## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 552.3:666.19

# МАГНЕТОХИМИЯ И ЭПР АНДЕЗИТА И ГАББРО

© 2022 г. Е. Н. Печенкина<sup>*a*, \*</sup>, Н. Н. Ефимов<sup>*a*</sup>, П. Н. Васильев<sup>*a*</sup>, Е. И. Бербекова<sup>*a*</sup>, С. В. Фомичев<sup>*a*</sup>, В. А. Кренев<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: pechenkina@igic.ras.ru Поступила в редакцию 24.03.2022 г. После доработки 18.04.2022 г. Принята к публикации 19.04.2022 г.

Приведены краткие петрохимические характеристики андезита (Уссурийский край) и габбро (Республика Карелия), подробно проанализированы магнитные свойства фракций различного размера методами ЭПР-спектроскопии и статической магнитной восприимчивости в интервале температур 4–300 К в магнитных полях до 5 Тл.

*Ключевые слова:* петрохимия, магнитные свойства **DOI:** 10.31857/S0044457X22100403

### введение

Выбор объектов исследования определялся их генезисом, широким распространением (суммарное содержание андезита и габбро составляет примерно половину всех магматических пород), а также значительными различиями в химическом и минеральном составе. Андезит – вулканическая порода, которая сформировалась в результате быстрой кристаллизации магматического расплава на земной поверхности [1]. Габбро является плутонической породой, формирование которой происходило в условиях значительной или умеренной глубинности, обеспечивающей относительную длительность кристаллизации магмы в земной коре [2]. Магнитные свойства обеих пород определяются входящими в их состав оксидами железа (FeO и  $Fe_2O_3$ ), титана (TiO<sub>2</sub>) и отчасти марганца. Габбро содержит в 2.2 раза больше железа и в 2.5 раза меньше титана, чем андезит.

Подробная характеристика горных пород с точки зрения их магнитных свойств позволяет предложить наиболее перспективные методы их дальнейшего использования для каменного литья или вытягивания непрерывных волокон.

В настоящей работе в качестве способов исследования магнитных свойств выбран метод статической магнитной восприимчивости (измерения в постоянном магнитном поле) [3, 4] и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [5–7]. Метод статической магнитной восприимчивости позволяет напрямую определить магнитные характеристики исследуемых образцов [8] и высказать предположение о распределении магнитных компонент по объему [9, 10]. Однако в результате таких измерений определяется брутто-эффект всех магнитных компонент, составляющих образец. Метод ЭПР-спектроскопии хорошо дополняет метод статической магнитной восприимчивости, он дает возможность непосредственно обнаружить сигналы поглощения СВЧ-излучения различными парамагнитными ионами: меди(II) [11], марганца(II) [12], железа(III) [13] и др.

Андезит представляет собой среднюю вулканическую породу подотряда нормально- и низкощелочных:  $52 \le SiO_2 \le 63$ ,  $1.5 \le (Na_2O + K_2O) \le 7$ [14]. Химический анализ образцов выполняли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash Corporation) в сертифицированном аналитическом центре AO "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии". Образец андезита содержал (%): SiO<sub>2</sub> 62.8; TiO<sub>2</sub> 1.8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5; FeO 4.2; MgO 2.5; CaO 4.7; Na<sub>2</sub>O 3.0; K<sub>2</sub>O 3.9.

Модальный минеральный состав андезита, согласно Петрографическому кодексу РФ [14, 15], может состоять из плагиоклаза (Pl), клино- (Cpx) и орто- (Opx) пироксенов, роговой обманки (Hbl) и стекла. Кроме того, в породе могут присутствовать калиевый и калиево-натриевый полевые шпаты (Fsp) и кварц (Q). Клинопироксены (Cpx) являются вторым (после Pl) характерным минералом андезитов, которые могут быть представлены авгитом (Aug), диопсид-авгитом (di-Aug) и пижонитом (Pg). Орх – обычно гиперстен (Hyp). Редко встречаются энстатит (En) и бронзит (Brn). Обычные составляющие андезита – Hbl и биотит (Bt). Из второстепенных и акцессорных минералов могут присутствовать оливин (Ol), магнетит (Mt) и ильменит (Ilm). Кварц Q в андезитах является редким или случайным минералом. В пустотах более кислых андезитов иногда наблюдаются тридимит (Trd) и кристобалит (Crb). В различных количественных соотношениях с породообразующими минералами присутствует вулканическое стекло, содержание которого может достигать 95% [16].

Габбро – основная плутоническая порода подотряда нормально-щелочных  $45 \le SiO_2 \le 52, 0.5 \le$  $\leq$  (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)  $\leq$  5. Исследуемый образец габбро содержал (%): SiO<sub>2</sub> 49.1, TiO<sub>2</sub> 0.7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.3, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.5, FeO 8.4, MgO 9.6, CaO 9.7, Na<sub>2</sub>O 2.0, К<sub>2</sub>О 0.4. Модальный минеральный состав габбро, согласно Петрографическому кодексу РФ [14], может состоять только из Pl и Cpx. Состав Pl обычно меняется от An<sub>90</sub> до An<sub>45</sub>. Для оливинового габбро характерны более основные Pl (An<sub>65-90</sub>) по сравнению с безоливиновыми разновидностями. В таких случаях состав Ol и других темноцветных минералов более магнезиален. Железистость Срх может изменяться в значительных пределах и в субщелочных железистых титан-авгитах (ti-Aug) может присутствовать до 45-50% ферросилита (Fs). Кроме перечисленных минералов, в составе габбро могут присутствовать Opx, Ol и Hbl (до 5%) каждого из перечисленных минералов). Из второстепенных и акцессорных минералов могут присутствовать Bt, ti-Mt и Ilm. Количественные соотношения минералов в отдельных разновидностях меняются иногда до полного исчезновения того или иного минерала [17].

Минеральный состав габбро, рассчитанный методом физико-химического моделирования [18, 19], составляет (об. %): Pl 55, Cpx 44, Mt 0.5, Bt 0.2, а андезита — Pl 55, Px 11, Mt 5, Bt 5, Ilm 2, стекло 22.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЭПР-спектры андезита и габбро регистрировали с помощью радиоспектрометра Elexsys-680X фирмы Bruker в Х-диапазоне (рабочая частота (~9.87 ГГц) при комнатной температуре, амплитуда модуляции 1 Гс, мощность СВЧ-излучения 2 мВт.

Исследования магнитного поведения андезита и габбро осуществляли с помощью многофункционального комплекса проведения физических измерений PPMS-9 (Quantum Design) с приставкой для измерения магнитных свойств. Измерения температурных зависимостей намагниченности M(T) проводили в интервале температур 4—300 К в магнитном поле напряженностью 5000 Э, а исследование полевых зависимостей намагниченности M(H) – при температуре 300 К в магнитных полях напряженностью до  $H_{\text{max}} = 5$  Тл (50 кЭ). С целью предотвращения ориентации отдельных гранул образца под действием внешнего магнитного поля образец смачивали минеральным маслом и герметично упаковывали в полиэтиленовые пакетики. Вводили поправку на магнитные свойства прободержателя, полиэтилена и минерального масла.

Объектами исследования были образцы андезита и габбро следующих фракций: (-0.25...+0.125), (-1.0...+0.25) и (-1.6...+1.0), где минус – размер отверстий верхнего сита (мм), плюс – размер отверстий нижнего сита (мм). Для получения порошка с требуемым размером частиц исходную породу измельчали на конусной дробилке ВКМД-6 и рассеивали на стандартных ситах с размерами ячеек (мм): 1.6, 1.0, 0.25, 0.125.

Магнитные свойства исследуемых пород в основном определяются входящими в их состав оксидами железа FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Намагниченность образцов андезита всех фракций в магнитном поле 5000 Э составляла 0.52 Гс см<sup>3</sup>/г при температуре 300 К, что в ~3 раза превосходит аналогичную величину для габбро (0.15 Гс см<sup>3</sup>/г) (рис. 1). Это указывает на наличие в андезите большего количества фазы, которая находится в упорядоченном состоянии с дальним (ферро- или ферри-) магнитным порядком и температурой перехода в магнитоупорядоченное состояние выше 300 К. Фазой с дальним магнитным порядком в обеих породах может быть Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mt), который является ферримагнетиком с температурой Кюри 858 К. Факт наличия фазы с дальним магнитным порядком подтверждается результатами анализа состава пород, по которых видно, что в андезите содержание магнетита в 10 раз превосходит содержание Mt в габбро. При понижении температуры от 300 К наблюдается увеличение намагниченности обеих пород. причем для габбро увеличение абсолютных значений намагниченности происходит с большей скоростью, и при 25 К намагниченность в магнитном поле 5000 Э габбро по абсолютной величине сравнивается со значениями намагниченности андезита. При дальнейшем понижении температуры до 4 К намагниченность образцов габбро (~5.5-6.7 Гс см<sup>3</sup>/г в зависимости от фракции) более чем в 2 раза превосходит аналогичную величину для андезита (~2.5 Гс см<sup>3</sup>/г). Такое магнитное поведение указывает на наличие в габбро парамагнитных ионов, которые не участвуют в образовании фаз с ферро-/ферримагнитным упорядочением и, соответственно, проявляются в измерениях намагниченности как невзаимодействующие/слабовзаимодействующие частицы (парамагнетики или суперпарамагнетики)



**Рис. 1.** Температурные (а) и полевые (б) зависимости намагниченности габбро (закрашенные символы) и андезита (пустые символы) месторождений для разных фракций гранулометрического состава. На вставке — область малых магнитных полей.

и/или антиферромагнетики. Такой вывод подтверждается результатами анализа составов, из которых видно, что для габбро суммарное содержание FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более чем в 2 раза превосходит содержание этих оксидов в андезите. Следует отметить, что подобным образом может влиять и присутствие в габбро оксида марганца MnO, в отличие от андезита, в образце которого марганец не обнаружен.

Гранулометрический состав фракций не оказывает существенного влияния на магнитное поведение как андезита, так и габбро при высоких температурах. Влияние на магнитное поведение гранулометрического состава образцов андезита становится заметным по результатам измерений его намагниченности при низких температурах. Намагниченность образцов с меньшим размером гранул (-0.25...+0.125) составляет 6.67 Гс см<sup>3</sup>/г при температуре 4 К, что заметно превосходит намагниченность фракций с размерами гранул (-1.0...+0.25) 6.34 Гс см<sup>3</sup>/г и (-1.6...+1.0) 5.52 Гс см<sup>3</sup>/г, это может быть обусловлено предпочтительным распределением магнитной примеси в более мелкой фракции. Последнее, вероятно, связано с увеличением хрупкости пород, содержащих примеси оксидов железа. Вид полевых зависимостей намагниченности M(H) габбро и андезита существенно различается. Полевые зависимости андезита имеют S-образный вид и демонстрируют гистерезис с величиной коэрцитивной силы ~15 мТл (150 Э), что связано с вкладом в намагниченность образцов от содержащейся в них ферро-/ферримагнитной фазы и является подтверждением наличия в образцах заметного количества магнетита и/или металлического железа. При этом зависимости

M(H) габбро практически линейны, что также подтверждает выводы, сделанные на основании анализа температурных зависимостей намагниченности, а именно: парамагнитный характер магнитного поведения этих образцов, отсутствие дальнего магнитного порядка и, как следствие, отсутствие гистерезиса.

Регистрация спектров ЭПР андезита и габбро показала их существенное различие (рис. 2). Вид спектров андезита практически одинаковый для образцов различного фракционного состава и характерен для спектров ферромагнитного резонанса – поглощение наблюдается практически во всем диапазоне магнитных полей ширина линии реак-to-реак  $\Delta H_{p-p} \sim 187$  мТл (1870 Э) с эффективным значением g-фактора ~2.14, что является независимым подтверждением наличия в образцах заметного количества ферро-/ферримагнитной фазы (Мt и/или металлического железа). Известно, что ширина резонансной линии связана со временем релаксации. При ширине сигнала ~100 мТл (1000 Э) время релаксации системы составляет ~10<sup>-10</sup> с [20, 21]. Присутствие в образцах невзаимодействующих ионов Fe<sup>3+</sup>, находящихся в парамагнитном состоянии, подтверждается наличием в спектрах малоинтенсивных сигналов с g = 4.18(рис. 2а).

Вид спектров ЭПР габбро существенно зависит от гранулометрического состава фракций (рис. 2а). Наблюдается влияние размера гранул на вид спектра – уменьшение размеров гранул приводит к существенному уширению спектра от 70 (для состава –1.6...+1.0) до 152 мТл (для состава –0.25...+0.125). Намагниченность образцов при 4 К в магнитном поле 5000 Э коррелирует с шириной спектра ЭПР и следовательно, интеграль-



**Рис. 2.** Спектры ЭПР андезита (а) и габбро (б) месторождений различных фракций (293 К, Х-диапазон). Интенсивность спектров нормирована на модуль абсолютного максимального значения.



**Рис. 3.** Спектры ЭПР габбро (-0.25...+0.125) (а, синяя линия) и (-1.0...+0.25) (б, красная линия) до и после (черные линии) магнитной сепарации (293 К, Х-диапазон). Интенсивность спектров нормирована на модуль абсолютного максимального значения.

ной интенсивностью сигнала поглощения, которая пропорциональна числу неспаренных электронов в исследуемом образце, что хорошо согласуется с данными магнетохимических исследований, на основании которых был сделан вывод о более высоком содержании ферро-/ферримагнитной фазы во фракции габбро меньшего размера. В спектрах ЭПР габбро отчетливо наблюдаются сигналы с g = 4-6, характерные для невзаимодействующих ионов Fe<sup>3+</sup>. Сигнал с g = 1.97, присутствующий в спектрах всех фрак-

ций габбро, отражает наличие в их составе ионов марганца [22].

Существенное различие спектров ЭПР андезита и габбро позволяет проводить их относительную идентификацию при необходимости экспертной оценки по определению породы, из которой был взят образец. Магнитная сепарация широко применяется в процессах разделения магнитных и немагнитных фракций магматических горных пород, имеющих принципиально разное практическое применение [23–25]. ЭПР-спектроскопия габбро фракции (-0.25...+0.125) показала, что магнитная сепарация позволяет "удалить" ферро/ферримагнитную фракцию, обусловливаюшую широкий сигнал ферромагнитного резонанса ( $\Delta H_{p-p} \sim 152 \text{ мTл}$ ), и выделить в явном виде сигналы с  $g \sim 4-6$  (рис. 3), характерные для невзаимодействующих ионов Fe<sup>3+</sup>, которые для фракции большого размера видны без применения магнитной сепарации.

Перечень минералов:

- 1. Авгит Aug
- 2. Биотит Bt
- 3. Бронзит Brn
- 4. Гиперстен Нур
- 5. Диопсид авгит di-Aug
- 6. Ильменит Ilm
- 7. Калиевый полевой шпат К-Fsp
- 8. Кварц Q
- 9. Клинопироксен Срх
- 10. Кристаболит Сгв
- 11. Магнетит Мt
- 12. Оливин Ol
- 13. Ортопироксены Орх
- 14. Пижонит Рд
- 15. Плагиоклаз Pl
- 16. Пироксен Рх
- 17. Роговая обманка Hbl
- 18. Титанит Tnt
- 19. Тридимит Trd

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения магнитных свойств андезита и габбро позволяют дать рекомендации по их модифицированию методами магнитного обогащения с целью расширения областей использования этих пород для получения минеральных волокон, изделий каменного литья и керамических изделий различного назначения.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований по теме № 46.4 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Иванов Б.В.* Андезиты Камчатки. М.: Наука, 2008. 364 с.
- 2. Кренев В.А., Носкова О.А., Дергачева Н.П. и др. // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 3. С. 105.
- Калинников В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980. 302 с.
- 4. *Ракитин Ю.В., Калинников В.Т.* Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994. 272 с.
- 5. *Абрагам А., Блини Б.* Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 651 с.
- Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. Т. 2. 349 с.
- 7. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. М.: Наука, 1993. 399 с.
- Aminov T.G., Busheva E.V., Shabunina G.G. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. №. 10. P. 993. https://doi.org/10.1134/S0020168520100015
- 9. Аминов Т.Г., Ефимов Н.Н., Шабунина Г.Г. и др. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 6. С. 661. [Aminov T.G., Efimov N.N., Shabunina G.G. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. P. 1165.] https://doi.org/10.1134/S0020168512060027
- 10. Ротов А.В., Якушев И.А., Уголкова Е.А. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 6. С. 338. https://doi.org/10.31857/S0132344X21060050
- 11. Ямбулатов Д.С., Николаевский С.А., Луценко И.А. и др. // Коорд. химия. 2020. Т. 46. № 11. С. 698. https://doi.org/10.31857/S0132344X20110109
- Зыкин М.А., Аминов Т.Г., Минин В.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 1. С. 103. [Zykina M.A., Aminov T.G., Minin V.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. Р. 113.] https://doi.org/10.1134/S0036023621010137
- 13. Dunaeva E.S., Uspenskaya I.A., Pokholok K.V. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. № 23. P. 3089. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.08.004
- Петрографический кодекс России / Под ред. Богатикова О.А., Петрова О.В., Морозова А.Ф. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 200 с.
- Богатиков О.А., Петров О.В., Морозов А.М. Магматические, метаморфические, метасоматические, импактные образования. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. 160 с.
- 16. Минералы (справочник). М.: Наука, 2003. Т. V. Вып. 1. 484 с.
- 17. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М.: Изд-во КДУ, 2010. 736 с.
- Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: ГЕО, 2010. 287 с.

## ПЕЧЕНКИНА и др.

- Bychinskii V.A., Fomichev S.V., Chudnenko K.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 6. Р. 854. [Бычинский В.А., Фомичев С.В., Чудненко К.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 925.]
- 20. Керрингтон А., Мак-Лечлан. Магнитный резонанс применение в химии, М.: Мир, 1970.
- 21. Ингрэм Дэвид Дж. Е. Электронный парамагнитный резонанс в биологии. М.: Мир, 1972. 296 с.
- 22. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М.: Мир, 1970.
- 23. Drobot N.F., Noskova O.A., Khoroshilov A.V. et al. // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 3. Р. 314. [Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Хорошилов А.В. и др. // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 3. С. 339.] https://doi.org/10.1134/S0020168514030042
- 24. Дробот Н.Ф., Носкова О.А., Баранчиков А.Е. и др. // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 12. С. 531.
- 25. *Кренев В.А., Ефимов Н.Н., Васильев П.Н. и др. //* Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1234. https://doi.org/10.31857/S0044457X2009010X