

УДК 631.416

## МАГНИТОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАГНЕТИТА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И ОТЛОЖЕНИЙ

Н. А. Седьмов<sup>\*)</sup>, В. Ф. Бабанин<sup>\*)</sup>, В. В. Морозов<sup>\*)</sup>, А. А. Залуцкий<sup>\*)</sup>,  
В. И. Трухин, С. А. Шоба

(кафедра физики Земли)

С помощью мёссбауэровской спектроскопии, магнитных измерений, рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии и элементарного микроанализа исследованы магнитные фракции, выделенные из различных типов отложений и почв. В изученных магнитных фракциях основная составная часть представлена магнетиком. По форме мёссбауэровского спектра, ширине и интенсивности линий установлены магнитные и минералогические особенности природного магнетита и рассчитана степень вакансий в его структуре ( $v = 0.03 \div 0.14$ ). Показано, что этот параметр магнетита определяется окислительно-восстановительной обстановкой в среде их образования.

### Введение

При исследовании почв и осадочных пород самого разного происхождения часто выделяют магнитную фракцию (МФ), которая представляет собой магнитные частицы разнообразной формы с размерами от долей до сотен микрон. Вещество этих магнитных частиц, как правило, имеет высокие магнитные параметры из-за наличия в них магнетита или металлического железа [1, 2].

Магнетиты природного происхождения обнаруживают существенные отличия своих параметров (магнитных, мёссбауэровских, рентген-дифрактометрических и др.) от таковых для чистого стехиометрического магнетита [2–4]. Чаще всего в природных образцах находят нестехиометрические смешанные оксиды, относящиеся к ряду магнетит–маггемит [3]. В некоторых случаях отличие параметров природных образцов связано с наличием изоморфных замещений в структуре магнетита, что в естественных условиях вполне возможно [4]. Совершенно очевидно, что особенности магнитоминералогии природных магнетитов связаны с условиями их образования в почвах и породах. По параметрам магнетитов можно делать выводы об их возможном происхождении и последующем преобразовании. Естественно возникает вопрос: как природа магнетита связана с распределением замещений или вакансий в структуре и особенностями его магнитных свойств.

В данной работе рассмотрена возможность использования данных мёссбауэровской спектроскопии (МС) для описания особенностей природных магнетитов в связи с их генезисом. Положение природного минерала в ряду магнетит–маггемит является чутким индикатором окислительно-восстановительных условий его образования. Эти данные можно использовать для изучения зональности почв, пород, месторождений.

В идеальной структуре обращенной шпинели магнетита  $1/3$  катионов в состоянии  $Fe^{3+}$  и  $1/3$  катионов в состоянии  $Fe^{2+}$  находятся в октаэдрической координации ( $B$ -позиции), а оставшаяся  $1/3$  катионов в состоянии  $Fe^{3+}$  находится в тетраэдрической координации ( $A$ -позиции). Для исследования кристаллохимических и магнитоминералогических особенностей магнетита используют структурно чувствительные методы — рентгеновскую дифрактометрию и МС. При комнатной температуре катионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в октаэдрической координации испытывают электронный обмен, который приводит к тому, что мёссбауэровский спектр магнетита состоит только из двух разрешенных секстетов с разными величинами эффективных магнитных полей на ядрах ( $H_{\text{eff}}$ ). Интенсивности линий в мёссбауэровском спектре пропорциональны числу ионов железа в соответствующих позициях и вероятности поглощения. Поэтому отношение интенсивности линий секстета с большей величиной магнитного поля от  $Fe^{3+}$  в  $A$ -позиции к интенсивности линий секстета с меньшей величиной  $H_{\text{eff}}$  от  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в  $B$ -позициях должно быть равно 0.5. Любое нарушение положений ионов железа в кристаллической решетке приводит к изменению этого отношения. Изменения идеальной структуры магнетита количественно оценивают степень вакансий ( $v$ ) или замещений ( $s$ ) — отношением числа вакансий или замещающих ионов к числу ионов железа в структурной единице кристаллической решетки. От структурных особенностей магнетита зависят и другие параметры мёссбауэровского спектра. Так, например,  $H_{\text{eff}}$  может существенно снижаться (ионы железа в октаэдрических позициях), а может и незначительно увеличиваться (ионы железа в тетраэдрических позициях) при увеличении степени вакансий [3]. Также сложно ведут себя эффективные магнитные поля на ядрах железа в большинстве случаев при увеличении изоморфных замещений. Увеличение  $H_{\text{eff}}$  внутреннего секстета наблюдалось

<sup>\*)</sup> Ярославский государственный технический университет.

при замещении ионов железа диамагнитными ионами ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) в смешанных ферритах [5, 6]. Иногда эффективное магнитное поле сначала до некоторой степени замещений возрастает, а затем начинает уменьшаться [6].

В мёссбауэровских спектрах природных магнетитов всегда нарушено отношение интенсивности внешнего секстета  $A$  к интенсивности внутреннего секстета  $B$  в сторону увеличения. Оно может даже превышать единицу для некоторых природных и синтетических магнетитов [6, 7]. Причем, этот параметр гораздо более чувствителен к структуре, чем эффективное магнитное поле на ядрах железа.

С помощью рентгеновской дифрактометрии замещения и вакансии в структуре магнетита иногда удается различить. Так, по данным работы [8], постоянная решетки  $a$  возрастает в изоморфном ряду магнетит-ульвошпинель (рис. 1, ряд 2), т.е. с ростом титанозамещений. Аналогичная тенденция наблюдается для большинства замещающих ионов (рис. 1, ряд 3 —  $Mn^{2+}$ ) [4]. Только для некоторых двухвалентных замещающих ионов (например, ионы  $Ni^{2+}$ ) наблюдается лишь слабое уменьшение постоянной решетки  $a$  с ростом изоморфных замещений (рис. 1, ряд 4). Замещение ионов железа ионами  $Co^{2+}$  еще более слабо изменяет параметр решетки (рис. 1, ряд 5). Исключение составляет лишь ион меди, наличие которого в структуре шпинели приводит к сильной тетрагональной деформации решетки и резкому уменьшению параметра  $a$ . В то же время в работе [7] было показано, что в ряду магнетит-маггемит параметр решетки  $a$  также уменьшается с ростом степени вакансий в решетке (рис. 1, ряд 1). В этом случае для решения проблемы вакансии-замещения необходимо применить один из методов элементного анализа образца.

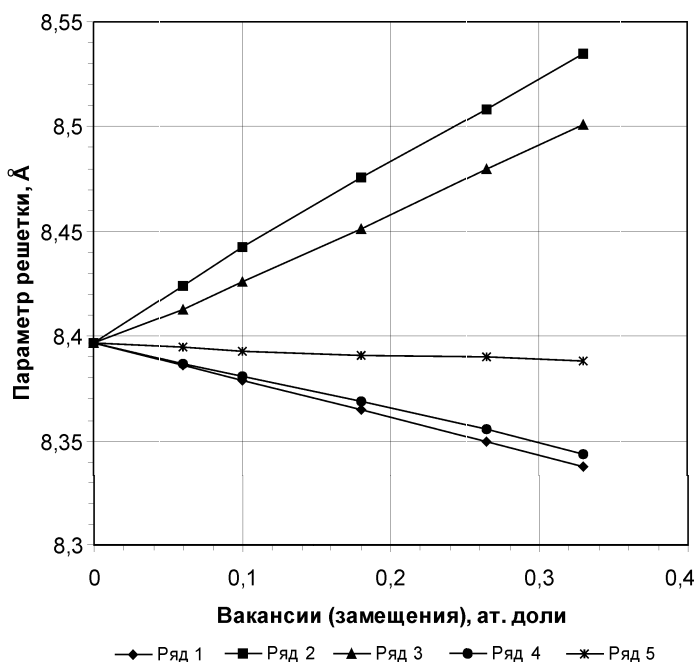


Рис. 1. Зависимость параметра решетки от степени вакансий или замещений

Распределение замещающих катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим узлам кристаллической решетки зависит от многих факторов. Общеизвестно, что тетраэдрическая пустота в шпинельной структуре меньше, чем октаэдрическая. Поскольку трехвалентные ионы имеют меньший радиус, чем двухвалентные, то чаще всего в структуре обращенной шпинели происходит удаление (окисление) или замещение иона двухвалентного железа в октаэдрах. Электронная конфигурация замещающих ионов также имеет значение. Так, например, ионы двухвалентного цинка предпочитают занимать тетраэдры, так как его  $4s, p$ -электроны образуют ковалентные связи с шестью  $2p$ -электронами кислорода. Поэтому возникают четыре связи в направлении углов тетраэдров. Двухвалентный никель предпочитает занимать октаэдры, поскольку такая конфигурация является энергетически более выгодной [5, 6].

Измерение магнитной восприимчивости и намагниченности природных магнетитов также не позволяет уверенно различить изоморфные замещения и вакансии. Чаще всего намагниченность насыщения природного магнетита ниже, чем у стехиометрического. Насколько ниже — зависит от типа замещающих катионов и их структурных положений или вакансий внутри кристаллической решетки. Так, например, намагниченность насыщения при комнатной температуре для марганцевого феррита  $MnFe_2O_4$   $\sigma_s = 80$  Гс  $\cdot$  см<sup>3</sup>/г, а для магниевого феррита  $MgFe_2O_4$  — 27 Гс  $\cdot$  см<sup>3</sup>/г. Температура Кюри также сложным образом зависит от кристаллохимических особенностей магнетита [5, 6].

Связь кристаллохимических особенностей природного магнетита с условиями его образования исследовалась во многих работах [7–9]. Эти работы и собственные исследования авторов [2, 3, 10] позволяют сделать ряд важных утверждений. Так, например магнетит биогенного происхождения обладает рядом особенностей. Во-первых, встречается он в виде наночастиц (размер частиц менее 10 нм), поэтому трудно поддается обнаружению и изучению. Во-вторых, это чаще всего стехиометрический магнетит либо его катион-дефицитные формы, а не изоморфные, из-за чрезвычайно малой вероятности образования твердых растворов внутри клетки живого вещества. Твердые растворы на основе магнетита могут образовываться в почвенной толще вследствие наличия контрастного окислительно-восстановительного режима и большого разнообразия и высокой концентрации замещающих ионов. Наиболее вероятны твердые растворы в образцах, которые образовались при высокой температуре и давлении в неравновесных условиях (техногенные, вулканические и космические частицы).

### Материалы и методы

В настоящей работе нами были исследованы образцы МФ, выделенной с помощью магнитной

сепарации из различных типов отложений в разных регионах России.

Образец №1 отобран из аллювия небольшого ручья, принадлежащего одному из левых притоков в верховьях р. Индигирка (Якутия). Проба была взята из современных четвертичных отложений с глубины 0.2...0.5 м и представляла собой песчано-супесчаный материал с гравием и мелким щебнем коренных пород. Количество МФ в наносах не велико.

Образец №2 был отобран из песчаных наносов вблизи г. Поты. Эти отложения практически целиком состоят из сильномагнитной фракции. Встречается небольшая примесь кварцевого песка в виде сростков с частицами черного с металлическим блеском цвета.

Образец №3 представляет собой МФ, выделенную из гумусового горизонта курского чернозема. Содержание МФ не превышает 0.05% от массы сухого образца почвы.

Образец №4 отмыт из свежих наносов р. Теберда. Содержание МФ составляет доли грамма на килограмм сухой пробы.

Изучены также МФ, выделенные из отложений торфа верховых болот. Образец №5 был выделен из торфяников и заторфованных пород Микулинского межледниковья с глубины до 16 м (возраст 180 тыс. лет). Количество МФ колебалось от сотых долей до нескольких граммов на килограмм сухой породы.

Была выделена МФ из торфяных горизонтов современного верхового болота (образец №6). Магнитной фракции в современном торфе достаточно много и представлена она частицами коричневого цвета.

Образец №7 был выделен из донных отложений со дна Тихого океана (гл. 5700 м). В основном это частицы неправильной формы черного цвета.

Измерение восприимчивости и намагниченности насыщения индивидуальных микрочастиц проводили на автоматизированной установке для измерения магнитной восприимчивости методом Фарадея в магнитных полях 100 ÷ 12000 Гс при комнатной температуре.

Мёссбауэровские спектры снимали в режиме постоянных ускорений, источник —  $\text{Co}^{57}$  в матрице хрома. Изомерный химический сдвиг рассчитывали относительно нитропруссиды натрия. Измерения проводили при комнатной температуре.

Дифрактометрические измерения проводили на установке ДРОН-УМ1. С помощью растрового электронного микроскопа РЭММА 200А проводили рентгенофлюоресцентный анализ по некоторым элементам.

## Результаты и обсуждение

С помощью магнитных измерений установлено, что максимум распределения намагниченности насыщения для различных образцов расположен вблизи 100 Гс · см<sup>3</sup>/г, что несколько выше намагни-

ченности насыщения магнетита  $\sigma_S = 92$  Гс · см<sup>3</sup>/г (или маггемита  $\sigma_S = 60 \div 80$  Гс · см<sup>3</sup>/г). Для образца №1 намагниченность насыщения достигала 150 ÷ 160 Гс · см<sup>3</sup>/г. Такую величину можно объяснить наличием фазы металлического  $\alpha$ -Fe, входящего в состав ядра некоторых частиц ( $\sigma_S = 218$  Гс · см<sup>3</sup>/г).

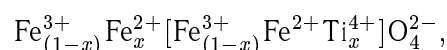
Типичный мёссбауэровский спектр одной из изученных МФ представлен на рис. 2. В нем четко диагностируются три секстета и дублет. Согласно литературным данным, подобные спектры имеют и МФ верхних горизонтов почв разных почвенно-географических регионов [1].

Первый секстет по величине  $H_{\text{эфф}} = 520$  кЭ можно отнести к гематиту  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, второй и третий секстеты по совокупности параметров говорят о наличии в образце магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Четвертый секстет с  $H_{\text{эфф}} = 335$  кЭ, который в спектрах некоторых образцов достаточно хорошо выделяется, соответствует металлическому железу  $\alpha$ -Fe (таблица). Дублет линий, довольно часто встречающийся в спектрах МФ, относится к Fe<sup>2+</sup> в структуре алюмосиликатов (мультиплет №5). В некоторых спектрах присутствует мало интенсивный дублет с низкими изомерным сдвигом (ИС) и квадрупольным расщеплением (КР), принадлежащий Fe<sup>3+</sup> в структуре алюмосиликатов или окислов и гидроксидов железа (мультиплет №6 в таблице, в спектре — дублет №3). Мёссбауэровские спектры остальных образцов также имеют сложный состав мультиплетов, соответствующих различным формам соединений железа. Во всех спектрах присутствует секстет, по параметрам близкий магнетиту.

В таблице приведены параметры мультиплетов и их относительные доли в спектрах, полученные при обработке спектра образцов МФ на ЭВМ.

Как видно из таблицы, для всех исследованных МФ интенсивность внешнего секстета больше интенсивности внутреннего, а значение величины изомерного сдвига несколько меньше, чем у чистого магнетита. Попытаемся на основе полученных результатов решить проблему — вакансии или замещения в структуре магнетита исследованных природных образцов? Кроме того, на основе фазового состава образцов, полученного из мёссбауэровских спектров, сделаем некоторые предположения о генезисе магнетита.

Рассмотрим, как отразится на мёссбауэровском спектре изоморфное замещение ионов железа на ионы Ti<sup>4+</sup>. Общая формула таких замещений может быть записана в виде



где  $x$  — степень замещений в долях единицы, которая изменяется от 0 до 1. Очевидно, что  $x = 3s$ , где  $s$  — относительное число замещенных ионов железа к их числу в формульной единице стехиометрического магнетита, изменяется от 0 до 1/3.

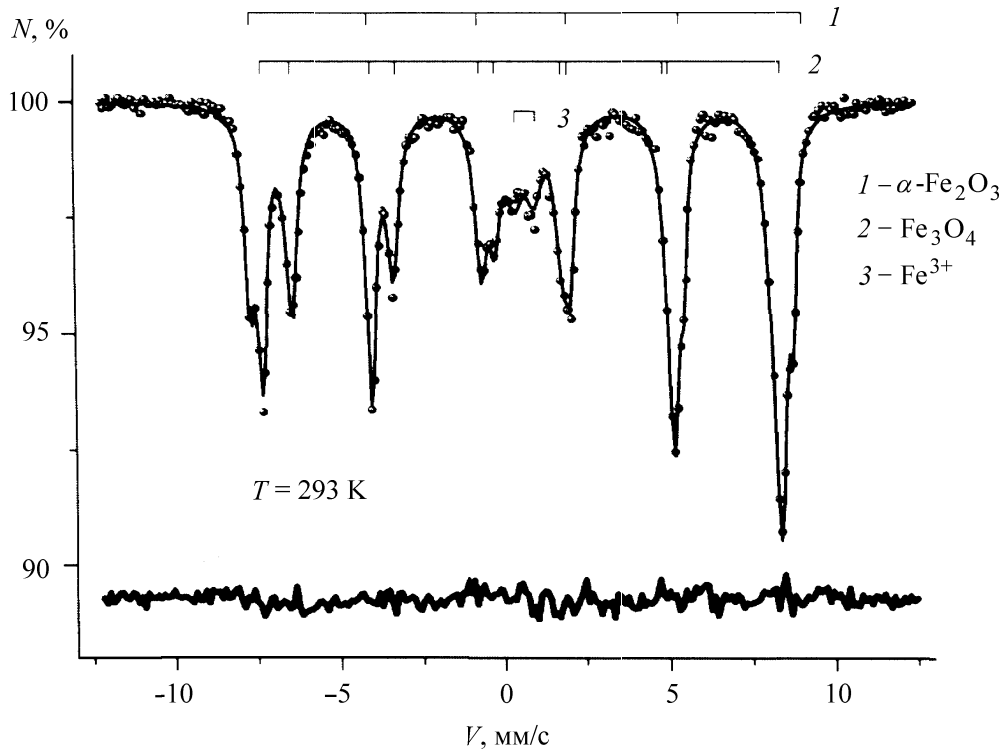


Рис. 2. Типичный мёссбауэровский спектр магнитной фракции (обр. №5)

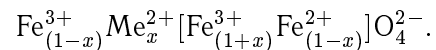
Вклад во внешний секстет (секстет *A*) в данном случае дают только ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , находящиеся в тетраэдрах. Их относительное содержание равно  $(1-x)$ . Внутренний секстет (секстет *B*) обусловлен ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , участвующими в электронном обмене. Относительное содержание таких ионов в структуре титаномагнетита равно  $(2-2x)$ . Кроме того, как показано в ряде работ [4, 6], в мёссбауэровских спектрах изоморфно замещенных магнетитов всегда присутствует еще один уширенный секстет с параметрами, близкими секстету *B*. Для титаномагнетита этот секстет соответствует ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрах (относительное содержание  $x$ ) и в октаэдрах (относительное содержание также равно  $x$ ), не участвующим в электронном обмене. Тогда относительное содержание всех ионов железа, дающих вклад в секстет *B*, будет равно 2. Отношение чисел ионов, дающих вклад в секстет *B* и секстет *A*, для титаномагнетита будет равно

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{2}{1-x}.$$

Как видно из этой формулы, отношение интенсивности секстета *B* к интенсивности секстета *A* для титаномагнетитов должно быть больше 2, что противоречит экспериментальным данным. Как показал расчет, для большинства образцов это отношение  $\approx 1.55 \div 0.67$ .

Замещение ионов железа двухвалентными ионами металла также повлияет на мёссбауэровский спектр и его параметры. Общая формула таких замещений в предположении окисления двухвалентного

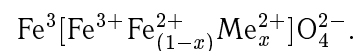
железа в октаэдрах может быть представлена в виде



Секстет *A* в данном случае обусловлен ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрах (их относительное содержание  $(1-x)$ ) и в октаэдрах (их относительное содержание равно  $(2x)$ ), не участвующими в электронном обмене. Относительное число ионов, участвующих в электронном обмене и ответственных за секстет *B*, равно  $(2-2x)$ . Тогда искомое отношение чисел ионов будет равно

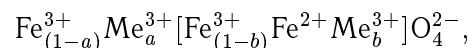
$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{2(1-x)}{1+x}.$$

Анализ этой формулы показывает, что такое замещение для изученных образцов может иметь место. Некоторые двухвалентные металлы предпочитают замещать ионы железа в октаэдрах в соответствии с формулой



При этом отношение  $N_B/N_A$  будет выражаться этой же формулой. Очевидно, в действительности могут происходить оба процесса — замещение и окисление.

Ионы железа могут быть замещены трехвалентными ионами, как в тетраэдрах, так и октаэдрах. Рассмотрим результат такого замещения в соответствии с формулой



где  $a+b = x \leq 2$ , причем  $a, b \leq 1$ . Вклад в секстет *A* в данном случае вносят ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрах,

## Мёссбауэровские параметры магнитных фракций

Номер образца	Источник МФ	Номер мультиплета	$H_{\text{эф}}$ , кЭ	ИС, мм/с	КР, мм/с	Площадь, %	$v$ или $s$ , доля
1	Аллювий ручья, р. Индигирка (Якутия)	1	520	0.56	0.02	13.4	0.14
		2	488	0.49	-0.01	43.8	
		3	455	0.81	0.02	30.6	
		4	335	0.35	0.13	6.7	
		5	—	1.97	2.00	5.5	
2	Магнитный песок, г. Поты	1	—	—	—	—	0.02
		2	488	0.57	0.04	33.1	
		3	452	0.87	-0.02	62.0	
		4	—	—	—	—	
		5	—	1.00	2.00	4.9	
3	Курский чернозем	1	520	0.63	0.14	20.2	0.10
		2	492	0.57	0.03	40.9	
		3	458	0.91	0.00	38.9	
4	Свежий нанос, р. Теберда	1	—	—	—	—	0.03
		2	486	0.50	0.01	11.3	
		3	458	0.93	-0.04	24.8	
		4	—	—	—	—	
		5	—	1.38	2.56	60.9	
		6	—	0.70	0.69	3.0	
5	Торф верх. бол., Микулинское межледн., гл. 16 м	1	513	0.64	0.15	8.1	0.07
		2	489	0.58	0.06	30.9	
		3	454	0.91	-0.01	35.1	
		4	—	—	—	—	
		5	—	—	—	—	
		6	—	0.60	1.05	25.9	
6	Торф верх. бол., соврем., гл. 0.6 м	1	514	0.65	0.18	7.1	0.33
		2	485	0.61	-0.01	23.2	
		3	—	—	—	—	
		4	401	0.69	0.19	21.4	
		5	—	—	—	—	
		6	—	0.59	0.77	48.3	
7	Донные отложения	1	507	0.59	0.04	18.8	0.14
		2	488	0.59	0.03	42.4	
		3	446	0.80	0.06	28.3	
		4	—	—	—	—	
		5	—	—	—	—	
		6	—	0.57	0.84	10.5	

относительное содержание которых равно  $(1 - a)$ . Относительное число ионов, участвующих в электронном обмене и ответственных за секстет  $B$ , равно  $(2 - 2b)$ . В этот секстет дают вклад ионы  $\text{Fe}^{2+}$  октаэдров, не участвующие в электронном обмене. Их относительное содержание равно  $b$ . Тогда отношение чисел ионов железа, дающих вклад соответственно в секстет  $B$  и секстет  $A$ , будет равно

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{2 - b}{1 - a}.$$

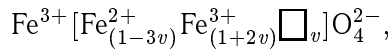
Анализ этой формулы и сравнение с экспериментом показывает, что такое замещение для изученных образцов невозможно.

Следует отметить также, что при изоморфных замещениях увеличивается ширина линий либо обоих секстетов, либо одного из них из-за увеличения числа неэквивалентных и искаженных пози-

ций ионов железа в структуре. Однако поскольку ширины линий обоих секстетов магнетита близки к естественной, то наиболее вероятной причиной является наличие вакансий. Рентгенофлуоресцентный анализ образцов в пределах чувствительности метода также показал отсутствие каких-либо замещающих двухвалентных ионов, включая и ионы  $\text{Ni}^{2+}$ . Результаты рентгеновской дифрактометрии образца №1 также подтверждают эту гипотезу. Судя по параметру решетки  $a = 8.381 \text{ \AA}$ , рассчитанному по дифрактограмме, степень вакансий составила  $v = 0.137$ .

Проанализируем, как повлияют вакансии на соотношение интенсивностей секстетов  $B$  и  $A$ . При возникновении вакансий в октаэдрических позициях и окислении  $\text{Fe}^{2+}$  его электронная связь с катионом  $\text{Fe}^{3+}$  разрывается. Соответственно изменяется и соотношение интенсивностей линий секстетов. Спектр

маггемита представляет собой практически одиночный секстет, соответствующий октаэдрическим и тетраэдрическим позициям катионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Это обстоятельство позволяет использовать мёссбауэровские спектры для оценки положения имеющегося соединения в переходном ряду  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для этого запишем общую формулу ряда с учетом валентности железа и катионного распределения по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям в виде



где  $v$  — степень вакансий в решетке магнетита, которая изменяется от 0 до 1/3. При  $v = 0$  она описывает крайний член ряда магнетит, при  $v = 1/3$  — маггемит. В долях единицы степень вакансий соответственно будет равна  $x = 3v$ . Для структуры обращенной шпинели вклад во внешний секстет (секстет А) дают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , находящиеся в тетраэдрах, и ионы  $\text{Fe}^{3+}$  октаэдров, которые не участвуют в электронном обмене. Их относительное число равно  $(1 + 5v)$  (1 ион тетраэдров и  $5v$  ионов октаэдров). Внутренний секстет (секстет В) обусловлен ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , участвующими в электронном обмене. Относительное содержание таких ионов равно  $(2 - 6v)$ . Тогда отношение чисел ионов, дающих вклад в секстет В и секстет А будет:

$$\frac{N_B}{N_A} = \frac{2 - 6v}{1 + 5v} \quad \text{или} \quad \frac{N_B}{N_A} = \frac{2(1 - x)}{1 + \frac{5}{3}x}.$$

Площадь соответствующего секстета в мёссбауэровском спектре, также как и интенсивность линий, пропорциональна числу ионов железа в данном структурном положении и вероятности поглощения:

$$a = pf_a N_a, \quad b = pf_b N_b,$$

где  $p$  — коэффициент пропорциональности.

С учетом этих зависимостей величину  $v$  можно рассчитать из соотношения площадей соответствующих секстетов по формуле

$$v = \frac{2 - \frac{b}{af}}{6 + \frac{5b}{a}},$$

где  $a$  и  $b$  — экспериментальные значения площадей внешнего и внутреннего секстетов, а  $f$  — отношение вероятности поглощения для ионов железа в октаэдрических позициях ( $f_b$ ) к вероятности поглощения в тетраэдрических позициях ( $f_a$ ). По различным данным это отношение может быть  $f = 0.92 \div 1.00$  [3, 6]. Величина  $v$ , рассчитанная для образца №1 по мёссбауэровским спектрам сферул, составила 0.141, что достаточно точно согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии.

Как видно из таблицы, магнетит МФ второго и четвертого образцов практически стехиометрический. Это является косвенным признаком их близкого происхождения. Оба вида отложений образовались при разрушении горных пород, в которых

магнетит имел малую степень вакансий. Вероятно, эти породы располагались ближе к центру застывшей лавы. Очевидно, что породы, находящиеся на периферии застывшего лавового потока, содержат более окисленный магнетит, так как доступ кислорода к ним достаточно свободный. В то же время фазовый состав этих образцов достаточно сильно отличается. В МФ наносов р. Теберды содержится большое количество двухвалентного железа в структуре частиц первичных алюмосиликатов, вероятно, сросшихся с частицами магнетита. В то же время сильномагнитное соединение в МФ образца №6 целиком представлено маггемитом. Кроме того, МФ из современного торфа содержит большое количество соединений железа, которым соответствует секстет с  $H_{\text{eff}} = 401$  кЭ. По параметрам мёссбауэровского спектра вероятнее всего это гетит. Весьма близки по степени вакансий магнетиты МФ курского чернозема (образец №3) и выделенные из торфяных отложений Микулинского межледникового (образец №5). Их отличает то, что в МФ древнего торфа присутствует достаточно большое количество мелкодисперсных окислов и гидроокислов железа. Об этом свидетельствует дублет с более высоким значением КР по сравнению с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре алюмосиликатов. Степень вакансий в магнетите образцов №1 и №7 практически совпадает. Однако по фазовому составу МФ этих образцов различаются достаточно заметно. Так, в МФ образца №7 нет металлического железа, а также отсутствуют ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в структуре алюмосиликатов. В то же время в этом образце содержится значительная доля ионов  $\text{Fe}^{3+}$  либо в структуре алюмосиликатов, либо мелкодисперсных окислов и гидроокислов железа.

### Заключение

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. В изученных МФ основная составная часть представлена магнетитом. В некоторых образцах встречается небольшое количество гематита и  $\alpha$ -железа. Практически все МФ содержат алюмосиликаты с ионами железа в структуре. Многие МФ содержат мелкодисперсные окислы и гидроокислы.

2. Мёссбауэровская спектроскопия МФ на основе данных о фазовом составе соединений железа по форме спектра, ширине и интенсивности линий позволила установить магнитоминералогические особенности нестехиометрического природного магнетита и рассчитать степень вакансий в его структуре.

3. Особенностью изученных МФ является наличие катионных вакансий в структуре магнетита. Параметр  $v$ , определяющий недостаток ионов железа в составе магнетита, равен  $0.03 \div 0.14$  (примерно от 1/33 до 1/7 октаэдрических позиций вакантны). В некоторых МФ основу составляет крайний член ряда — маггемит. Степень вакансий в природных магнетитах определяется окислительно-восстанови-

тельной обстановкой в среде их образования. Сдвиг в сторону высокой концентрации кислорода способствует образованию более окисленных форм магнетита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-04-49193).

#### Литература

1. Соботович Э.В. и др. Космическое вещество в океанических осадках и ледниковых покровах. Киев, 1978.
2. Бабанин В.Ф., Трухин В.И. и др. Магнетизм почв. Ярославль, 1995.
3. Бабанин В.Ф. и др. // Геохимия. 1987. № 12. С. 1792.
4. Багин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1966. № 12. С. 77.
5. Круничка С. Физика ферритов и родственных им окислов. М., 1976.
6. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М., 1962.
7. Annersten H., Hafner S.S. // Z. Kristallogr. 1973. **137**. P. 321.
8. Tanaka H., Kono M. // J. Geomag. Geoelectr. 1987. **39**. P. 463.
9. Umemura S., Iida S. // J. Phys. Soc. Japan, Lett. 1978. **44**, N 1. P. 341.
10. Седьмов Н.А. Магнетизм микрочастиц из атмосферных выпадений, осадочных пород и почв: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1989.

Поступила в редакцию  
21.01.04