

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
«УРАЛЬСКАЯ ГОРНАЯ ШКОЛА– РЕГИОНАМ»

13–22 апреля 2015 года

МИНЕРАЛОГИЯ, КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. ГЕОХИМИЯ,  
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКА ПОЛЕЗНЫХ  
ИСКОПАЕМЫХ

УДК 546.538.71.63

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ  
НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ  $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$**

ЧУПАХИНА Т. И.<sup>1,2</sup>, ГЫРДАСОВА О.И.<sup>2</sup>, КАДЫРОВА Н.И.<sup>2</sup>,  
МЕЛЬНИКОВА Н.В.<sup>3</sup>, ЯКОВЛЕВА Е.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уральский государственный горный университет

<sup>2</sup>ИХТТ УрО РАН

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Многофункциональные оксиды  $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$ ,  $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ) со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  используются для различных практических приложений, в основном в качестве электродных материалов и катализаторов. В зависимости от состава и степени допирования они меняют проводимость от металлической до полупроводниковой, что обусловлено способностью Ni с легкостью изменять степень окисления. Оксиды  $\text{Ln}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ ) обладают колоссальной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon \sim 10^5$  в широком температурном (150–500 К) и частотном интервале (до  $10^9$  Гц)<sup>1</sup>. Вопрос о причинах возникновения гигантской диэлектрической проницаемости в материалах, известных как низкоомные проводники, остаётся открытым. Помимо чисто структурного (дипольного) механизма усиление диэлектрических свойств в оксидах может быть обусловлено внешними эффектами, включающими размерный фактор. Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$ , найденная в монокристалле, керамике  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x = 1/3$ ) и тонких плёнках твёрдых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  имеет величину на уровне  $10^5$ , однако в пленках и керамических образцах наблюдается более ранняя релаксация, указывающая на решающую роль границ зёрен в оказании влияния на диэлектрический отклик. В монокристалле  $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$  найдена частотно независимая  $\varepsilon$  в интервале 10– $10^9$  Hz. Сведения о керамических образцах  $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ , способах их получения, а также влиянии внешних воздействий на структуру и диэлектрические свойства в литературе отсутствуют. В настоящей работе описан новый метод золь-гель синтеза порошкови условия получения керамики на основе твёрдых растворов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x=0,125$ ). Исследованы диэлектрические характеристики керамических образцов, полученных при различных температурных и временных режимах спекания. Впервые для получения керамики применён термобарический синтез.

**Результаты и их обсуждение.** Нанодисперсные порошки  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x=0,125$ ) получали по методике Печчини, прессовали в таблетки диаметром 20 мм при давлении 200 бар и прокаливали в режиме медленного нагрева  $100^\circ/\text{ч}$ . и выдержкой при температурах  $1100^\circ\text{C}$  (образец I) или  $1200^\circ\text{C}$  (образец II) в течение 4 ч. Условия синтеза и термобарической

<sup>1</sup>Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et.al // Appl. Phys. Lett. 94. P. 122903. 2009.

обработки керамических образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x=0,125$  и  $0,2$ ), и фазовый состав продуктов приведены в таблице 1. Рентгенофазовый анализ образцов IV–V свидетельствует о расслоении образца с тенденцией образования фазы типа  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ , обогащённой по Sr, и выделением второго гомолога ряда  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=2$ ). Образец III является однофазным. Данные рентгеноструктурного анализа полученного оксида свидетельствуют о его принадлежности к пространственной группе  $I4/mmm$  (139) и изменениях параметров элементарной ячейки по отношению к образцам, обработанным при атмосферном давлении. Так, имеет место уменьшение параметра  $c$  и небольшое увеличение объема  $V$ . Согласно данным рентгено-электронной микроскопии (РЭМ) морфология образца после приложения давления  $P=25$  кбар и температуры  $T=900^\circ\text{C}$  претерпевает существенные изменения. При съёмке брикетированных под давлением образцов в проходящих электронах (режим SEI) видно, что поверхность таблетки состоит из хорошо окристаллизованных агломератов со средним размером 1,5 мкм. Однофазность продукта термобарической обработки обнаруживается при проведении съёмки в отражённых электронах (режим ВЕС): дифракционный контраст распределён равномерно, включений другой фазы не наблюдается. При значительных увеличениях на снимках четко заметно расслоение агломератов под действием высокого давления на тонкие пластинчатые кристаллы толщиной не более 20 нм.

Таблица 1 – Условия синтеза и обработки, фазовый состав продуктов реакции и параметры элементарной ячейки оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x=0,125$ )

Исходный оксид	Условия обработки			Состав продукта
	$P$	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau$ , мин	
Прекурсор $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $x=0,125$ )	атм	1100	480	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $x=0,125$ ) (I)
Прекурсор $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $x=0,125$ )	атм	1200	480	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $x=0,125$ ) (II)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $x=0,125$ ) (I)	25кбар	900	5	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $x=0,125$ ) (III)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $x=0,125$ ) (I)	40кбар	1000	10	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta} + \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (5 %) + $\text{La}_2\text{O}_3$ (IV)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ( $x=0,125$ ) (I)	80кбар	1000	10	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta} + \text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (10 %) + $\text{La}_2\text{O}_3$ (V)

**Диэлектрические характеристики  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $x=0,125$ ).** Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты оценивалась в интервале частот от 1 МГц до 30 МГц. На рисунке 1 представлены частотные зависимости  $\epsilon$  образцов II и III.

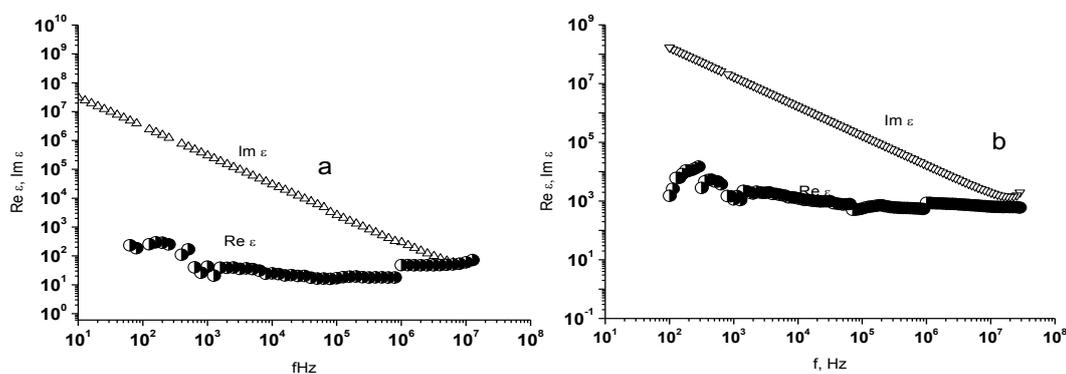


Рисунок 1 – Диэлектрические спектры образцов  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ :  
а – образец II, б – образец III

Для обоих образцов характерно постоянство значений диэлектрической проницаемости в области частот от  $10^5$  до  $10^7$  Гц, однако, образец, подвергшийся термобарической обработке, имеет значение диэлектрической проницаемости на порядок выше, чем образец, спечённый при  $1200^\circ\text{C}$  без применения давления. Можно предположить, что влияние на диэлектрические характеристики исследуемых образцов оказывают как структурные деформации, обусловленные применением термобарической обработки, так и зернограничные эффекты, обусловленные расслоением образца на тонкие пластинчатые кристаллы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ № 14-03-00103-а, 13-02-00633-а.

## МАГНИТНЫЕ И ТЕРМОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ ГУМЁШЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ФЕДОРОВ С. А.

Уральский государственный горный университет

Гумёшевское месторождение медных руд расположено в 1 км к северу от гор. Полевского Свердловской области. Геологическое строение месторождения определяет контакт мрамора с диоритом. Месторождение имеет первичное сульфидное оруденение в скарных зонах, развитых на большом протяжении вдоль западного и восточного контактов узкого меридионального интрузива кварцевых диоритов [1].

Исследуемые образцы представлены рудными скарнами, за исключением серпентинита. Руда занимает от породы порядка 75–85 %. Она состоит преимущественно из магнетита и пирита, в небольшом количестве присутствует халькопирит. Объектом же исследования является магнетит. Он представлен в виде зернистых, массивных выделений, переслаивающихся с пиритом. Зёрна имеют размеры от 0,5 до 3 мм, их форма изометричная, близкая к октаэдру. В серпентините магнетит имеет очень мелкие размеры (сотые доли мм) и равномерно распылен по всей породе, придавая ей тёмно-зеленую окраску.

Термомагнитные свойства образцов исследовались в лаборатории скважинной геофизики Института геофизики УрОРАН на установке, описанной в работе [2]. Нагрев образцов ведёт к разупорядочению ориентации магнитных моментов, и при температуре Кюри ферромагнетик становится парамагнетиком. Таким образом, при нагреве ферромагнетиков происходит магнитное превращение ферромагнетика в парамагнетик. Причем для каждого ферромагнетика существует своя, определённая температура  $T_c$ , выше которой можно считать, что ферромагнетизма уже нет [2]. Температура Кюри фиксируется по спаду магнитной восприимчивости  $\chi_{отн}$  до нуля. В Институте геофизики УрО РАН термомагнитный анализ осуществляется при исследовании зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости от температуры. Преимуществом этого метода является возможность автоматизировать процесс измерения.

У каждого образца была измерена магнитная восприимчивость, после чего они были раздроблены до мелких размеров (около 1–3 мм). Далее весь магнитный материал был подвергнут ТМА. Данные по изменению температуры подавались на двухкоординатный самописец, который выдавал результаты в виде графиков (рисунки 1, 2). Данные всех измерений приведены в таблице 1. Стрелками на графиках указаны кривые нагрева и охлаждения.

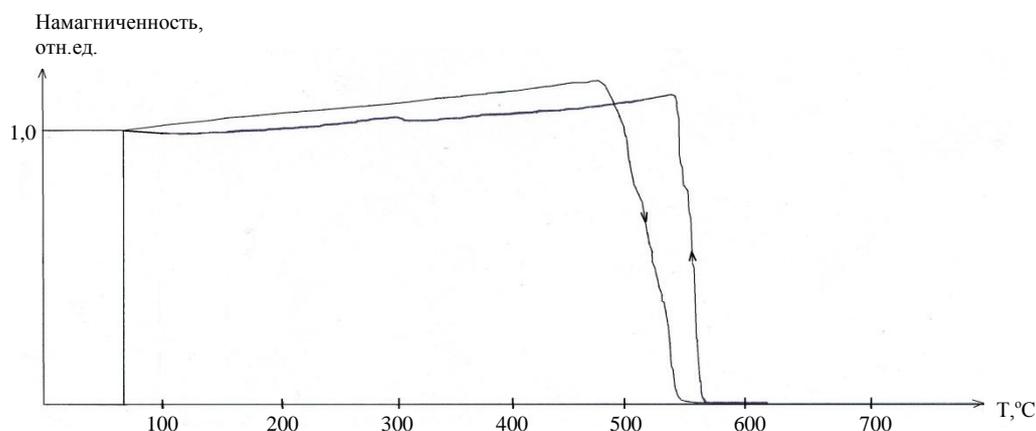


Рисунок 1 – График зависимости намагниченности насыщения образца Г-1 от температуры



Рисунок 2 – График зависимости намагниченности насыщения образца Г-2 (слева) и Г-3 (справа) от температуры

Таблица 1 – Результаты измерений магнитных свойств минералов

№ образца	Данные ТМА, °С	Магнитная восприимчивость, СИ
Эталон*	578	0,2
Г - 1	575, 568	0,48
Г - 2	575, 568	0,5
Г - 3	575	0,035

\*Эталон – магнетит с Ольховского месторождения, Средний Урал.

В процессе исследований образцов Гумёшевского месторождения по данным термомагнитного анализа можно выделить два типа образцов:

1-й тип – образцы Г-1 и Г-2, содержащие две магнитные фазы с температурами Кюри 568 °С и 575 °С каждый.

2-й тип – образец Г-3, содержащий только одну магнитную фазу с температурой Кюри 575 °С.

Оба типа образцов также различаются по такому параметру, как магнитная восприимчивость. Так, у образцов второго типа магнитная восприимчивость в 10 раз меньше, чем у образцов первого типа. Однако надо иметь в виду, что этот параметр в большей степени характеризует содержание магнитных минералов в породе, чем их качественные особенности. Сравнив полученные результаты с эталонными данными [2], можно сделать следующий вывод: в образцах 1-го типа ферримагнитная фаза с температурой Кюри 568°С соответствует магнетиту с примесью титана в подрешётке, а ферримагнитная фаза с температурой Кюри 575°С соответствует практически чистому магнетиту. По кривым термомагнитного анализа мы также можем определить соотношение этих двух магнитных фаз: для образца Г-1 это соотношение составляет 32:68, а для Г-2 – 37:63. Кривая образца Г-3 имеет форму, характерную для образцов, содержащих небольшое количество изоморфных примесей, входящих в подрешётку магнетита, и чистого магнетита.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Поисковые признаки и прогнозная оценка месторождений на Урале / Г. Н. Вертушков [и др.]. Свердловск: СГИ, 1974.
2. Филагов В. В., Иванченко В. С., Глухих И. И. Петрофизика. Петромагнетизм в рудной геофизике. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2011. 414 с.

## ПУХЕРИТ И КЛИНОБИСВАНИТ ИЗ СВЕТЛИНСКОГО ПЕГМАТИТОВОГО ПОЛЯ

ФЕДОРОВ С. А., СУСТАВОВ С. Г.

Уральский государственный горный университет

Ванадаты висмута – редкие минералы, обнаруженные в минеральных месторождениях Урала во второй половине XX века. В настоящее время известны три полиморфных модификации, отвечающие формуле  $\text{Bi}[\text{VO}_4]$  – клинобисванит, пухерит, дрейерит. На Урале известны только первые два минерала, последний пока не обнаружен. Клинобисванит был обнаружен В. О. Поляковым в Ильменских горах в амазонитовой пегматитовой копи 57 в 1984 году [1]. Пухеритустановлен А. С. Таланцевым и И. Г. Демчук при изучении гранитных пегматитов Светлинского месторождения в 1990 году [2].

Светлинское месторождение расположено в центральной части Кочкарского антиклинория в Восточно-Уральской мегазоне Южного Урала. В антиклинории выделяются несколько гранито-гнейсовых массивов, среди которых известны небольшие тела пегматитов и редкие жилы кварца. К одному из них приурочено одноимённое пегматитовое поле с редкометальной и самоцветной минерализацией [3].

При изучении шлиховой пробы, полученной из рыхлых отложений месторождения, были выделены бурые зёрна, которые в дальнейшем изучались под бинокулярным стереоскопическим микроскопом МБС 10 и на электронном сканирующем микроскопе JSM-6390LV в лаборатории ФХМИ Института геологии и геохимии УрО РАН; определение минералов было произведено на рентгеновском аппарате УРС-0,5 на кафедре минералогии, петрографии и геохимии Уральского государственного горного университета. Среди отобранных зёрен выделены три морфологические разновидности: тонкодисперсные налёты (толщина до 0,1 мм), мелкозернистые агрегаты, отдельные кристаллы и их сростки.

Тонкодисперсные налёты имеют преимущественно ярко-желтую и золотисто-оранжевую окраску. Развита на поверхности красновато-бурых зернистых агрегатов. Блеск, в отличие от зернистых масс и кристаллов, перламутровый. Покрываемая налётами площадь варьирует в пределах от  $0,1 \times 0,1$  до  $0,4 \times 0,2$  мм. Толщина их достигает от нескольких сотых (на самих зёрнах) до 0,1 мм (в интерстициях между ними). Под электронным микроскопом у тонкодисперсных налётов наблюдается блочное строение (рисунок 1, а).

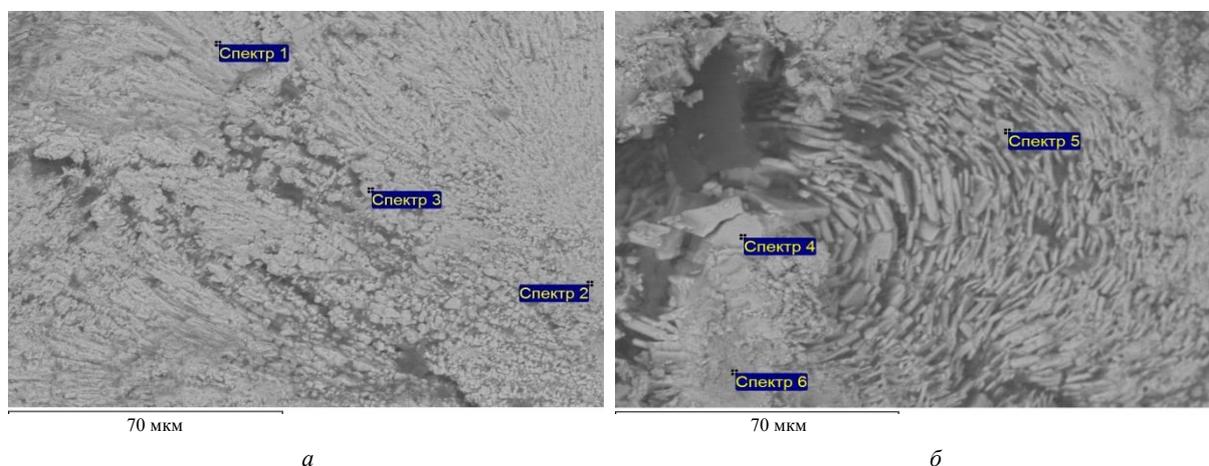


Рисунок 1 – Наблюдение зёрен под микроскопом:

*а* – тонкодисперсный налёт блочного строения; *б* – зерно с радиально-пластинчатым строением

Блоки состоят из радиально-лучистых индивидов и отличаются друг от друга их размерами. Некоторые блоки наклонены относительно других, из-за чего создаётся сложное

ощущение, что индивиды имеют форму чешуек. Длина индивидов достигает 35 мкм. Величина блоков составляет от 35×50 до 80×70 мкм. Между блоками наблюдаются зоны дробления. В последних обломки имеют изометричную форму и размеры от десятых долей мкм до 10×6 мкм. Мелкие зерна постепенно сменяются более крупными, величина пор между ними увеличивается. Зоны дробления приурочены к прямолинейным трещинам, рассекающим тонкозернистую массу налёта.

В некоторых случаях исходные зёрна имеют радиально-пластинчатое строение (рисунок 1, б). Таблитчатые индивиды (размер их от 5×1 до 10×3 мкм) собраны в слои, закрученные вокруг центра. Приближаясь к центру, индивиды увеличиваются в размерах и в центральной части достигают более 15×5 мкм. Сам центр более пористый и сложен таблитчатыми индивидами размером 10×5 мкм. По мере движения к периферии уменьшается величина пор между слоями и размер отдельных индивидов.

Зернистые агрегаты имеют буровато-оранжевые, красновато-бурые и тёмно-бурые цвета. Структура мелко- и тонкозернистая, размеры зёрен варьируют от нескольких сотых (у агрегатов со светлой окраской) до 0,6×0,4 мм (у тёмно-бурых разностей). Некоторые зёрна имеют форму, близкую к бипирамидальной. Окраска отдельных зёрен неравномерная, наблюдается слабая зональность – центр светло-желтовато-бурый, периферия тёмная, буровато-оранжевая. Интерстиции между зёрнами часто заполнены тонкочешуйчатым минералом белого цвета.

Отдельные кристаллы и их сростки имеют преимущественно кремовый цвет с зеленоватым оттенком, также встречаются красновато-бурые разности. Кристаллы имеют таблитчатую, призматическую и бипирамидальную формы. Размер варьирует от 0,5 до 1,2 мм (у кремовых зёрен). Часть кристаллов деформированы и покрыты трещинами. Сростки призматических кристаллов (размер их 200×70 мкм), находящихся в общей минеральной массе, мы наблюдаем под электронным микроскопом. Установлено нарастание мелкого бипирамидального кристалла (150×80 мкм) висмутового минерала на крупный таблитчатый кристалл монацита (700×500 мкм).

При изучении полуколичественного состава зёрен рентгено-спектральным анализом в них обнаружены следующие элементы: Bi, V, Si, Al, Fe, Na, K, Ca. Соотношение содержания Bi:V приблизительно одинаково – 4:1. При повышении содержания Bi и появления примесей Fe окраска зёрен становится более тёмной. Количество Na, K, Si и Al говорит о присутствии в зёрнах алюмосиликатов, предположительно K-Na слюд (белые чешуйчатые выделения между зёрнами). Наличие Ca и S говорит нам о присутствии гипса. По рентгенометрическим данным агрегат буровато-красного цвета определен как клинобисванит, а зёрна и кристаллы кремового цвета с зеленоватым оттенком соответствуют пухериту. Таким образом все исследуемые зёрна и кристаллы являются полиморфными модификациями Bi[VO<sub>4</sub>], а именно пухеритом и клинобисванитом. Возможно в одном случае наблюдающиеся на электронно-микроскопических снимках призматические кристаллы с поперечным сечением, близким к квадратному, могут быть отнесены к дрейериту.

Отложение пухерита и клинобисванита происходило на заключительной гидротермально-метасоматической стадии формирования пегматитовых жил. Присутствие двух полиморфов одновременно свидетельствует о том, что отложение их происходило в разное время. Разная степень сохранности кристаллов и зёрен этих минералов говорит о длительности их существования. Во всех зёрнах сохраняется соотношение между Bi:V, часто наблюдается слабая зональность, что говорит о кристаллизации вещества в спокойной термодинамической обстановке. Раздробленность зерен, трещины деформации на кристаллах говорят о том, что индивиды подвергались воздействию поздней тектоники.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Поляков В. О. Висмутовая минерализация в Ильменских горах // Материалы по минералогии месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1984. С. 19–23.
2. Таланцев А. С., Демчук И. Г. Гипергенные ванадий-висмутовые минералы в гранитном пегматите из Кочкарского района на Южном Урале // Материалы к минералогии Урала. Свердловск: УрО АН СССР. 1990. С. 28–35.
3. Кисин А. Ю. Структурный контроль Светлинского пегматитового поля // Геоматериалы-2010. 2010. С. 12–14.