±1,16	0,0±0,2	0,73±1,03	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	0,3	—
2	Бадделит черный	1,8±2,8	0,37±0,62	0,005±0,18	0,33±0,56	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	0,15	—
3	Бадделит, обработанный в HCl и HNO <sub>3</sub>	0,54 ± 0,65	0,13	0,03	0,10	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	—
4	Бадделит, растертый и обработанный в HCl и HNO <sub>3</sub>	0,46	0,23	0,17	0,05	—	—	—	—
5	Бадделит светлокоричневый, после окислительного обжига 900°С	2,4±3,0	0,53±0,6	0,0±0,05	0,48±0,61	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	0,2	$2,10^{-3}$
6	Бадделит черный после окислительного обжига 900°С	2,1±3,7	0,37±0,81	-0,07±0,09	0,44±0,73	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$0,4 \cdot 10^{-2}$	0,15	$1 \cdot 10^{-3}$
7	Бадделит после обжига 900°С (промышленная печь)	3,6±4,39	0,63±1,10	-0,1±0,3	0,7±0,8	—	—	—	—
8	Бадделит после обжига 900°С, обработанный в HCl, HNO <sub>3</sub>	0,63±0,66	0,11±0,10	-0,02	0,13	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	$0,5 \cdot 10^{-3}$
9	Бадделит после обжига 900°С, растертый и обработанный в HCl, HNO <sub>3</sub>	0,16	-0,10	-0,17	0,07	—	—	—	—
10	Бадделит после обжига 900°С с включениями	2,7±3,2	0,65±0,78	0,06±0,18	0,57±0,60	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$0,5 \cdot 10^{-2}$	1,0	$8 \cdot 10^{-3}$
11	Бадделит после восстановительного обжига	7,0±7,5	1,6±1,9	0,11±0,59	1,28±1,4	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,5	—

Примечание. Приводится диапазон изменений магнитной восприимчивости в полях 2 и 10 кЭ, а также величин  $\chi_{\text{нм}}$  и  $M_{\text{нас}}$  для каждой группы образцов. Содержание магнитных фаз и изоморфное железо оценивалось для одного типичного образца каждой группы. При этом принималось, что магнитный момент насыщения равен 90 ед.  $\frac{\text{CGSM}}{\Gamma}$  для магнетитовой фазы и 60 ед. для  $(\text{FeTiO}_3)_0,8(\text{Fe}_2\text{O}_3)_0,2$  (в обоих случаях при температуре жидкого азота) и 0,2 ед.  $\frac{\text{CGSM}}{\Gamma}$  для гематита (при комнатной температуре). Ввиду чувствительности  $M_{\text{нас}}$  к точному составу фаз оценки носят полуколичественный характер.

Рис. 1. Зависимость измеряемой магнитной восприимчивости бадделеита от напряженности магнитного поля  
Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл.

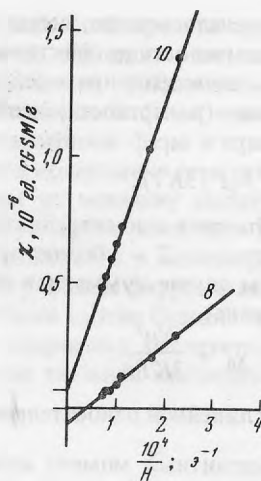
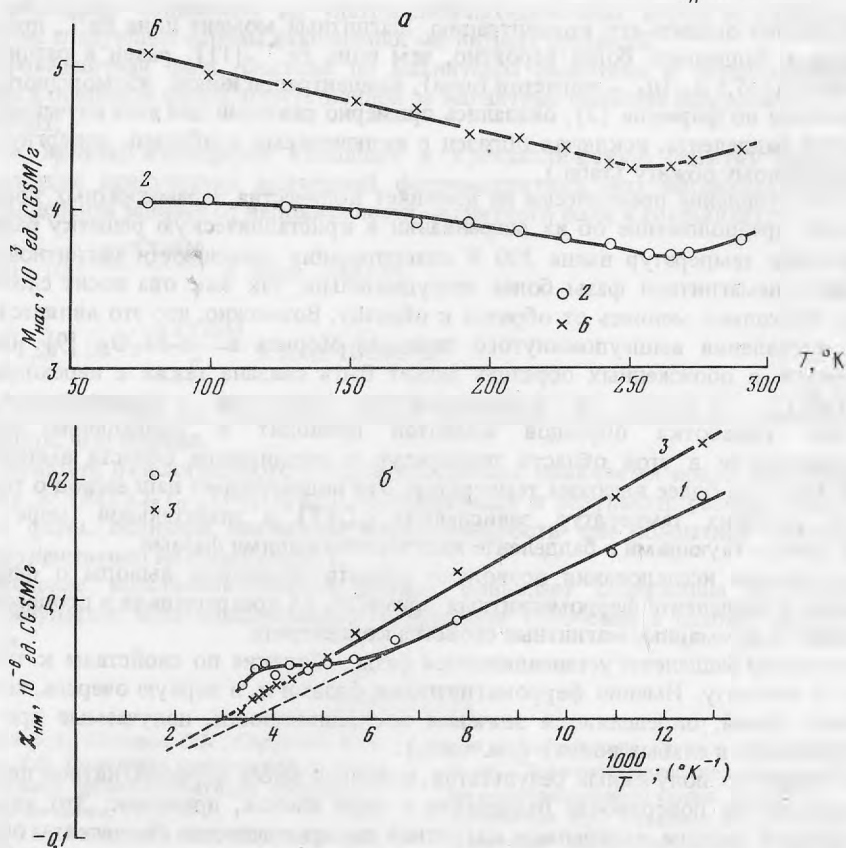


Рис. 2. Зависимость магнитного момента насыщения включений ферромагнитных фаз от температуры (а) и магнитной восприимчивости немагнитной фазы от температуры (б)

Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл.



для сильномагнитных феррошпинелей, имеющих достаточно высокие точки Кюри [8, 10]. В нашем случае наиболее естественно ожидать присутствия фазы, близкой по составу к титаномагнетиту.

Для образцов, прошедших окислительный обжиг (рис. 2, а), зависимость  $M_{\text{нас}} = f(T)$  ниже 250 К носит линейный характер. Вероятно, это связано с присутствием в них фазы  $x \cdot \text{FeTiO}_3(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которая обладает такой зависимостью для значений  $0,5 < x < 0,95$  [8]. По температуре исчезновения линейной зависимости можно оценить значения  $x \approx 0,8$ . Следует отметить, что кривые для бадделеита, прошедшего обжиг, свидетельствует о том, что в этом случае также присутствует сильномагнитная шпинельная фаза.

Вывод о присутствии в бадделеите микровключений ферромагнитных минералов подтверждается также данными по образцам, обработанным кислотой. Для них наблюдаются существенно меньшие значения магнитной восприимчивости, что указывает на растворение минералов железа.

Как отмечалось выше, чистая двуокись циркония является диамагнетиком и поэтому ее восприимчивость  $\chi_0$  фактически не зависит от температуры. В то же время восприимчивость элементов-примесей с частично заполненными внутренними электронными оболочками (в частности, железа, изоморфно входящего в бадделейт) подчиняется закону Кюри:

$$\chi_{\text{гр}} = N\mu^2/3KT\rho, \quad (3)$$

где  $N$  – объемная концентрация атомов примеси,  $\rho$  – плотность вещества,  $K$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\mu$  – магнитный момент атома примеси.

В таком случае суммарная восприимчивость неферромагнитной фазы образцов бадделейта равна:

$$\chi_{\text{нм}} = \chi_0 + \frac{N\mu^2}{3KT\rho},$$

т. е. будет линейной относительно  $1/T$ , что подтверждается экспериментально (рис. 2, б).

Зная магнитный момент атома примеси, по наклону прямой  $\chi_{\text{нм}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  можно количественно оценить его концентрацию. Магнитный момент иона  $\text{Fe}^{2+}$ , присутствие которого в бадделейте более вероятно, чем иона  $\text{Fe}^{3+}$  [11], равен в различных веществах  $5,2\text{--}5,5 \mu_6$  ( $\mu_6$  – магнетон Бора). Концентрации ионов изоморфного железа, вычисленные по формуле (3), оказались примерно равными для всех изученных разновидностей бадделейта, исключая образец с включениями и образец, повернутый восстановительному обжигу (табл.).

То, что травление практически не изменяет количества парамагнитных ионов, подтверждает предположение об их встраивании в кристаллическую решетку бадделейта.

В области температур выше 200 К интерпретация зависимости магнитной восприимчивости немагнитной фазы более затруднительна, так как она носит сложный характер, несколько меняясь от образца к образцу. Возможно, что это является результатом проявления вышеупомянутого перехода Морина в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [9]. Подобная зависимость в обожженных образцах может быть связана также с переходом фазы  $x \cdot \text{FeTiO}_3 (1-x) \text{Fe}_2\text{O}_3$  из ферромагнитного состояния в парамагнитное. Отметим, что обработка образцов кислотой приводит к уменьшению магнитной восприимчивости в этой области температур и расширению области выполнимости закона Кюри до более высоких температур. Это подтверждает наш вывод о том, что в области высоких температур зависимость  $\chi_{\text{нм}}(T)$  в значительной мере определяется присутствующими в бадделейте железосодержащими фазами.

Проведенные исследования позволяют сделать некоторые выводы о формах нахождения в бадделейте ферромагнитных примесей, их превращениях в процессе обжига и влиянии на суммарные магнитные свойства концентрата.

В исходном бадделейте устанавливаются фазы, близкие по свойствам к титаномагнетиту и гематиту. Именно ферромагнитными фазами и, в первую очередь, магнетитоподобной фазой, определяются значения восприимчивости, получаемые при измерениях (особенно в слабых полях) (см. табл.).

Как видно из полученных результатов, основная масса ферромагнитной фазы сконцентрирована на поверхности бадделейта в виде пленок, примазок. Это хорошо иллюстрируется резким изменением магнитной восприимчивости бадделейта, обработанного в кислотах без разрушения его кристаллов: от  $(2 \div 3) \cdot 10^{-6} \frac{\text{ед. CGSM}}{\Gamma}$  до

$(0,5 \div 0,6) \cdot 10^{-6} \frac{\text{ед. CGSM}}{\Gamma}$ . Предварительное растирание перед обработкой в кислотах бадделейта до тонкого порошка дополнительно снижает величину восприимчивости, однако это изменение менее существенно.

Содержание ферромагнитных фаз в светлоокрашенных разностях бадделейта даже несколько выше, чем в темных. Следовательно, на окраску минерала эти фазы не влияют, она определяется радиационными нарушениями кристалла.

Для объяснения изменений, наблюдающихся в результате окислительного обжига заметим, что согласно литературным данным [10, 12] нагревание титаномагнетита на воздухе не является чисто окислительным процессом, а сопровождается явлениями распада твердого раствора. При этом наблюдается выпадение фаз, обогащенных титаном (например ильменита), в результате чего исходный титаномагнетит приближается

по составу к чистому магнетиту. По всей видимости, подобный процесс при окислительном обжиге бадделеита наблюдается и в нашем случае. Действительно, как указывалось выше, в образцах, прошедших обжиг, обнаруживается дополнительная фаза, близкая по составу к  $(\text{FeTiO}_3)_{0,8}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,2}$ . Содержание этой фазы, однако, весьма незначительно (см. табл.), поэтому количество магнетитовой фазы в процессе обжига практически не меняется. Не изменяется заметно и содержание гематита. В силу этого не наблюдается также заметного влияния обжига на величину магнитной восприимчивости бадделеита при комнатной температуре. Некоторое различие в значениях восприимчивости в слабых полях для образцов, подвергавшихся и неподвергавшихся обжигу, может быть связано с несколько различным содержанием ферромагнитных фаз в исходном материале этих проб, отобранных из одной общей партии бадделеита.

Восстановительный обжиг приводит к повышению содержания магнетитовой фазы в бадделеите. Как следствие эти образцы имеют высокие значения магнитной восприимчивости.

#### ВЫВОДЫ

1 В природном бадделеите из ультраосновных-щелочных пород и карбонатов установлены следующие формы нахождения магнитных примесей:

а) ферромагнитная фаза, близкая по магнитным свойствам к титаномагнетиту и являющаяся основной фазой, ответственной за магнитные свойства бадделеита;

б) гематит;

в) ионы железа, изоморфно входящие в кристаллическую решетку бадделеита.

2. Вследствие присутствия включений ферромагнитных фаз магнитная восприимчивость бадделеита зависит от напряженности магнитного поля и составляет:

$$+(2 \div 5) \cdot 10^{-6} \frac{\text{ед. CGSM}}{\Gamma} \text{ в поле } 2000 \text{ Э,}$$

$$+(0,4 \div 1,2) \cdot 10^{-6} \frac{\text{ед. CGSM}}{\Gamma} \text{ в поле } 10000 \text{ Э.}$$

Светлые разновидности бадделеита имеют несколько более высокие значения восприимчивости, чем темные.

3. В результате окислительного обжига в образцах появляется новая фаза, близкая по составу к  $(\text{FeTiO}_3)_{0,8}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,2}$ , возникающая в результате распада титаномагнетитовой фазы. Величина магнитной восприимчивости при комнатной температуре при этом существенно не изменяется.

4. Проведение восстановительного обжига повышает содержание магнетитовой фазы, в результате чего восприимчивость образцов (особенно в слабых полях) увеличивается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Доронин Н.А., Комаров О.К., Сафронов Е.К., Чистов Л.Б. Получение технической двуокиси циркония обжиг-магнитным способом. — Цветные металлы, 1971, № 2.
2. Чистов Л.Б., Барсукова Н.С., Сафронов Е.К. О химическом составе бадделеита из массива щелочно-ультраосновных пород и карбонатов и формах нахождения в нем элементов-примесей. ИМГРЭ. Исследования в области прикладной минералогии и кристаллохимии. М., 1973.
3. Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А. Минералогический справочник технолога-обогатителя. Недра, 1978.
4. Таблицы физических величин. Под ред. И.К. Кикоина. Атомиздат 1976.
5. Вальтер А.А., Еременко Г.К. О влиянии ферромагнитных примесей на магнитную восприимчивость слабомагнитных минералов. — Конституция и свойства минералов, 1970, № 4.
6. Дюбровольская Н.В. Магнитные свойства некоторых диа- и парамагнитных минералов и воздействие на них ультразвука. — В кн.: Электрофизические методы обработки редкометалльного сырья. М., 1972.
7. Андрианов Д.Г., Савельев А.С., Фистуль В.И. Магнитная восприимчивость арсен-ца галлия, сильно легированного теллуром. — Физика и техника полупроводников, 1972, 6, № 5.
8. Nagata T. Магнетизм горных пород. Мир, 1965.
9. Lin S.T. Properties of Hematite Single Crystals. I. Magnetization Isotherms, Antiferromagnetic Susceptibility and Weak Ferromagnetism of a Natural Crystals. — Physical Review, 1959, v. 116, N 6.
10. Яновский Б.М. Земной магнетизм. Изд-во ЛГУ, 1978.
11. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. Атомиздат, 1973.
12. Барсанов Г.П., Колесников Л.В., Сергеева Н.Е. Зависимость точки Кюри природных ферритов-шпинелей от их химического состава. — В кн.: Проблемы геохимии. Наука, 1965.