

## ПОИСКИ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ФАЗ СРЕДИ МИНЕРАЛОВ ИЗ ПОРОД И РУД КУРИЛО-КАМЧАТСКОГО РЕГИОНА

© 2004 Г. П. Пономарев<sup>1, 2</sup>, В. К. Павлюков<sup>2</sup>, Л. П. Аникин<sup>1</sup>,  
Р. Л. Дунин-Барковский<sup>1, 2</sup>, В. И. Дядин<sup>3</sup>, А. И. Абдурахманов<sup>4</sup>, В. М. Чубаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 683006;  
e-mail: ponvol@mail.iks.ru

<sup>2</sup>Камчатский государственный педагогический университет. Петропавловск-Камчатский, 683032;  
e-mail: kaffiz@kamgpi.kamchatka.ru

<sup>3</sup>Опытно-методическая сейсмологическая партия. Петропавловск-Камчатский, 683006

<sup>4</sup>Институт морской геологии и геофизики ДВО РАН. Южно-Сахалинск, 693002

В статье обсуждаются перспективы поисков сверхпроводящих фаз среди природных соединений — минералов. Приводятся первые результаты измерений динамической магнитной восприимчивости ряда минеральных фаз. Делается вывод о целесообразности и перспективности этого направления исследований как для поиска сверхпроводящих фаз, так и улучшения их сверхпроводящих свойств.

В новейшей истории экспериментальных исследований явления сверхпроводимости можно выделить два переломных события. Первым является открытие в 1986 г. И. Беднорцом и К. Мюллером сверхпроводимости у соединения Ва-La-Cu-O с  $T_c \sim 35$  К и создание в последующие годы на основе купратов подлинно высокотемпературных ( $T_c > T_{кип. N_2} = 77.4$  К) керамик и достижением в ртутных соединениях  $T_c \sim 140$  К (Гинзбург, 1997; Ципенюк, 1996; Шмидт, 2000). Вторым является находка в 2000 г. А. Акимичу сверхпроводящего ( $T_c \sim 39$  К) среднетемпературного ( $T_c > T_{кип. Ne} = 27.1$  К) соединения -  $MgB_2$  (Nagamatsu et al., 2001). Находка высокотемпературных сверхпроводящих купратов (ВТСП-купратов) была обязана целенаправленным поискам сверхпроводящих фаз среди сложных окислов со структурой перовскита. Изменяли концентрации  $Ni^{3+}$ ,  $Fe^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ , демонстрирующих сильный эффект Яна — Теллера (деформация структуры соединения при вырождении электронного состояния), а также Ва и La, подбирая промежуточную валентность  $Cu^{2+.3+}$  для создания ян—теллеров-

ского полярона (Беднорц, Мюллер, 1988). Соединение  $MgB_2$  было достаточно известным реактивом и выявление его сверхпроводящих свойств было случайностью и неожиданностью при поисках легирующих добавок для получения ферромагнитных полупроводников. К настоящему времени свойство сверхпроводимости с  $T_c$  в интервале от  $\sim 0.1$  К до 140-160 К выявлено у многих веществ — чистых металлов, интерметаллических соединениях, в сложных двойных, тройных, четверных неорганических соединениях разного типа, органических соединениях, металлофуллеренах (фуллеренах  $C_{60}$ , допированных щелочными металлами, скандием и другими элементами) (Буздин, Булавский, 1984; Елецкий, 2000; Ципенюк, 1996; Шмидт, 2000). Применение допирования и влияние давления позволило по ряду признаков выявить переход в сверхпроводящее состояние у ряда простых веществ, в обычных условиях этими свойствами не обладающих. Допированный алмаз, содержащий  $4.9 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  атомов бора, переходит в сверхпроводящее состояние при  $T_c \sim 4$  К (Ekimov et al., 2004); у лития при

давлении выше 30 ГПа появляется сверхпроводимость, достигающая значения  $T_c = 20\text{K}$  (рекордное для простых веществ) при увеличении давления до 48 ГПа (Shimizu et al., 2002); бор, будучи при обычных условиях полупроводником, при давлении  $\sim 160$  ГПа имеет  $T_c = 6\text{K}$ , увеличение давления до 250 ГПа приводит к росту  $T_c$  до 11K (Eremets et al., 2001); железо при давлении 15 ГПа и  $T_c = 2\text{K}$  перестает быть ферромагнитным и становится сверхпроводником (Shimizu et al., 2001). Были созданы, несмотря на конкуренцию различных видов упорядочения (ферро- и антиферромагнетизм, синглетная и редкая триплетная сверхпроводимости) магнитные сверхпроводники. Это слоистые гетероструктурные образования, состоящие из чередующихся ферромагнитных и сверхпроводящих слоев; кроме того, были синтезированы соединения, например  $\text{UGe}_2$ , в которых сверхпроводимость и ферромагнетизм сосуществуют в однородной среде (Гинзбург, 1997; Изюмов и др., 2002; Овчинников, 2003; Фоминов и др., 2003). Основные усилия в экспериментальных исследованиях сверхпроводимости, с практической точки зрения, направлены на нахождение веществ с максимальными числовыми критическими значениями температуры, тока и магнитного поля. Как идеал, например, рассматривается создание сверхпроводников с  $T_c$  300-400 K (Гинзбург, 2000). В настоящее время сложилась ситуация, когда купраты представляют собой явно выделенный класс сверхпроводников, однако механизм сверхпроводимости в купратах не ясен, а современное состояние теории не позволяет указать, какие соединения могут обладать сверхпроводящими свойствами, и вычислять их критические температуры (Гинзбург, 1997, 2000). Такое положение дел диктует стратегию поисков новых перспективных ВТСП – фаз на основании существования функциональных и корреляционных связей в триаде состав-структура-свойство. Исходя из сходства составов и подобия структур, разнообразными методами исследуются электрические, магнитные, оптические, термодинамические и др. свойства  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$  – купратов, рутено-купратов, манганитов, бинарных и многокомпонентных бор-содержащих фаз, химически или изоструктурно подобных дибориду магния (Изюмов и др., 2002; Медведева и др., 2002; Овчинников, 2002; Померанцева и др., 2002). Например, для

купратов, начиная с 1986 г., синтезировано более 100 СП-и ВТСП-соединений и написано более 70 тыс. публикаций. Сегодня к числу наиболее общих свойств ВТСП-купратов можно отнести следующие их особенности: слоистость, сильная анизотропия физических свойств, дефицит кислорода относительно стехиометрии, основную роль в появлении сверхпроводимости предположительно играет медь-кислородная подсистема (Бобович, 1997; Гинзбург, 1997; Пономарев, 2002). Кристаллы ВТСП-купратов представляют собой сверхрешетку, состоящую из чередующихся блоков S (сверхпроводящий слой, содержащий одну или несколько  $\text{CuO}_2$  – плоскостей), занимающих 20% кристалла, и блоков I (слой изолятора), занимающих 80% объема кристалла, и ведут себя как сборка из связанных между собой джозефсоновских контактов (слабая сверхпроводимость) (Пономарев, 2002). Диборид магния ( $\text{MgB}_2$ ) имеет слоистую структуру, образованную упаковкой гексагональных атомных монослоев магния и графитоподобных сеток бора, сверхпроводящие свойства обязаны s – зонам бора (Медведева и др., 2002).

Создание обмоточных материалов с использованием ВТСП-купратов требует сегодня сложных технологических приемов и имеет ряд ограничений, связанных как с особенностями строения этих керамик (анизотропия свойств), так и отсутствием теории пиннинга в них, что обуславливает эмпирический подход к улучшению их токонесущей способности (Черноплеков, 2002). Для улучшения пиннинга магнитных вихрей и тем самым увеличения плотности критического тока используются различного рода и масштаба неоднородности в кристаллах (Диденко и др., 2002; Казин и др., 2001). В настоящее время выявлен достаточно большой набор эффективных центров пиннинга – дислокации, дислокационные ячейки, границы зерен, границы между сверхпроводниками, причем мелкие дефекты (кислородные вакансии, примесные атомы) при их большой концентрации могут действовать совместно, обеспечивая коллективный пиннинг (Шмидт, 2000).

По мнению академика В.Л. Гинзбурга (1977), сегодняшнее состояние теории и результатов экспериментальных исследований ВТСП-проводимости свидетельствует о целесообразности исследований этого явления в

самых разных направлениях с непредвзятым подходом. Одним из таких экспериментальных направлений может быть поиск СП и ВТСП-свойств у природных химических соединений – **минералов**, образовавшихся, образующихся и существующих в разнообразных условиях (Земля, космические тела).

Сегодняшний кадастр минералов по разным оценкам содержит от 4300 до 4700 минеральных видов, многие из которых включают в себя до 5-7 разновидностей. Список этот непрерывно пополняется ежегодными открытиями новых редких минеральных видов (от 10 до 30 шт. в год). Медьсодержащих фаз, с содержаниями Cu от 90 до 0.5 весовых %, насчитывается ~560 минеральных видов, среди которых могут быть и весьма необычные, например, найденные на Полярном Урале микронные выделения йодосульфидов меди в зернах кобальтистого манганродонита (Силаев и др., 2001). Число борсодержащих минералов, с содержаниями бора от 25 до 0.5% вес. насчитывает ~230 минеральных видов. Для поисков СП-свойств у природных соединений, вследствие химического и структурного подобия, несомненный интерес представляет ряд минералов из группы перовскита и близкие к ним минералы ряда пирохлора и фергюсонит-эвксенит-самарскит, насчитывающие ~40 минеральных видов. Распределение минеральных видов природных соединений по 7 сингониям, несмотря на постоянный прирост числа минералов за счет вновь открываемых, остается практически неизменным (эмпирическое обобщение Шафрановского), и первенство (в % от общего числа минеральных видов) принадлежит моноклинной (~33%) и ромбической (~22%) сингониям (Урусов, 2002; Чесноков, 2000). У искусственных неорганических соединений этого постоянства нет из-за роста числа высокосимметричных соединений, что по мнению (Урусов, 2002), связано с активными исследованиями и созданием синтетических перовскитоподобных соединений (сегнетоэлектрики, сверхпроводники), шпинелей (ферриты) и т.д. Кроме того, открыты структуры с осью 5-го порядка ( $Al_6Mn$ ,  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ ) и др., получившие название икосаэдрических фаз или квазикристаллов (Shechtman et al., 1984), среди них были синтезированы фазы, обладающие периодичностью только в одном кристаллографическом направлении, получившие название диагональных квазикристаллов (Tsai et

al., 1989). Эти фазы могут представлять существенный интерес для экспериментальных исследований сверхпроводимости.

Структурно ВТСП-купраты относятся к ромбической сингонии, что позволяет порядка 1000 минеральных видов, объединяемых в эту сингонию, рассматривать как перспективные на наличие СП-свойств, однако число этих фаз можно сократить. В природных соединениях среди видов симметрии наибольшим распространением пользуется планаксиальный вид, который в моноклинной сингонии представлен призматическим классом (2/m), в ромбической – ромбо-дипираимидальным классом (2/m 2/m 2/m) и в кубической - гексоктаэдрическим ( $m\bar{3}m$ ) классом (Шафрановский и др., 1990), каждый из этих классов включает уже 250 – 500 минеральных видов. Структурно перовскит относится к ромбо-дипираимидальному классу в группе  $R\bar{3}m$ , что позволяет сузить число минералов до ~30 видов и с учетом химического состава (наличие в составе Cu, В и в ряде признаков) перспективными на обнаружение СП-свойств могут быть названы следующие минералы: антофиллит  $[Mg Fe^{2+}]_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$  и холмквистит  $[Li(Mg, Fe^{2+})_3(Fe_3Al)_2(Si_4O_{11})_2(OH)_2]$ ; тефроит  $[Mn_2SiO_4]$  и монтичеллит  $[(CaMg)SiO_4]$ ; роуландит  $[(Y, Ce, La)_4Fe_3(Si_2O_7)F_2]$ ; сульфоборит  $[Mg_2(B_2O_5)(SO_4) \cdot 4H_2O]$ ; керстенит  $[PbSeO_4]$ ; салезит  $[Cu(JO_3)OH]$ ; псевдокотунит  $[PbCl_2 KCl]$ ; гладит  $[CuPbBi_3S_9]$ ; авогадрит  $[KBF_4]$ ; монтроидит  $[HgO]$ . Многие из этих минералов являются породообразующими и широко распространены во многих типах пород, другие являются редкими, и третьи, например, псевдокотунит и авогадрит, являясь вулканическими возгонными, разрушаются после прекращения фумарольной деятельности или при смене ее режима. В современных отложениях из действующих фумарол на шлаковых конусах БТТИ (Большое трещинное Толбачинское извержение 1975-76 гг.) Л.П. Вергасовой и Е.К. Серафимовой (Большое, 1984; и др.) с коллегами открыт ряд новых минералов: оксихлориды – меланоталлит  $(Cu_2OCl_2)$ , пономаревит  $[K_4Cu_4OCl_{10}]$ ; оксо-сульфаты – пийпит  $[K_4Cu_4O_2(SO_4)_4MeCl]$ , камчаткит  $[KCu_3OCl(SO_4)_2]$ ; оксоселениты – ильинскит  $[NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3]$ , георбокиит  $[Cu_5O_2(SeO_3)_2Cl_2]$ . Составы приведенных выше недавно открытых минералов из фумарольных отложений на шлаковых конусах БТТИ очень схожи с составами довольно большой группы

СП-соединений, в которых присутствуют галогены (например:  $(Ca,K)_2CuO_2Cl_2$  ( $T_c - 24$  К);  $Ca_{2-x}Na_xCaCu_2O_4Cl_2$  ( $T_c - 49$  К) (Аншукова и др., 1997). В этих СП-соединениях эпикальный кислород заменен галогенами (хлором или фтором), и для объяснения сверхпроводимости в этом случае привлекается экситонная модель сверхпроводимости Гинзбурга в варианте экситонов малого радиуса (Аншукова и др., 1997). Среди указанных выше борсодержащих минеральных видов перспективными для поисков СП-свойств могут быть следующие: людвигит  $[(Mg, Fe^{2+})Fe^{3+}(BO_3)_2O_2]$ , принадлежащий к дипирамидальному классу ромбической сингонии, суэнит  $[Mg_2B_2O_5]$ , котоит  $[Mg_3B_2O_6]$ , кальциоборит  $[CaB_2O_4]$ , структурная принадлежность аналогична людвигиту, изоморфный ряд (?) - беаерит  $[Ta, NbBO_4]$ , шиавинотоит  $[Nb, TaBO_4]$ , трембонит  $[(Mg, Fe^{2+})_3B_7O_{13}Cl]$ , коржинскит  $[CaB_2O_4 \cdot nH_2O]$ , синхалит  $[Mg, Al(BO_4)]$ , данбурит  $[CaB_2(Si_2O_7)O]$ , ашарит  $[MgHBO_3]$ , еремеевит  $[Al(BO_3)]$ , сассолин  $[B(OH)_3]$ . Интересные результаты может принести допирование этих минералов медью, ртутью и другими элементами.

Выше было показано, что у простых веществ давление и допирование могут вызывать появление сверхпроводимости. Для ряда ВТСП-купратов давление позволило получить рекордные значения  $T_c$  (160 К при давлении 30 ГПа), а совместное влияние давления и допирования позволяют, с одной стороны, повышать  $T_c$ , с другой - изучать влияние давления на механизм сверхпроводимости (Аксенов, 2002; Антипов и др., 1999). Допирование позволяет изменять влияние давления - сжимаемость от изотропной до локально - анизотропной; так, связи  $Cu-O_2$ , в зависимости от концентрации кислорода и давления, меняют свою длину, что ведет к локальному изменению слоев  $CuO_2$ , обеспечивающих сверхпроводимость (Аксенов, 2002; Антипов, 1999). Для понимания механизма сверхпроводимости в плоскостях  $CuO_2$  полезными могут быть исследования минерала георгокиита, в котором существуют переходные формы координации меди между октаэдрической (6-ая) и тригональнодипирамидальной (5-ая) (Кривовичев, 1999). Для изучения влияния давления, допирования и поиска СП-минеральных фаз полезными могут оказаться исследования метастабильных фаз из ксенолитов и метаморфических пород различных фаций глубинности,

в которых давление как гидростатическое, так и однонаправленное зафиксировано химически, путем изоморфных замещений, благодаря длительности геологических процессов. Равновесность этих замещений в различных минеральных фазах позволяет оценивать палеодавления (Перчук, Рябчиков, 1976). Например, интересными могут оказаться исследования по допированию медью, барием, ртутью, РЗЭ-элементами минералов группы дистена (дистен, андалузит, силлиманит) и близких им по структуре муллита и дюмортьерита, относящихся к ромбо-дипирамидальному классу и, зачастую, образовавшихся в условиях высоких давлений. В этих минералах координационное число по кислороду для алюминия меняется и имеет значения 4, 5, 6. Представлять интерес могут и исследования по допированию подобными элементами хризоберилла  $[BeAl_2O_4]$ , также относящегося к ромбо-дипирамидальному классу.

Синтезированные к настоящему времени ВТСП-купраты обладают низкими значениями критического тока, что объясняется плохим пиннингом магнитных вихрей в объеме этих СП-материалов. Используются различные подходы (создание дефектов, границ зерен, упорядоченность и т.д.) (Волошин и др., 2003; Казин и др., 2002; Перышков и др., 2002; Черноплеков, 2003) для увеличения плотности критического тока. Практически все природные минералы, с учетом условий их образования, в первую очередь термической истории, содержат в своем объеме разного рода и размера включения и дефекты. Для многих из них, являющихся многокомпонентными химическими соединениями, характерны такие свойства, как изоморфизм, нестехиометрия, переходы порядок-беспорядок, изотопное фракционирование, спиноподобный распад, двойникование. Механическое полисинтетическое двойникование рудных и нерудных минералов является характерным признаком для пород из зон разломов разного ранга. Двойникование же в металлических кристаллах способствует возникновению сверхпроводимости в окружающей двойниковую плоскость металле, концентрация же двойниковых плоскостей, при расстояниях между ними  $< 100$  Е, способствует увеличению  $T_c$  (Хлюстикова и др., 1988). Это делает интересным поиск сверхпроводящих фаз в породах, подвергшихся активной тектонической переработке.

Перечисленные выше особенности минералов, в зависимости от условий формирования породы, слагающей то или иное геологическое тело, могут быть постоянными в объемах, исчисляемых кубическими километрами, но могут испытывать резкие изменения и на расстояниях мм – см. Кроме того, некоторые минералы, в отличие от керамик, обладают такими технологическими свойствами, как пластичность и ковкость, что, при наличии СП-свойств, может сделать их весьма перспективными.

Наличие всех этих свойств у минералов позволяет надеяться на нахождение СП-соединений среди них, а исследования могут оказать помощь в целенаправленном улучшении технологических и электромагнитных характеристик ВТСП-материалов.

Выше мы обсуждали возможности существования СП-свойств у минералов земных пород. По мнению (Гинзбург, 1997), существование сверхпроводимости в звездах и больших планетах не слишком велико. Однако, нельзя исключить наличия этого свойства у минералов из кометных ядер, астероидов, метеоритов и у частиц космической пыли из газово-пылевых облаков, что может привести к существованию у этих тел и частиц в космическом пространстве магнитных полей, благодаря незатухающим сверхпроводящим токам из-за эффекта Мейснера при взаимодействии с ранее существовавшими магнитными полями. Наличие магнитных полей у всех этих частиц и тел могло, например, вызвать быстрое комкование протопланетного материала при формировании солнечной системы. С этих позиций интересным является изучение минеральных фаз из различных классов метеоритов и космической пыли на наличие СП-свойств.

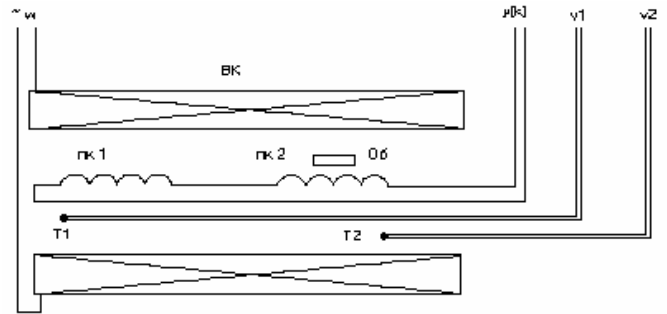
### Качественная проверка минералов на наличие ВТСП

Была собрана и изучена коллекция из 300 образцов, представленных различными магматическими породами, рудами, рудными концентратами, шлиховым материалом и т.д. Проведено ~4500 минералоопределений при  $T_{кип} N_2 = 77.4$  К. Диагностика проводилась по эффекту левитации сверхпроводника, находящегося при  $T < T_c$  в сильно неоднородном постоянном магнитном поле. Сборкой из обычного и РЗ магнитов было сформировано

воронкообразное постоянное магнитное поле с напряженностью 3-4 Кэ, позволяющее получать этот эффект с помощью фрагмента (объемом ~0.5 см<sup>3</sup>) керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ , ( $T_c = 94$  К) при азотных температурах. Положительный результат среди исследованных минеральных фаз не получен.

### Измерение динамической магнитной восприимчивости

Динамическую магнитную восприимчивость  $\chi = \chi' - i\chi''$ , как функцию температуры исследуемого образца, определяют с помощью установки, схема измерительного блока которой изображена на рис. 1.



**Рис. 1.** Схема измерительного блока. ВК – возбуждающая катушка; пак1 и пак2 – приемные катушки; Т1 и Т2 – датчики температуры; Об – исследуемый образец; y(k) – выход приемных катушек; v1 и v2 – выход датчиков температуры; ~w – вход возбуждающей катушки.

Измерения проводились в переменном магнитном поле с применением дифференциальной схемы подключения приемных катушек ПК1 и ПК2. Исследуемый образец сначала охлаждали до температуры ~20 К. Затем, в процессе естественного нагревания образца, проводилось измерение магнитной восприимчивости.

Измерительный блок экспериментальной установки работает следующим образом. Во внешнюю возбуждающую катушку ВК, с последовательно соединенной нагрузкой, от генератора через усилитель подается переменный ток. Этот ток измеряется путем измерения падения напряжения на нагрузочном сопротивлении. Величина этого сопротивления имеет два значения – большое сопротивление на малый ток и, соответственно, на малое магнитное поле возбуждающей катушки и малое сопротивление на большое магнитное поле.

Значение этих сопротивлений подбирается так, чтобы можно было менять напряженность поля в 10 раз. Температура измеряется с помощью двух датчиков (полупроводниковых или на основе термопар)  $T_1$  и  $T_2$ .

Две внутренние приемные катушки ПК<sub>1</sub> и ПК<sub>2</sub> соединены встречно. Разностная э.д.с. от приемных катушек идет на вход двухканального фазочувствительного нановольтметра с высоким входным сопротивлением. Нановольтметр синхронизируется генератором и из принимаемого сигнала выделяет синусоидальные составляющие (основная частота): синфазную  $y_1$  и противофазную  $y_2$ . Эти составляющие, а также напряжения с термодатчиков регистрируются компьютером, с помощью которого производится обработка результатов эксперимента.

Калибровка измерительной системы проводилась следующим образом. Сначала проводили измерения с пустым держателем (без эталонного образца) в требуемом режиме (с заданной напряженностью магнитного поля и в заданном интервале температур). Было определено, что  $y_1(d)$  и  $y_2(d)$  держателя прямо пропорциональны напряженности магнитного поля катушки ВК и, следовательно, току в этой катушке. Поэтому достаточно было проводить калибровку при одной напряженности поля. Затем в держатель помещали эталонный образец таким образом, чтобы его центр совпадал с центром одной из приемных катушек. Калибровку проводили по высококачественному эталонному образцу, изготовленному в форме цилиндра с отношением высоты к диаметру равным  $\sim 7$ . Цилиндр помещался параллельно магнитному полю возбуждающей катушки ВК. Принималось, что при низкой температуре и слабом магнитном поле последнее полностью выталкивается из образца и объемная восприимчивость равна  $\chi_2 = -1/(4\pi)$ ;  $\chi_3 = 0$ . Затем измеряли соответствующие напряжения  $y_1(s)$  и  $y_2(s)$  держателя с эталонным образцом. Определяли сигналы от образца

$$y_1(k) = y_1(s) - y_1(d); y_2(k) = y_2(s) - y_2(d).$$

Коэффициент пересчета определяли по формуле

$$K = V H_0 / [4\pi \{ (y_1(k)_2 + y_2(k)_2) \}^{1/2} (1-N)],$$

где  $V$  – объем образца,  $N$  – размагничивающий фактор ( $\sim 0.03$  для конкретного образца  $YBa_2Cu_4O_8$ ,  $T_c = 80$  К),  $H_0$  – амплитуда переменного магнитного поля.

Фазовый сдвиг  $\alpha$  (отставание тока в катушке ВК от напряжения на генераторе, по которому велась синхронизация нановольтметра) определяли по формуле

$$\operatorname{tg} \alpha = y_1(k)/y_2(k).$$

Фазовый сдвиг  $\alpha$  получался равным около 8 град. и 30 град. (для большого и малого нагрузочных сопротивлений соответственно).

При проведении измерения произвольного образца аналогично получали сигналы  $y_1(k)$  и  $y_2(k)$ , проводили пересчет с учетом фазового сдвига по формулам

$$y_{01}(k) = y_1(k) \cos \alpha - y_2(k) \sin \alpha;$$

$$y_{02}(k) = y_2(k) \cos \alpha + y_1(k) \sin \alpha$$

и определяли удельную восприимчивость по формулам

$$\chi_2 = y_{02}(k)K/(H_0 m); \chi_3 = y_{01}(k)K/(H_0 m),$$

где  $m$  – масса образца (мнимая  $\chi_3$  и вещественная  $\chi_2$  части меняются местами, так как принимается, что э.д.с. в приемных катушках ПК<sub>1</sub> и ПК<sub>2</sub> отстает на  $\pi/2$  от мгновенной намагниченности образца).

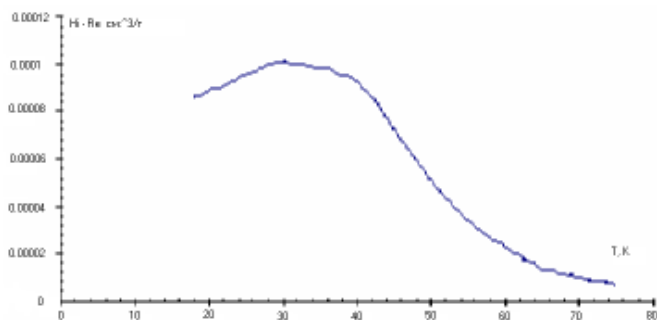
Гарантированная чувствительность измерительной системы составляет  $0.00002 \text{ см}^3/\text{г}$ . Поскольку исследовались смеси минералов, то, как показывают расчеты, для надежного обнаружения СП фазы, ее массовое содержание в исследуемой смеси не должно быть менее 100 мг при общей массе смеси не менее 10 г.

### Результаты исследований

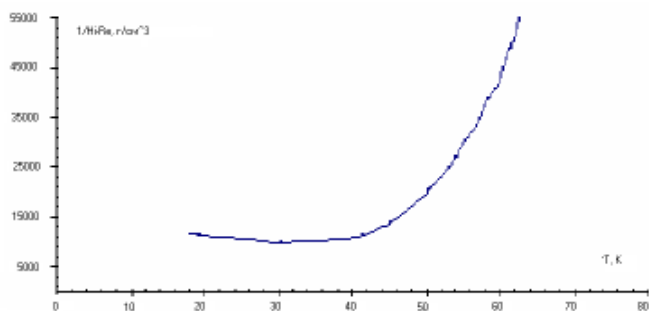
В процессе экспериментальных исследований была измерена динамическая магнитная восприимчивость 41 образца (материал представлен поликристаллическими образцами и поликристаллическими полиминеральными агрегатами) при температурах от 20 К до 120 К и для некоторых образцов – до 300 К. Напряженность магнитного поля изменялась в пределах 1 – 10 эрстед. Проводились измерения восприимчивости смесей различных химических соединений, обладающих различными значениями магнитной восприимчивости. Очевидно, что получаемое в эксперименте значение магнитной восприимчивости будет зависеть от массового содержания в смеси того или иного магнетика. Как показывают расчеты, надежное определение в смеси магнетиков сверхпроводящей фазы возможно в случае, если ее массовое содержание составит не менее 1% массы исследуемого образца.

### Халькозин – борнит

На рис. 2 и 3 представлена характерная температурная зависимость магнитной восприимчивости для халькозин – борнита.



**Рис. 2.** Вещественная часть  $\chi'(T)$  динамической восприимчивости для халькозин – борнита. При  $T > 40\text{K}$  – парамагнетик; при  $T < 35\text{K}$  – антиферромагнетик.



**Рис. 3.** Обратная температурная зависимость  $1/\chi'(T)$  вещественной части динамической восприимчивости для халькозин – борнита

имчивости антиферромагнетика вблизи критической температуры  $T_N$ . Температура  $T_N$  – точка Нееля. При  $T_N \sim 35\text{K}$  наблюдается переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние. Ход кривой восприимчивости в зависимости от температуры характерен для поликристаллического парамагнетика.

В интервале  $T$  от 40 К до 80 К восприимчивость парамагнетика подчиняется закону Кюри – Вейсса

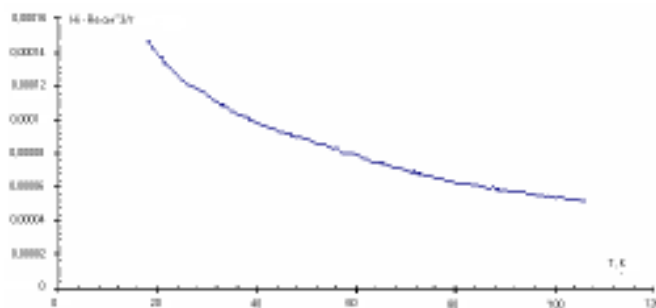
$$\chi = C/(T-\theta).$$

Температура  $\theta$  (по данным эксперимента) лежит в интервале от  $49 \pm 5\text{K}$ .

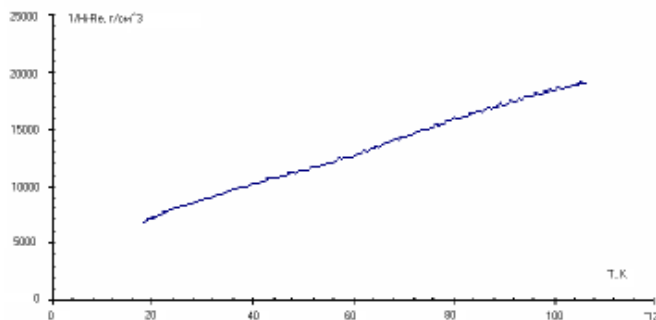
### Колумбит

Колумбит - типичный представитель антиферромагнетика. В исследуемом интервале температур зависимость  $\chi(T)$  описывается законом

Кюри – Вейсса. Это означает, что в данной области температур этот минерал проявляет себя как парамагнетик (антиферромагнетик в парамагнитной области). По значению  $\chi(T)$  на графиках (рис.4, 5) видно, что точка Нееля



**Рис. 4.** Вещественная часть  $\chi'(T)$  динамической восприимчивости для колумбита. В указанном интервале температур  $\chi'(T)$  описывается законом Кюри – Вейсса.



**Рис. 5.** Обратная температурная зависимость вещественной части динамической восприимчивости  $1/\chi'(T)$  для колумбита.

меньше 20 К. Величина обратная  $\chi(T)$ , в указанной на графиках области температур, описывается формулой

$$1/\chi = T/C - \lambda,$$

здесь  $\lambda = \theta/C$ . По данным эксперимента имеем  $\lambda = -4428.6\text{ г/см}^3$  и  $C = 0.007\text{ К см}^3/\text{г}$ . Отрицательное значение величины  $\lambda$  свидетельствует о том, что данный минерал в интервале температур от 20 К до 120 К обладает устойчивыми парамагнитными свойствами.

### «Ренеит»

Исследованный образец представляет собой фрагмент метасоматической породы с рассеянной и прожилковой молибденит-рениитовой минерализацией с современных fumarолевых площадок активного вулкана, в дальнейшем условно называемый “рениитом”.

В интервале температур превышающих 80 К образец, представляет собой парамагнетик. В температурном интервале ниже 80 К он ведет себя как антиферромагнетик (рис. 6). Переход в антиферромагнитное состояние происходит при температуре  $T \sim 60$  К (рис. 7).

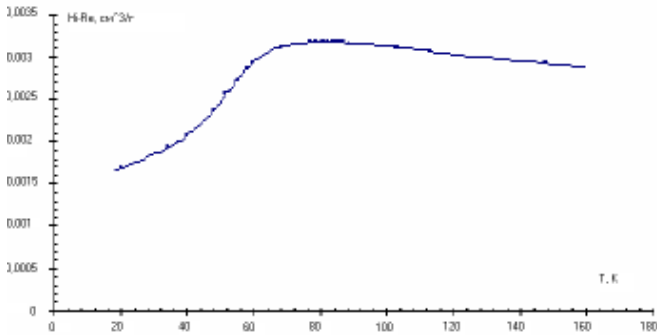


Рис. 6. Вещественная часть  $\chi'(T)$  динамической восприимчивости для «рениита».

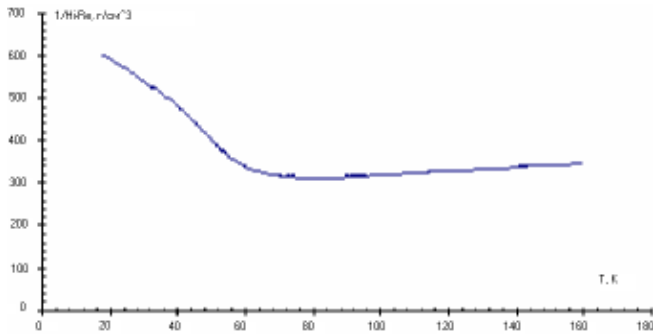


Рис. 7. Обратная температурная зависимость  $1/\chi'$  для «рениита».

На рис. 8 показан ход кривой мнимой части магнитной восприимчивости  $\chi''$ , характеризующей потери электромагнитной энергии в веществе. При  $T \sim 60$  К наблюдается резкий максимум. Это свидетельствует о значительном поглощении ЭМ энергии в интервале 50–70 К.

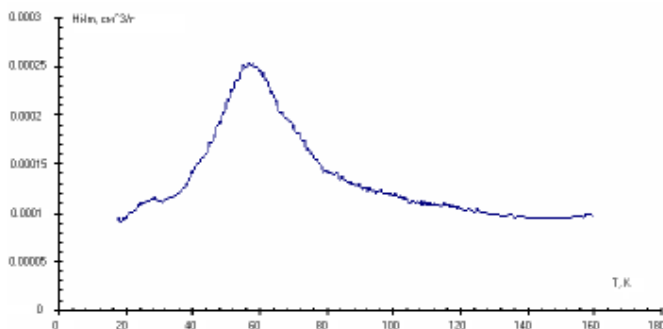


Рис. 8. Температурная зависимость мнимой части  $\chi''(T)$  динамической восприимчивости для «рениита».

Это значение температуры для данного минерала и будет точкой Нееля – температурой перехода от парамагнитного состояния к антиферромагнитному. По полученным экспериментальным данным этот образец относится к поликристаллическим антиферромагнетикам.

### Астрофиллит

Графики температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости для астрофиллита представлены на рис. 9 и 10.

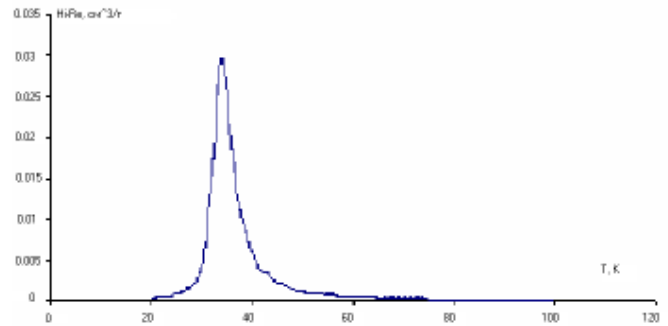


Рис. 9. Температурная зависимость вещественной части  $\chi'(T)$  динамической восприимчивости для астрофиллита.

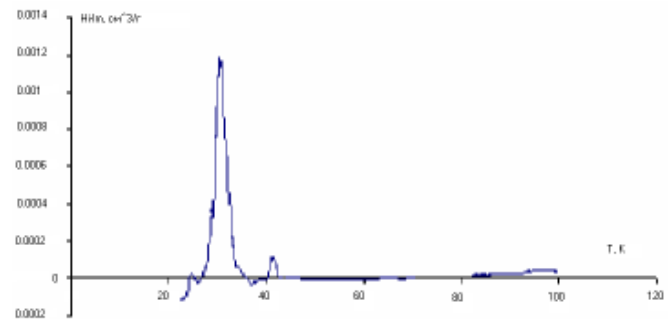


Рис. 10. Температурная зависимость мнимой части  $\chi''(T)$  динамической магнитной восприимчивости для астрофиллита

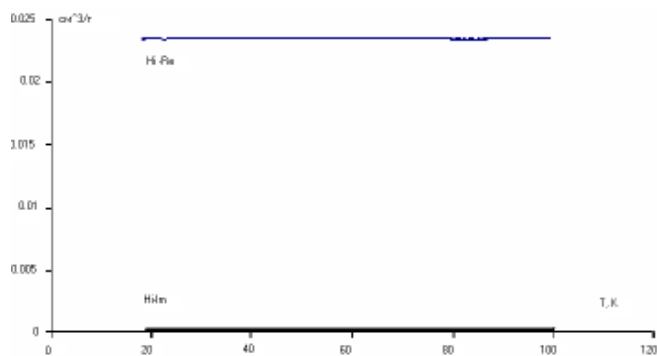
Для вещественной и мнимой частей магнитной восприимчивости замечен резкий максимум в районе  $T \sim 31$ К – 34К, что позволяет предполагать наличие сверхпроводящих свойств.

### «Метеорит»

Исследуемый образец представлен поликристаллическим агрегатом железного метеорита.

Как видно на графиках (рис. 11),  $\chi_2$  и  $\chi_3$  практически не изменяются в интервале температур от 20К до 100К.

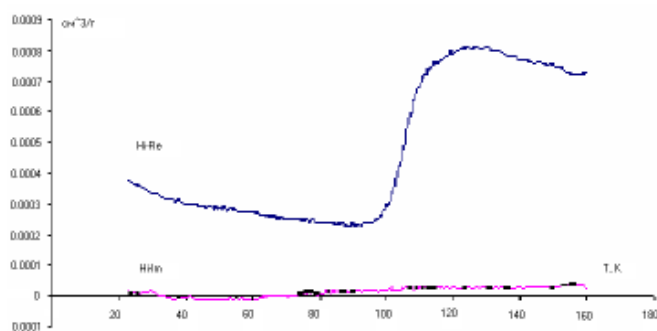




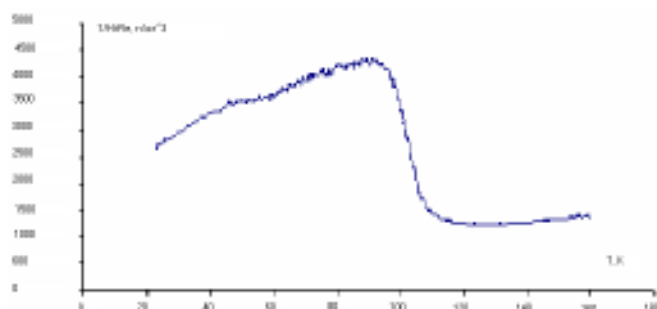
**Рис. 11.** Температурная зависимость вещественной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  частей динамической восприимчивости для агрегата железного метеорита.

### Турмалин

На рис. 12, 13 видно, что отчетливо наблюдаются две области для  $\chi_2$  где данный минерал



**Рис. 12.** Температурная зависимость вещественной  $\chi'(T)$  и мнимой  $\chi''(T)$  частей динамической восприимчивости для турмалина.



**Рис. 13.** Обратная температурная зависимость  $1/\chi'(T)$  для турмалина.

проявляет себя как парамагнетик: это область температур  $T=125\text{K} - 160\text{K}$  и область  $T=22\text{K} - 90\text{K}$ . В этих областях зависимость  $\chi'$  от температуры подчиняется закону Кюри – Вейсса. Как показывают расчеты, для высокотемпе-

ратурной области постоянная  $C$  равна  $0.209\text{K см}^3/\text{г}$  и параметр  $\lambda=-624.71\text{ г}/\text{см}^3$ . Для низкотемпературной области те же параметры имеют значения  $C=0.043\text{ К см}^3/\text{г}$  и  $\lambda=-2315\text{ г}/\text{см}^3$ . Интересно отметить, что вблизи точки с  $T \sim 110\text{K}$  происходит переход минерала в антиферромагнитное состояние, а затем при  $T \sim 90\text{K}$  обратно в парамагнитное. При этом, как свидетельствуют данные по мнимой составляющей магнитной восприимчивости  $\chi_2$ , в области температур  $T \sim 90\text{K} - 110\text{K}$  не происходит потерь электромагнитной энергии. Что, в общем, объяснимо, поскольку турмалин - хороший диэлектрик.

### Выводы

1. Вышеприведенный обзор и первые экспериментальные данные позволяют полагать реальными находки СП и ВТСП- фаз среди природных самородных элементов, интерметаллических соединений и более сложных, разнообразных химических соединений – **минералов**.

2. Систематические экспериментальные исследования разнообразных минеральных видов с использованием влияния допирования, гидростатического и однонаправленного давлений возможно позволят выявить новые классы веществ и структур, обладающих СП-свойствами в широком диапазоне условий.

3. Дальнейшие исследования образцов “рениита” и астрофиллита позволят выявить минеральные фазы, обладающие СП-свойствами.

**Благодарности.** Авторы выражают свою признательность проректору по научной работе КГПУ проф. Е.Б. Весна за понимание и неформальную помощь в организации исследований, а также проф. Я. Г. Пономареву (МГУ, физфак) и проф. П. Е. Казину (МГУ, химфак) за помощь в изучении минералов.

### Список литературы

Аксенов В.Л. Нейтронография купратных высокотемпературных сверхпроводников // Успехи физических наук. 2002. Т.172. № 6. С. 701-705.

Антипов Е.В., Путилин С.Н., Абакумов А.М. и др. Нейтронографические исследования структур сверхпроводников  $\text{HgBaCuO}_{4+d}$  и  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4\text{F}_d$  // Тез. докл. XIV Международного совещания по рентгенографии минералов. Санкт-Петербург, 1999. С. 159-160.

Анишуква Н.В., Головашкин А.И., Иванова Л.Е., Русаков А.П. ВТСП с эпикальными галогенами

вместо кислорода // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 8. С. 887-892.

*Беднорц И.Г., Мюллер К.А.* Оксиды перовскитного типа – новый подход к высокотемпературной сверхпроводимости // Успехи физических наук. 1988. Т. 156. С. 323–346.

*Бобович Я.С.* Сверхпроводимость купратов – взгляд на некоторые спектроскопические и структурно-химические аспекты проблемы // Успехи физических наук. 1997. Т. № 9. С. 977-999.

Большое трещенное Толбачинское извержение / Отв. ред. С.А. Федотов. М.: Наука, 1984. 637 с.

*Буздин А.И., Булаевский Л.Н.* Органические сверхпроводники // Успехи физических наук. 1984. Т. 144. № 3. С. 415-437.

*Волошин И.Ф., Емельянов Д.А., Климовский С.О. и др.* Влияние условий синтеза на свойства ртутьсодержащих сверхпроводящих купратов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ba}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Ca}_2\text{Cu}_3)_8 + d$  // Докл. РАН. 2003. Т. 392. № 6. С. 779-782.

*Гинзбург В.Л.* Сверхпроводимость и сверхтекучесть (что удалось и чего не удалось сделать) // Успехи физических наук. 1997. Т. 167. № 4. С. 429-454.

*Гинзбург В.Л.* Сверхпроводимость: позавчера, вчера, сегодня, завтра // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 6. С. 619-630.

*Диденко К.В., Перышков Д.В., Гудилин Е.А. и др.* Особенности локальной структуры квазикубических РЗЭ-бариевых купратов  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}(\text{CuO}_{0,97}\text{Fe}_{0,03}^{57})_3\text{O}_z$  ( $x=0,06$ ) // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 3. С. 343-348.

*Елецкий А.В.* Эндоедральные структуры // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. № 2. С. 113-142.

*Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусанов М.Г.* Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурных ферромагнетик/сверхпроводник // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 2. С. 119-154.

*Казин П.Е., Зайцев Д.Д., Третьяков Ю.Д.* Легирование сверхпроводящего материала на основе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  РЗЭ- и Se-содержащими оксидами // Докл. АН. 2002. Т. 385. № 3. С. 353-358.

*Казин П.Е., Карпов А.С., Третьяков Ю.Д., Янзен М.* Топохимические превращения в системе  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d} - \text{SrSnO}_3$  // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 5. С. 644-646.

*Кривовичев С.В.* Геометрия и энергия пятерной координации  $\text{Cu}^{2+}$  в природных и син-

тетических кислородных соединениях меди // Тез. докл. к IX съезду минералогического общества при РАН. Санкт-Петербург, 1999. С. 306-307.

*Медведева Н.И., Медведева Ю.Е., Ивановский А.Л.* Электронное строение трехкомпонентных борсодержащих фаз  $\text{YCrB}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$ , и  $\text{MgC}_2\text{B}_2$  // Докл. РАН. 2002. Т. 383. № 1. С. 80-83.

*Обвинников С.П.* Экзотическая сверхпроводимость и магнетизм в рутенатах // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 1. С. 29-50.

*Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах. М.: Недра, 1976. 286 с.

*Перышков Д.В., Гудилин Е.А., Макарова М.В. и др.* Динамика катионного упорядочения в сверхпроводящей фазе  $\text{NbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 4. С. 491-493.

*Померанцева Е.А., Иткис Д.М., Пресняков И.А. и др.* Локальная структура каркасных манганитов  $\text{V}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$  и  $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$  // Докл. РАН. 2002. Т. 387. № 2. С. 207-212.

*Пономарев Я.Г.* Туннельная и андреевская спектроскопия высокотемпературных сверхпроводников // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 705-711.

*Силаев В.И., Зайнуллин Г.Г., Филиппов В.Н., Янулова А.А.* Экспериментальное моделирование образования иодосульфидов в природе // Докл. РАН. 2001. Т. 379. № 5. С. 662-665.

*Урусов В.С.* Принцип минимума структурной диссимметрии и его нарушение редкими новыми минералами // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 379 – 383.

*Фоминов Я.В., Куприянов М.Ю., Фейгельман М.В.* Комментарий к обзору Ю.А. Изюмова, Ю.Н. Прошина, М.Г. Хусейнова «Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурах ферромагнетик/сверхпроводник» // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. № 1. С. 113 – 115.

*Хлюстиков И.Н., Буздин А.И.* Локализованная сверхпроводимость в двойниковых металлических кристаллах // Успехи физических наук. 1988. Т. 135. № 1. С. 47-88.

*Черноплеков Н.А.* Состояние работ по высокоточной прикладной сверхпроводимости // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 716-722.

*Чесноков Б.В.* Ромбическая стабильность в симметричных распределениях кристаллов // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 4. С. 532-533.

*Ципенюк Ю.М.* Физические основы сверхпроводимости. М.: Из-во МФТИ, 1996. 93 с.

*Шафрановский И.И., Шафрановский Г.И.*  
Законы согласованности симметрии и статистики минералов во Вселенной // Докл. РАН. 1990. Т. 315. № 1. С. 182 – 185.

*Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000. 402 с.

*Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E. et al.*  
Superconductivity in diamond // Nature. 2004. V.428. P. 542–545.

*Eremets M., Nakagawa N., Mao H., Hemley K.*  
Superconductivity in boron // Science. 2001. V. 293. P. 272–274.

*Eremets M., Nakagawa N., Mao H., Hemley K.*  
Superconductivity in boron // Science. 2001. V. 293. P. 272–274.

*Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T. et al.*  
Superconductivity ad 39K in magnesium diboride // Nature. 2001. V. 410. P. 63–64.

*Shechtman D., Dlech I., Gratias D., Cahn J.W.*  
Metallic phase with longrange orientation order and no traslational symmetry // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. P. 1951–1953.

*Shimizu K., Kimura T., Furomoto S. et al.*  
Superconductivity in non-magnetic state of iron an der pressure // Nature . 2001. V. 412. P. 316–318.

*Shimitzu K., Ishikawa M., Tanao D. et al.*  
Superconductivity in compressed litium at 20K // Nature. 2002. V. 419. P. 597–599.

*Tsai A.P., Inoue A., Masumoto T.* New decagonal Al – Ni – Fe and Al – Ni – Co alloys prepared by liquid quenching // Mater Trans/ JIM. 1989. V. 30. P. 150 – 154.

### Search of superconductive phases in minerals of rocks and ores of Kyril-Kamchatka Region

**G. P. Ponomarev<sup>1,2</sup>, V. K. Pavlyukov<sup>2</sup>, L. P. Anikin<sup>1</sup>, R. L. Dunin-Barkovsky<sup>1,2</sup>,  
V. I. Dyadin<sup>3</sup>, A. I. Abdyrachmanov<sup>4</sup>, V. M. Chubarov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Volkanology and Seismology FED RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006. e-mail: ponvol@mail.iks.ru*

<sup>2</sup>*Kamchatka state pedagogical University, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683032. e-mail: kaffiz@kamgpu.kamchatka.ru*

<sup>3</sup>*Experimental methodical seismological group, Petropavlovsk-Kamchatsky, 683006.*

<sup>4</sup>*Institute of seageolody and geophysics FED RAS, Yuzhno-Sakhalinsk, 693002*

The given article discusses the perespectives of superconductive phases in natiral combain – **minerals**. The first results of dinamic magnetic receptivity measurments of some mineral phases are given in the article. This direction of investigation is considered neccesary a perspective both for the search of superconductive phases and improvement of their superconductivity properties.