

**ТЕРМОКАППАМЕТРИЯ ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА
СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ**

П.С. Минюк, Е.Э. Тюкова, Т.В. Субботникова, А.Ю. Казанский*, А.П. Федотов**

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН, 685000, Магадан,
ул. Портовая, 16, Россия*

** Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

*** Лимнологический институт СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3, Россия*

Исследованы зависимости магнитной восприимчивости (МВ) от температуры природных образцов сульфидов железа — пирита, марказита, грейгита, халькопирита, арсенопирита, пирротина из месторождений Северо-Востока России. Кривые термокаппаметрии для пирита и марказита одинаковы: в процессе нагрева отмечается рост МВ при 420—450 °С, образуется неустойчивый магнетит (маггемит) и моноклинный пирротин с ярко выраженным пиком Гопкинсона. В бескислородных средах с углеродом или азотом образование магнетита ослаблено, в то время как генерация пирротина более заметна. Кривые нагрева халькопирита сходны с кривыми пирита. На них при тех же температурах (420—450 °С) отмечается рост магнитной восприимчивости. Однако образуется устойчивый магнетит, а моноклинный пирротин отсутствует. Арсенопирит отличается от пирита, марказита и халькопирита началом образования магнетита при $T > 500$ °С. В процессе остывания арсенопиритов образуются или магнетит (высокосернистый арсенопирит) или маггемит (высокомышьяковистый арсенопирит), что сопровождается резким ростом магнитной восприимчивости. Для арсенопиритов с повышенным содержанием серы свойственно незначительное образование пирротина. Грейгит характеризуется спадом восприимчивости на кривых нагрева при температурах 360—420 °С и образованием неустойчивого катион-дефицитного магнетита.

Для моноклинного пирротина характерен спад восприимчивости при температуре ~ 320 °С, гексагональным пирротинам свойствен переход в ферромагнитное состояние при температурах 210—260 °С. Добавка органики к моноклинному пирротину стимулирует образование гексагонального пирротина, который при неоднократных нагревах опять трансформируется в моноклинный пирротин. Продукты окисления сульфидов (грейгита, халькопирита) характеризуются ростом МВ при температурах 240—250 °С, который связывается с лепидокрокитом.

Магнитная восприимчивость, температурная зависимость магнитной восприимчивости, пирит, марказит, грейгит, арсенопирит, халькопирит, пирротин.

**THERMAL MAGNETIC SUSCEPTIBILITY DATA ON NATURAL IRON SULFIDES
OF NORTHEASTERN RUSSIA**

P.S. Minyuk, E.E. Tyukova, T.V. Subbotnikova, A.Yu. Kazansky, and A.P. Fedotov

Dependences of magnetic susceptibility (MS) on the temperature of natural iron sulfide samples (pyrite, marcasite, greigite, chalcopyrite, arsenopyrite, pyrrhotite) from the deposits of northeastern Russia were studied. The thermal MS curves for pyrite and marcasite are the same: On heating, MS increases at 420–450°C, and unstable magnetite (maghemite) and monoclinic pyrrhotite with a well-defined Hopkinson peak are produced. In oxygen-free media with carbon or nitrogen, magnetite formation is weak, whereas pyrrhotite generation is more significant. The heating curves for chalcopyrite are similar to those for pyrite. They show an increase in MS at the same temperatures (420–450°C). However, stable magnetite is produced, whereas monoclinic pyrrhotite is absent. In contrast to that in pyrite, marcasite, and chalcopyrite, magnetite formation in arsenopyrite begins at > 500 °C. Arsenopyrite cooling is accompanied by the formation of magnetite (S-rich arsenopyrite) or maghemite (As-rich arsenopyrite) with a dramatic increase in MS. Arsenopyrite with an increased S content is characterized by insignificant pyrrhotite formation. Greigite is marked by a decrease in MS on the heating curves at 360–420°C with the formation of unstable cation-deficient magnetite.

Monoclinic pyrrhotite is characterized by a decrease in MS at $\sim 320^\circ\text{C}$, and hexagonal pyrrhotite, by a transition to a ferrimagnetic state at $210\text{--}260^\circ\text{C}$. The addition of organic matter to monoclinic pyrrhotite stimulates the formation of hexagonal pyrrhotite, which transforms back into monoclinic pyrrhotite on repeated heating. The oxidation products of sulfides (greigite, chalcopyrite) show an increase in MS at $240\text{--}250^\circ\text{C}$ owing to lepidocrocite.

Magnetic susceptibility, temperature dependence of magnetic susceptibility, pyrite, marcasite, greigite, arsenopyrite, chalcopyrite, pyrrhotite

ВВЕДЕНИЕ

Термокаппаметрия — разновидность термомангнитного анализа, исследование магнитной восприимчивости (МВ) при непрерывных нагревах — чувствительный метод диагностики магнитных и некоторых железосодержащих минералов, включая сульфиды железа — пирит, марказит, халькопирит, арсенопирит, пирротин, грейгит. Эти минералы являются рудами на медь, мышьяк, серную кислоту, они зачастую сопутствуют золотосеребряным месторождениям. Ряд сульфидных минералов сами включают примеси золота и серебра, поэтому представляют интерес как руды на эти элементы. Некоторые сульфиды железа, такие как пирит, марказит, грейгит, широко распространены в отложениях различного генезиса — морских, озерных. Они образуются преимущественно в восстановительных средах, характеризую определенные условия образования и диагенеза отложений, и широко используются для реконструкций палеообстановок седиментации.

В последние несколько десятилетий термокаппаметрия получила широкое распространение, особенно в связи с появлением серийной аппаратуры для этого анализа — каппамосты фирмы AGICO (Чехия) и приставки-печи к ним. Единство методики нагревательных экспериментов, компьютерной обработки и отображения результатов позволяет сопоставлять данные, полученные в различных лабораториях мира. Анализ опубликованных материалов свидетельствует о широком наборе термомангнитных кривых, на форму которых влияют как качественный состав ферромагнетиков, концентрация, размер зерен, так и присутствие парамагнитных железосодержащих минералов, которые при прогревах трансформируются в ферромагнитные. Большое влияние на результаты нагревных экспериментов оказывают примеси-восстановители, такие как сера, азот, углерод, часто содержащиеся в осадочных отложениях. Выделяя серу при прогревах, сульфиды железа сами выступают как восстановители и влияют на температурные преобразования других минералов, например, оксидов и гидроксидов железа, что осложняет интерпретацию получаемых данных. Хотя зависимости магнитной восприимчивости сульфидов от температуры исследуются давно, диагностирующие признаки отдельных минералов, а также влияние включающего субстрата на результаты прогревов изучены недостаточно.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучены образцы природных сульфидов железа, преимущественно из различных золотосеребряных месторождений Северо-Востока России, реже осадочных толщ.

Исследования магнитной восприимчивости при высоких температурах проведены на многофункциональном каппаметре MFK1-FA с термоприставкой CS-3 (AGICO Ltd.). Образцы нагревались до 700°C с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью прогрева и остывания $12\text{--}13^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Для количественной характеристики термокривых использованы индексы изменения магнитной восприимчивости, предложенные F. Hroudá [2003] — $A_{40} = (k_{40} - K_{40})/K_{40} \cdot 100$ и $A_{\text{max}} = (k - K)_{\text{max}}/K_{40} \cdot 100$, где k_{40} (K_{40}) = значение МВ при температуре 40°C при остывании (нагреве), $(k - K)_{\text{max}}$ = максимальная разница между значениями МВ при одинаковых температурах остывания и нагрева.

Нагрев образцов осуществлялся преимущественно в воздушной среде, иногда с добавлением в минеральный порошок восстановителей — углерода (сахароза), азота (карбамид — $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), мышьяка. Количество добавок составляло менее 5 % от объема минерала. Перед прогревом смесь перемешивали. Специальные эксперименты показали, что нагрев самих восстановителей до 700°C и остывание до комнатной температуры не приводит к изменению магнитной восприимчивости. В то же время известно, что металлический мышьяк возгоняется при температуре 615°C , карбамид после 150°C и выше превращается в NH_4NCO , NH_3 , CO_2 и др. [Химическая..., 1992], плавление и карамелизация сахарозы происходит при $186\text{--}200^\circ\text{C}$ с последующим разложением при более высоких температурах [Химический..., 1983].

Гистерезисные параметры, включая остаточную намагниченность насыщения (J_{rs}), намагниченность насыщения (J_s), индуктивную намагниченность (J_i), коэрцитивную силу (H_c), остаточную коэрци-

тивную силу (H_{cr}), измерены на автоматическом коэрцитивном спектрометре J-meter (КГУ). Максимальная индукция поля составляла 500 мТл. Измерения проведены как на исходных образцах, так и после прогрева с различными добавками.

Элементный состав отдельных зерен минералов определен на микрозонде Camebax. Анализ выполнен на следующие элементы: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe, Mn, S до и после прогревов. Предел обнаружения составлял: для Na — 1 %, для Al, Si — 0.8 %, для остальных элементов — 0.5 %. Некоторые минералы изучены на приборе Qemscan (Австралия), включающем растровый микроскоп EVO-50 с энергодисперсионной системой Quantax Esprit (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

Пирит и марказит. Пирит (FeS_2) нестабилен к нагревам. При нагревах на воздухе пирита и марказита на разных стадиях прогрева происходит образование широкого спектра магнитных минералов: гематита, магнетита, маггемита, пирротина [Корп, Керр, 1958], гематита, сульфатов железа и/или пирротина (в зависимости от размера частиц) [Dunn et al., 1989a,b], гематита [Schorr et al., 1969], гематита, магнетита/маггемита [Eneroth, Koch, 2003], магнетита, гематита, пирротина [Jørgensen, Moyle, 1982]. Отжиг пирита при 610 °C в течение разного времени приводит к образованию пирротина, моносulfида железа, α -Fe, магнетита, гематита, маггемита [Prasad et al., 1985]. При прогреве в углекислом газе образуются пирротин, магнетит, маггемит, гематит [Fegley et al., 1995; Bhargava et al., 2009]. Прогрев пирита с одновременным исследованием в нагретом состоянии превращений рентгеновским [Bhargava et al., 2009] или мессбауэровским [Fegrow, Sjöberg, 2005] методами выявили довольно сложный набор промежуточных минеральных фаз. В частности, мессбауэровской спектроскопией определены FeSO_4 , ϵ - Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, β - Fe_2O_3 , α - Fe_2O_3 , пирротин. Рентгеноструктурный анализ пирита, проведенный в процессе нагрева (in situ), показал, что при нагреве в вакууме образуются гематит и магнетит (при $T > 400$ °C), в воздухе — гематит (при $T > 420$ °C), в аргоне и азоте — пирротин (при $T > 550$ °C), в углекислом газе — пирротин (при $T > 500$ °C), магнетит (при $T > 600$ °C) и гематит (при $T > 700$ °C) [Bhargava et al., 2009]. Обзор литературы по механизму и кинетике преобразований пирита в различных средах приведен в работе [Hu et al., 2006].

При нагреве пирита наблюдается рост J_s и/или МВ после 420—450 °C и их спад около точки Кюри магнетита, что объясняется образованием этого минерала в процессе нагрева [Wang et al., 2008]. Некоторыми исследователями по интенсивности пика на термомагнитных кривых оценивается концентрация сульфидов железа (пирита) в отложениях [Emiroglu et al., 2004]. Однако интенсивность пика зависит от размерности зерен — пирит, измельченный до пудры, не дает такого пика по восприимчивости [Fegrow, Sjöberg, 2005]. Содержание пирита определяется также по новообразованному в процессе прогрева магнетиту [Грачев и др., 2008]. На кривых остывания $J_s(T)$ фиксируется перегиб в области температуры Кюри пирротина. Кривые же остывания $k(T)$ характеризуются резким пирротинным пиком при ~ 320 °C [Wang et al., 2008].

Магнитная восприимчивость исследованных образцов пирита до прогрева составляла $11 \cdot 10^{-9}$ м³/кг. Состав пирита, определенный на микрозонде следующий: Fe = 46.50 мас. %, S = 53.55 мас. %, $n = 7$. Исследования восприимчивости пирита проводились при прогреве и остывании до разных температур в воздушной среде, а также с добавкой карбамида (азот) и сахарозы (углерод). Для следующего цикла брали исходный пирит. После каждого цикла определяли химический состав зерен на микрозонде. Добавки использовались для того, чтобы проследить их влияние на начало и интенсивность температурных превращений пирита.

Типичные кривые двух полных циклов нагрева и остывания в воздушной среде до 700 °C показаны на рис. 1, а. В процессе нагрева отмечается начало роста МВ при температурах 430—450 °C с последующим спадом при температуре Кюри магнетита. Этот новообразованный минерал неустойчив к температуре, о чем свидетельствуют необратимые кривые нагрева и остывания в интервале температур 700—400 °C (см. рис. 1, в).

На кривых остывания первого цикла при температуре ~ 320 °C отчетливо выделяется пирротинный пик Гопкинсона. Судя по отношениям J_{rs}/J_s и H_{cr}/H_c , размер частиц однодоменный. Индексы изменения МВ первого цикла составляют: $A_{560} = -41$, $A_{306} = 275.3$, $A_{40} = 99.3$.

Кривые второго цикла также необратимые. По ним определяются моноклинный пирротин и неустойчивый к нагревам магнетит. Индексы изменения МВ второго цикла следующие: $A_{568} = -1.5$, $A_{306} = 4.8$, $A_{40} = 1.3$. Эти данные свидетельствуют, что переход пирита в неустойчивый магнетит и пирротин продолжается и в этом цикле. Для выяснения температуры образования пирротина получены кривые нагрева и остывания до разных температур. Установлено, что кривые цикла прогрева до 400 °C обратимые, после 450 °C кривые остывания лежат выше нагрева — на них фиксируется образование магнетита. Подобные кривые получены и для 500-градусного цикла. Слабовыраженный пирротинный пик на кривых остывания появляется лишь после 600 °C, который уже ярко выражен после цикла 700 °C.

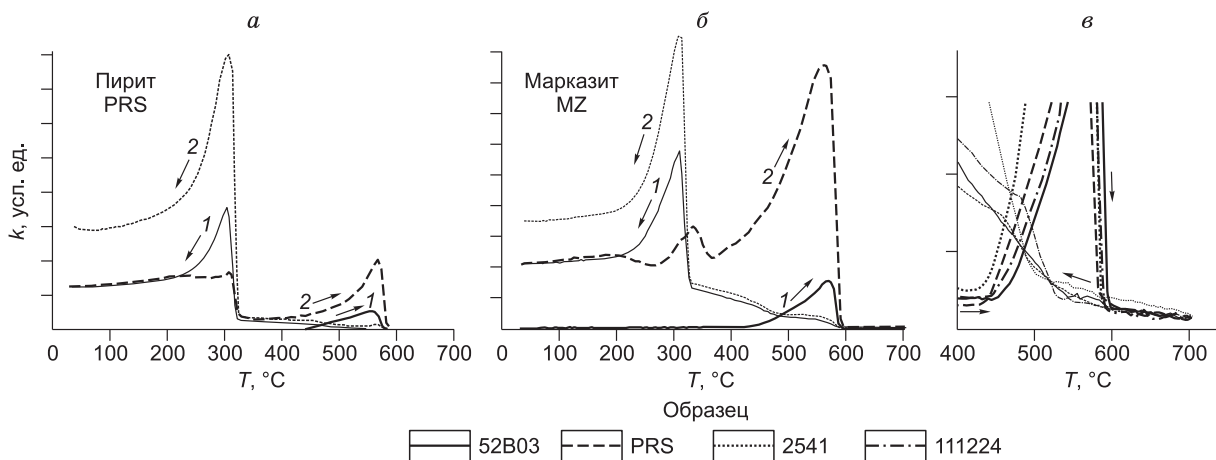


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости:

а — пирита, *б* — марказита; *в* — фрагмент кривых нагрева и остывания первого цикла пиритов. Цифры курсивом — номер прогрева.

Нагрев пирита с сахарозой показал, что МВ начинает увеличиваться при 420 °С с максимальными значениями около 490 °С и последующим спадом до температуры ~ 600 °С. Кривая остывания необратимая с ярко выраженным пирротиновым пиком Гопкинсона, магнетитовая фаза на ней отсутствует. Индексы изменения МВ первого цикла составляют: $A_{494} = -2.9$, $A_{318} = 393$, $A_{40} = 81.5$. Кривые второго цикла сложные. На кривых нагрева присутствуют пики на температурах 315 (моноклинный пирротин) и 365 °С (?), на кривых остывания они сдвинуты на температуры 320 и 350 °С соответственно.

Нагрев пирита с карбамидом свидетельствует, что до 450 °С кривые МВ практически обратимые (рис. 2, *а—з*), после 500 °С на кривых остывания отмечается слабый пик в области температур 300 °С, который связывается с моноклинным пирротинном, образованным в процессе нагрева (см. рис. 2, *д*). Более четко моноклинный пирротин отражен на кривых остывания после нагрева до 550 °С и выше в виде роста восприимчивости около точки Кюри (см. рис. 2, *е—з*).

Итак, нагрев в воздушной среде выявил заметный рост МВ при ~ 430—450 °С, с сахарозой — при ~ 425 °С, что фиксирует окисление продуктов разложения пирита с образованием, судя по МВ(Т), магнетита. На кривых нагрева с сахарозой магнетитовый «горб» плавный, с максимумом при более низких температурах (490 °С), при нагреве с карбамидом преобразования начинаются при более высоких тем-

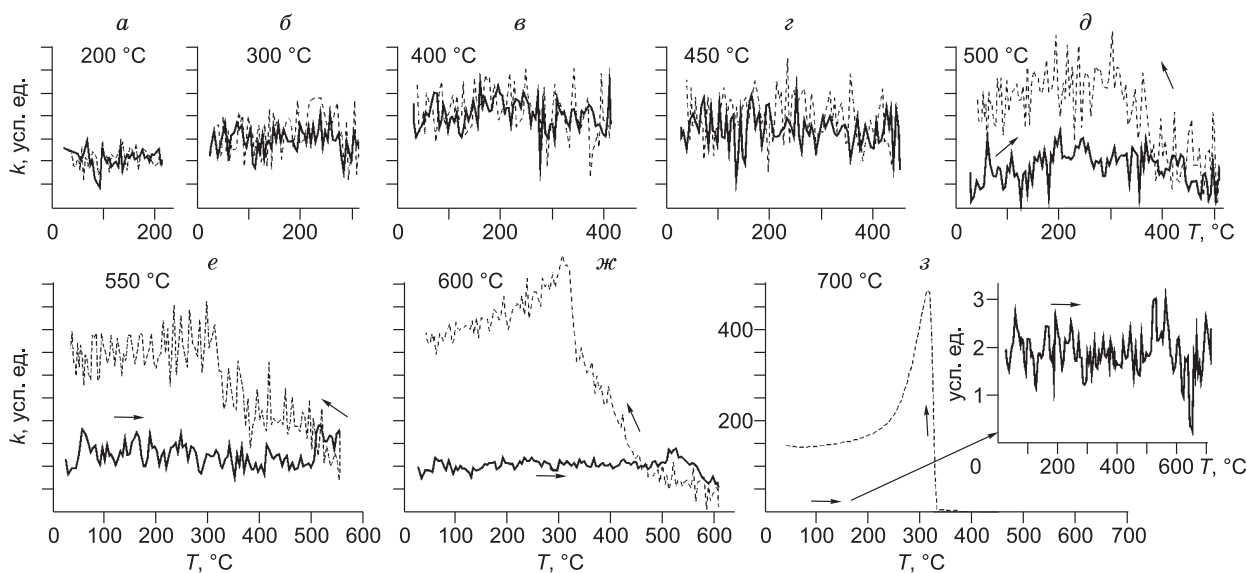


Рис. 2. $k(T)$ кривые циклов нагрева пирита с добавлением карбамида (азота).

а—з — пояснения см. в тексте. На врезке — кривая нагрева.

пературах (~ 500 °С). Характерный магнетитовый «горб» на кривых нагрева выражен весьма слабо по сравнению с образцами, прогретыми без добавок. Однако пирротин образуется при более низких температурах (500 °С) и в больших количествах, что существенно сказывается на значениях магнитной восприимчивости.

Магнитная восприимчивость пирита крупных размеров (0.1—2.0 мм) после прогрева в воздушной среде увеличилась в 15—16 раз, при добавлении сахарозы и карбамида — в 76 раз. Восприимчивость этого же образца, измельченного до пудры (0.02—0.05 мм), выросла в 550 раз по сравнению с первоначальной.

Следует ожидать, что фрамбоидальный пирит, широко распространенный в осадках различного возраста и имеющий микроскопические размеры [Wilkin et al., 1997], будет интенсивней подвержен температурным превращениям, чем крупнокристаллический пирит. Использование добавок способствует образованию пирротина, а не магнетита, очевидно, из-за недостатка кислорода.

Примечательно, что состав пирита, определенный на микрозонде после нагрева даже до температуры 700 °С, не меняется — Fe = 45.72 мас. %, S = 52.36 мас. %, $n = 5$, хотя по данным ТМА фиксируется наличие пирротина. После 20-минутной выдержки образца при температуре 700 °С в зернах появляются две фазы пиритовым (Fe = 47.86 мас. %, S = 49.76 мас. %, $n = 18$) и пирротинным (Fe = 61.25 мас. %, S = 37.44 мас. %, $n = 16$) составами (рис. 3).

Изменения МВ пирита в полях от 2 до 700 А/м достигают 70 % от первоначальной величины, причем максимальные изменения отмечены в низких полях 2—40 А/м, и связаны, видимо, с погрешностями измерений в малых полях [Hrouda et al., 2006]. После нагрева наблюдается направленное увеличение восприимчивости с увеличением поля, что характерно для пирротина [Worm et al., 1993; Hrouda et al., 2006]. В поле 700 А/м восприимчивость возросла на 20 % для крупных (0.1—2 мм, обр. PRS-700) и на 7 % для мелких (0.02—0.05 мм, обр. PRS-P700) зерен (рис. 4, в).

Марказит. Марказит (FeS_2) — минерал ромбической сингонии. Магнитная восприимчивость марказита (обр. MZ) до нагрева составляла $62 \cdot 10^{-9}$ м³/кг. Химический состав исследованных марказитов: Fe = 46.00 норм. мас. %, S = 54.00 норм. мас. %, $n = 6$.

Результаты термокапаметрии аналогичны таковым для пирита (см. рис. 1, б). Индексы изменения МВ при нагреве в воздухе составляют $A_{40} = 21.3$, $A_{307} = 57$, $A_{566} = -14$. Значение восприимчивости после прогрева возросло в 22 раза. В результате прогрева образуется преимущественно высококоэрцитивный моноклинный пирротин. $H_c = 57.3$, $H_{cr} = 76.2$ (табл. 1).

Как и для пирита, добавка сахарозы приводит к увеличению магнитной восприимчивости после прогревов. На кривых нагрева рост МВ начинается при более высокой температуре (500 °С), магнетитовый «горб» выражен слабо, пирротинный пик на кривых остывания проявляется более ярко. Индексы изменения МВ этого цикла: $A_{40} = 37.7$, $A_{313} = 129.4$, $A_{516} = 3.4$. Величина МВ после прогрева возросла в ~ 40 раз.

При прогреве с мышьяком магнетитового роста МВ на кривых нагрева и остывания не зафиксировано, в то же время пирротинный пик на кривых остывания отчетливо выделяется (не показано на рисунках).

Индексы изменения МВ составляют $A_{40} = 3124$, $A_{314} = 8360$. Используемые добавки, как и для пирита, способствуют образованию моноклинного пирротина и подавлению образования магнетита.

Грейгит. Грейгит (Fe_3S_4) — минерал кубической сингонии, ферримангнетик, сульфидный аналог магнетита [Skinner et al., 1964], в российской литературе известен под названием мельниковит [Полушкина, Сидоренко, 1963]. Магнитные свойства грейгита детально изложены в обзорной работе [Roberts et al., 2011].

Из-за температурных превращений точка Кюри грейгита точно не определена — 333 °С [Spender et al., 1972], > 322 °С [Roberts, 1995], > 350 °С [Chang et al., 2008], > 463 °С [Большаков, Дологов, 2011].

В процессе нагрева грейгита в интервале температур 300—400 °С рентгеновской дифрактографией отмечены пирит, марказит и пирротин,

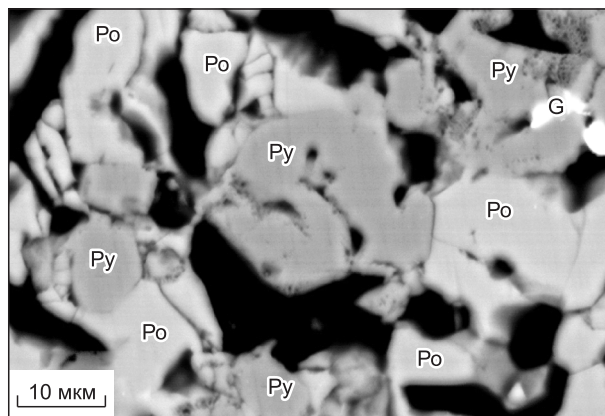


Рис. 3. Фрагмент зерна пирита, прогретого до 700 °С и выдержанного при этой температуре 20 мин с двумя фазами.

Po — пирротин, Py — пирит, G — галенит.

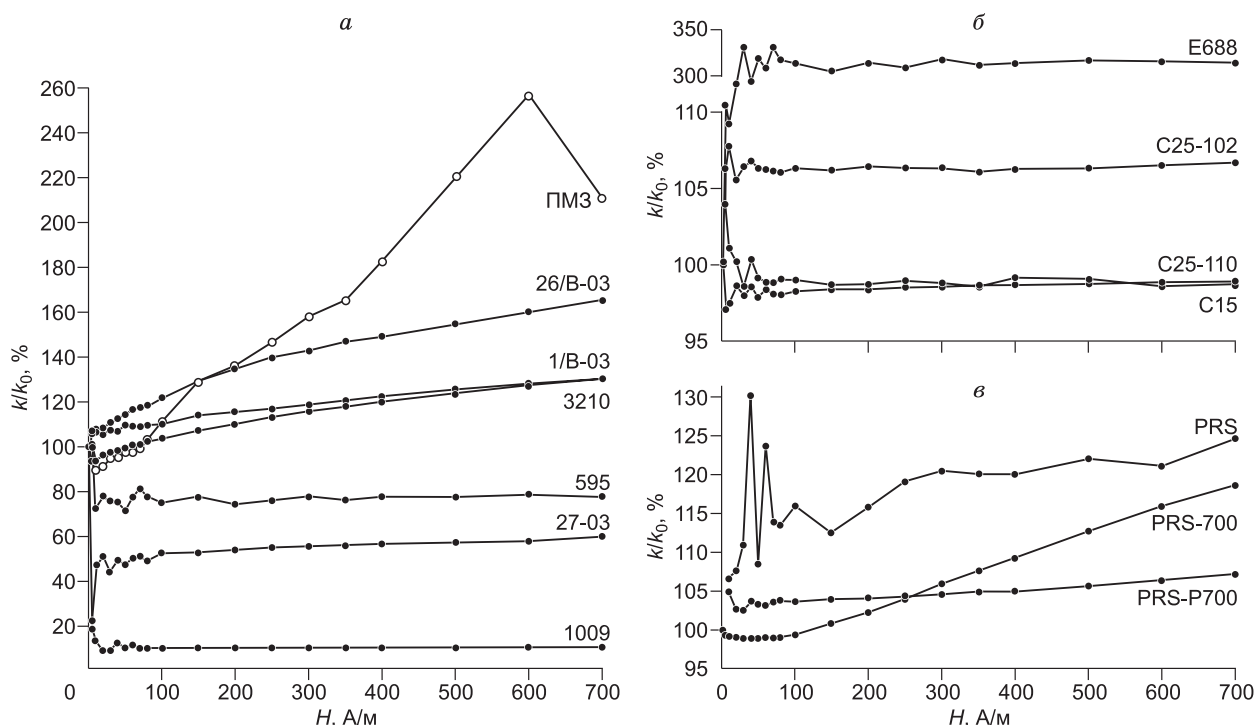


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости пирротина (а), грейгита (б) и пирита (в) от величины магнитного поля.

выше 400 °С — структурные разновидности Fe_2O_3 [Krs et al., 1992]. По данным [Skinner et al., 1964], температурные превращения грейгита начинаются между 238 и 282 °С. Отметим, что при 282 °С образцы выдерживались 148 ч и образовалось всего 5 % пирротина. Из множества анализируемых опубликованных кривых термомагнитного анализа грейгита только в работах [Chang et al., 2008; Roberts et al., 2011] на кривых остывания отмечается новообразованный моноклинный пирротин.

Термомагнитным анализом $J_s(T)$ и термокаппаметрией $k(T)$ исследовались синтетические и натуральные грейгиты, грейгитсодержащие осадки. Кривые $J_s(T)$ и $k(T)$ при нагревах и остывании необратимы. В одних случаях кривые остывания лежат выше кривых нагрева (1-й тип кривых) [Roberts, 1995; Dekkers et al., 2000; Brachfeld et al., 2009], в других — ниже (2-й тип кривых) [Vasiliev et al., 2007; Chang et al., 2008; Roberts et al., 2011]. На всех кривых нагрева отмечается спад намагниченности (J_s) и/или МВ до температур 350—420 °С, реже 450 °С после чего происходит новообразование устойчивого (1-й тип кривых) или неустойчивого (2-й тип кривых) к нагревам магнитного минерала, предположительно магнетита.

Нами исследованы грейгиты из осадков озер Хубсугул (Монголия) [Nourgaliev et al., 2005; Казанский и др., 2005] и Эльгыгытгын (Чукотка). Грейгит в этих осадках встречается в виде зернистых рыхлых скоплений черного цвета. В некоторых образцах он сильно окислен. Для исследований стяжения и зерна грейгита отбирали под бинокляром. Изучались как окисленные, так и неокисленные грейгиты. Магнитная восприимчивость образцов варьирует от 11 до $70 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$. Она практически не меняется в различных полях, за исключением малых, где большие погрешности измерений (см. рис. 4, б). Отношение J_{rs}/J_s составляет 0.4—0.6, H_{cr}/H_c — 1.3—1.9 (см. табл. 1).

Проведено несколько циклов нагрева и остывания.

Первый цикл. Полученные кривые $k(T)$ необратимы. На кривых нагрева наблюдается спад МВ в интервале температур 270—300 °С до 360—420 °С, после чего МВ возрастает и затем уменьшается при температуре 585—590 °С (рис. 5, а). Падение восприимчивости связывается с разрушением грейгита, о чем свидетельствуют необратимые кривые нагрева и остывания образцов, прогретых до 320 и 450 °С (см. рис. 5, б, в). Рост МВ обусловлен образованием магнетита. Кривые остывания лежат, как правило, выше кривых нагрева с резким увеличением восприимчивости при 590 °С (обр. С15, С132, С62, С18) или около 640 °С (обр. Е688). У редких образцов кривые остывания лежат ниже кривых нагрева.

Второй цикл. Кривые нагрева всех образцов характеризуются резким спадом МВ при 650 °С, при остывании рост восприимчивости сдвинут в температурный интервал 600—610 °С или 630 °С (обр. Е668)

Таблица 1.

Гистерезисные характеристики сульфидов железа

Минерал, образец	Нагрев	H_c	H_{cr}	J_{s^0}	J_{rs}	J_{rs}/J_s	H_{cr}/H_c
		мТл		А · м ² /кг			
Пирит, PRS	1-й	45.4(43.7)	59.2	1.9(2.4)	1.1	0.58(0.46)	1.30(1.35)
Пирит, PRS + N	»	21.9(21.7)	27.5	4.6(5.3)	2.2	0.48(0.41)	1.26(1.27)
Пирит, PRS + C	»	20.4(20.3)	24.7	4.2(4.9)	2.34	0.56(0.47)	1.2(1.2)
Марказит, MZ	»	57.3(55.9)	76.2	3.4(3.9)	2.0	0.59(0.51)	1.3(1.3)
Грейгит, C15	До нагрева	61.3(60.4)	80.4	2.4(2.6)	1.4	0.61(0.55)	1.3(1.3)
»	1-й	24.2(23.8)	47.6	5.7(6.3)	1.7	0.30(0.27)	1.9(1.9)
Грейгит, C25-102	До нагрева	35.5(35.1)	67.8	5.8(6.2)	2.3	0.39(0.37)	1.9(1.9)
Грейгит, C25-110	»	13.4(13.2)	61.3	8.8(9.2)	1.31	0.14(0.14)	4.6(4.6)
»	1-й	16.5(16.3)	29.1	10.7(11.6)	2.48	0.23(0.21)	1.8(1.8)
Грейгит, C15-132	До нагрева	45.5(44.8)	76.8	8.2(8.9)	3.29	0.40(0.37)	1.7(1.7)
Грейгит, C15-132	Нагрев до 450 °С	7.4	36.5	0.78	0.06	0.08	4.9
Грейгит, C15-132	1-й	13.9(13.8)	31.7	19.1(20.3)	3.56	0.19(0.18)	2.3(2.3)
Грейгит, C15-132	2-й	9.1(9.0)	22.9	3.9(4.2)	0.77	0.19(0.18)	2.53(2.55)
Грейгит, E668	До нагрева	50.7(48.9)	80.1	1.3 (1.6)	0.66	0.51(0.42)	1.6(1.6)
»	1-й	30.0(29.1)	56.8	0.9(1.2)	0.36	0.39(0.3)	1.9(1.9)
»	2-й	35.2(29.3)	77.3	0.5(0.7)	0.18	0.36(0.26)	2.2(2.6)
Халькопирит, KD	До нагрева	20.2	54.3	0.034	0.0031	0.09	2.6
»	1-й	37.4(36.7)	53.9	1.9(2.1)	0.75	0.4(0.35)	1.4(1.4)
Халькопирит, HP + C	2-й	42.2 (41.5)	60.9	3.1(3.4)	1.3	0.41(0.37)	1.44(1.47)
»	3-й	34.8(34.2)	51.8	6.1(6.8)	2.3	0.38(0.34)	1.49(1.51)
Арсенопирит, 19/В-84	2-й	16.6(16.5)	28.8	4.9(5.1)	1.2	0.24(0.24)	1.73(1.74)
Арсенопирит, 11251	»	15.0(14.9)	25.8	1.9(2.1)	0.6	0.32(0.29)	1.72(1.74)
Арсенопирит, 182/Ш-84	»	15.3(15.4)	26.7	0.8(0.8)	0.2	0.21(0.21)	1.75(1.74)
Арсенопирит, 333/В-84	»	19.5(19.5)	32.3	2.3(2.3)	0.6	0.26(0.26)	1.66(1.66)
Пирротин, ПМЗ	До нагрева	4.8(4.8)	9.6	8.4(11.4)	1.08	0.13(0.09)	1.9(2.0)
»	1-й	9.1(8.9)	13.9	13.3(16.0)	2.99	0.22(0.18)	1.53(1.55)
Пирротин, ПМЗ + C	»	12.3 (12.1)	18.2	5.5(6.9)	1.9	0.34(0.27)	1.5(1.5)
Пирротин, ПМЗ + C	2-й	10.5(10.4)	18.4	11.7(12.8)	2.7	0.23(0.21)	1.7(1.7)
Fe(SO) ₄	1-й	50.1	396.4	0.17	0.01	0.1	7.9

Примечание. В скобках — параметры до коррекции на парамагнитную составляющую, N — нагрев с азотом (карбамидом), C — нагрев с углеродом (сахарозой).

(см. рис. 5, *z, e*). Все кривые остывания лежат ниже кривых нагрева. В этом цикле происходит частичное окисление новообразованных минералов до гематита.

Кривые *третьего* цикла практически обратимые со спадом МВ около 620 °С (см. рис. 5, *z, e*). Они имеют плавную выпуклую форму с максимальными значениями МВ при температурах около 450 °С. Эффектов Гопкинсона не наблюдается. Очень похожие кривые МВ были получены при прогреве гетита с сахарозой.

На всех кривых исследованных образцов незначительный рост МВ начинается около 240—250 °С (см. рис. 5, *a*). Этот рост может быть обусловлен появлением λ -пирротина или трансформацией гидроксидов железа в окисные формы, возможно, магнетит (маггемит). Гидроксиды железа образовались вследствие окисления (выветривания) грейгита. Тем образцам, из которых окисленные стяжения (как правило, охристого цвета) были удалены, характерен слабый рост МВ или отсутствие его при этих температурах, поэтому увеличение МВ связывается с диссоциацией гидроксидов железа, предположительно, лепидокрокита [Буров, Ясонов, 1979]. При этих же температурах отмечен рост МВ грейгитов из морских разрезов Италии [Sagnotti, Winkler, 1999], осадков Чукотского моря [Brachfeld et al., 2009], флишоидных отложений Ирана [Aubourg et al., 2002], озерных осадков Тибета [Hu et al., 2002]. Отмечается также рост намагниченности при прогреве грейгитов из озерных отложений Израиля и Англии [Snowball, Thompson, 1990].

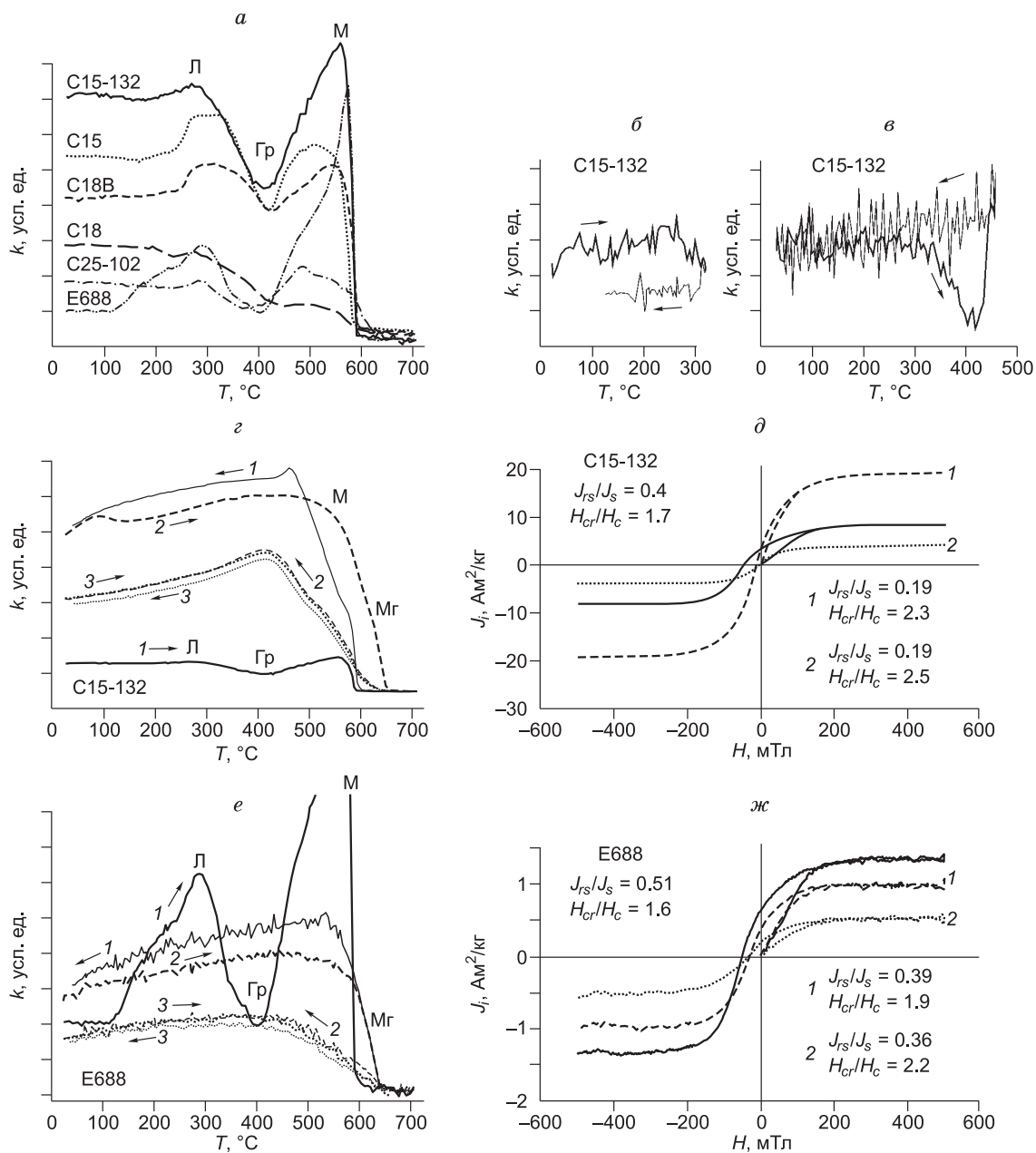


Рис. 5. $k(T)$ кривые (а–г, е) и гистерезисные параметры (д, ж) грейгитов.

а — кривые нагрева до 700 °С; б и в — $k(T)$ кривые 320- и 450-градусных циклов; г и е — $k(T)$ кривые 700-градусных циклов. Цифры курсивом — нагревы и гистерезисные параметры после нагревов. Гр — грейгит, М — магнетит, Мг — маггемит, Л — ле-пидокрокит.

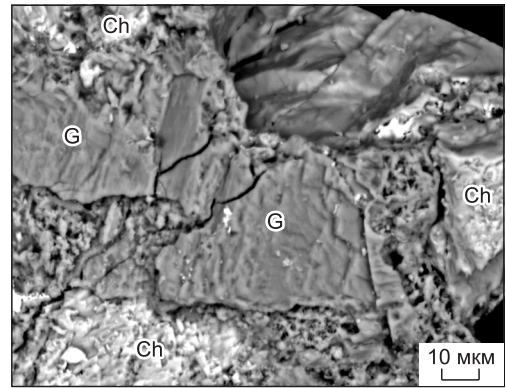
Халькопирит (CuFeS_2). В процессе отжига халькопирита происходят сложные реакции с образованием оксидов железа, сульфатов железа и меди и т.д. Обзор по этой теме приведен в работе [Prasad, Pandey, 1998].

Отмечается, что в процессе нагрева после 400 °С магнитная восприимчивость халькопирита значительно возрастает (образцы измеряли в холодном состоянии). Из магнитных новообразованных минералов методом рентгеновской дифрактометрии фиксируется лишь гематит [Sahyouin et al., 2003].

Изучены окисленные и неокисленные халькопириты из рудных месторождений Северо-Востока России. Величина их МВ около $30 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$. Окисленный халькопирит в кавернах и по микротрещинам покрыт коркой гидроксидов железа. Состав халькопирита — $\text{Cu} = 35.10$, $\text{Fe} = 30.94$, $\text{S} = 33.96$ норм. мас. %, $n = 5$. Ожелезненные участки малосернистые: $\text{Fe} = 64.33$, $\text{O} = 34.25$, $\text{S} = 1.42$ норм. мас. %. Окисленное зерно показано на рис. 6.

Рис. 6. Фрагмент зерна окисленного халькопирита.

Ch — халькопирит, G — галенит, яркие белые пятна — минеральная фаза с серебром, сурьмой, медью, серой, железом.



В процессе нагрева в воздушной среде рост МВ начинается около 400 °С (разложение и окисление продуктов разложения) с пиком на 530 °С и спадом при температуре Кюри магнетита (рис. 7, а). На кривых остывания наблюдается увеличение МВ при 595 °С. После прогрева МВ возросла в 257 раз. Образуется однодоменный магнетит. Отношение $H_{cr}/H_c = 0.4$, $J_{rs}/J_s = 1.4$ (см. табл. 1).

Кривые второго нагрева и остывания необратимые, однако типично магнетитовые с ярко выраженными пиками Гопкинсона. Кривая остывания лежит выше кривой нагрева, что свидетельствует о продолжении образования магнетита в этом цикле.

Кривые нагрева смеси халькопирита с гематитом в пропорции 1:1 (не приведены) полностью идентичны таковым чистого халькопирита, со слабым гематитовым пиком Гопкинсона. Однако кривая остывания лежит значительно выше, что свидетельствует о большем количестве новообразованного магнетита. Гематитовая составляющая, судя по интенсивности пиков Гопкинсона на кривых остывания, составляет всего 3 % от магнетитовой.

При прогреве халькопирита с сахарозой выявлены сложные кривые $k(T)$ (см. рис. 7, б). Кривые первого нагрева такие же, как и кривые, полученные для чистого халькопирита. Кривые остывания расположены выше кривых нагрева, на них отмечается рост МВ при 610 °С и около 590 °С. На кривых нагрева второго цикла уже отчетливо выделяются две фазы с пиками Гопкинсона ~ 570 °С и ~ 610 °С (спад МВ на 635 °С). Эти же фазы фиксируются и на кривых остывания. Кривые третьего цикла типично магнетитовые с эффектами Гопкинсона при температуре 575—585 °С. Видимо, добавка сахарозы стимулировала образование неустойчивого магнетита (катион-дефицитного). В пользу этого предположения показывают гистерезисные параметры H_c и H_{cr} (см. табл. 1), значения которых ниже гематитовых, хотя незначительно выше магнетитовых, приведенных в работе [Peters, Dekkers, 2003]. После третьего прогрева эти параметры близки таковым прогретого один раз халькопирита без добавок.

В процессе нагрева халькопирита с мышьяком магнетита на кривых нагрева не наблюдается (рис. 7, в, III), хотя на кривых остывания отчетливо выделяется магнетитовый рост МВ при 600 °С. Магнетит, фиксируемый в этом эксперименте, образован при температурах выше точки Кюри.

На кривых нагрева окисленных халькопиритов наблюдается незначительный рост МВ около 240—250 °С (см. рис. 7, в, II, III). Этот рост, как и для грейгитов, предположительно связывается с гидроксидами железа (лепидокрокитом).

Арсенопирит (FeAsS). Исследованы природные арсенопириты из различных участков Пионерского рудного узла (Магаданская область). Образцы отличаются по химическому составу (табл. 2).

Кривые первого нагрева практически одинаковые для всех изученных образцов (рис. 8, а).

Рост МВ на кривых нагрева отмечен около 500 °С, что согласуется с литературными данными [Буров, Ясонов, 1979]. Кривые остывания лежат выше кривых нагрева, они характеризуются для разных

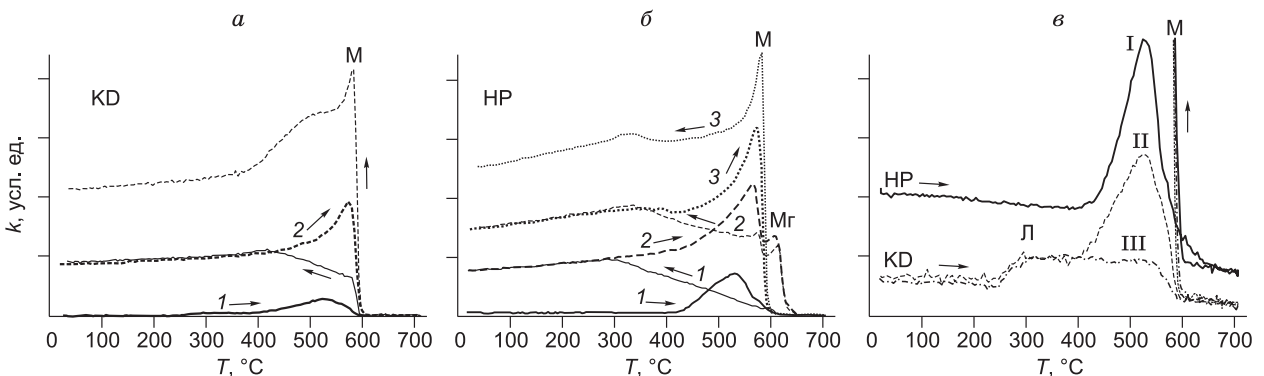


Рис. 7. $k(T)$ кривые халькопирита:

а — окисленного, б — неокисленного с добавкой углерода, в — фрагмент кривых нагрева и остывания неокисленного (I), окисленного (II) и окисленного с добавкой мышьяка халькопирита (III). Цифры курсивом — нагревы.

Таблица 2.

Химический состав арсенопиритов Пионерского рудного узла

Номер образца	Местонахождение	Fe	As	S
		ат. %		
19/В-84	Месторождение Клин, лейкократовые граниты	33.57	47.25	18.83
333/В-84	Месторождение Игуменовское, сульфиднокварцевая жила	33.90	46.70	19.20
182/Ш-84	Месторождение Игуменовское, аплит	34.70	42.78	21.75
11251	Месторождение Игуменовское, брекчиевидное жильное образование	35.04	42.83	21.98

образцов резким ростом МВ при температурах от 650 до 600 °С — образование катион-дефицитного магнетита. На некоторых кривых заметен слабый перегиб около 320 °С, свидетельствующий об образовании моноклинного пирротина. Эти образцы отличаются повышенным содержанием серы (см. рис. 8, в, табл. 2).

Кривые второго цикла высокомышьяковистых арсенопиритов идентичные — восприимчивость резко падает при 663—664 °С и при этой же температуре характерен резкий рост МВ на кривых остывания (см. рис. 8, б, табл. 2). Необратимость кривых этого цикла свидетельствует о неустойчивости минерала, видимо, катион-дефицитного магнетита.

Пирротин. Пирротины представляют собой ряд минералов с химической формулой $Fe_{1-x}S$, где x изменяется от 0 (троилит) до 0.125. Некоторые данные по магнитным свойствам пирротинов приведены в работах [Бродская, 1980; Новиков и др., 1988; Dekkers, 1988, 1989; Worm et al., 1993; Li et al., 1996; Peters, Dekkers, 2003; и др.].

Исследованы моноклинные пирротины и смесь моноклинных с гексагональными пирротинами из различных рудных месторождений Северо-Востока России.

Полученные кривые термокаппаметрии мало чем отличаются от опубликованных ранее [Kontny et al., 2000]. Типичные кривые нагрева и остывания моноклинных пирротинов приведены на рис. 9, а. На них отчетливо выделяется эффект Гопкинсона и незначительный магнетитовый «горб». Подобные кривые получены для пирротинов месторождений Золотистое (обр. 1/В-03, Fe = 47.25 ат. %) и Штурмовское (обр. 26/В-03, Fe = 46.96 ат. %; обр. 3210/В-88, Fe = 46.96 ат. %).

При прогреве смеси моноклинного и гексагонального пирротинов отмечается падение МВ при $T = 320$ °С, указывающее на наличие моноклинного пирротина (см. рис. 9, б) и рост МВ при 225—230 °С, обусловленный переходом гексагонального пирротина в ферримагнитное состояние (λ -переход). Уменьшение МВ при $T = 265$ —280 °С связывается с точкой Кюри этой фазы. В первом цикле нагрева отчетливо выделяется магнетитовый пик, по интенсивности сравнимый с пирротитовым. На кривых второго нагрева он превосходит пирротитовый, что свидетельствует о дальнейшем образовании магнетита. Гексагональный пирротин не фиксируется на повторных кривых нагрева.

Прогрев с органикой. Кривые первого цикла нагрева сложные, на них выделяются несколько фаз (см. рис. 9, в). На кривой нагрева отмечаются начало роста МВ при 210 °С, затем уменьшение до температуры 260 °С. В этой части кривой отражено образование гексагонального пирротина и его переход в ферримагнитное состояние. Моноклинный пирротин сохраняется с пиком Гопкинсона при $T = 310$ °С. Кроме пирротитов на кривых выделяются фазы с температурами превращений 470, 520 и 630 °С. Умень-

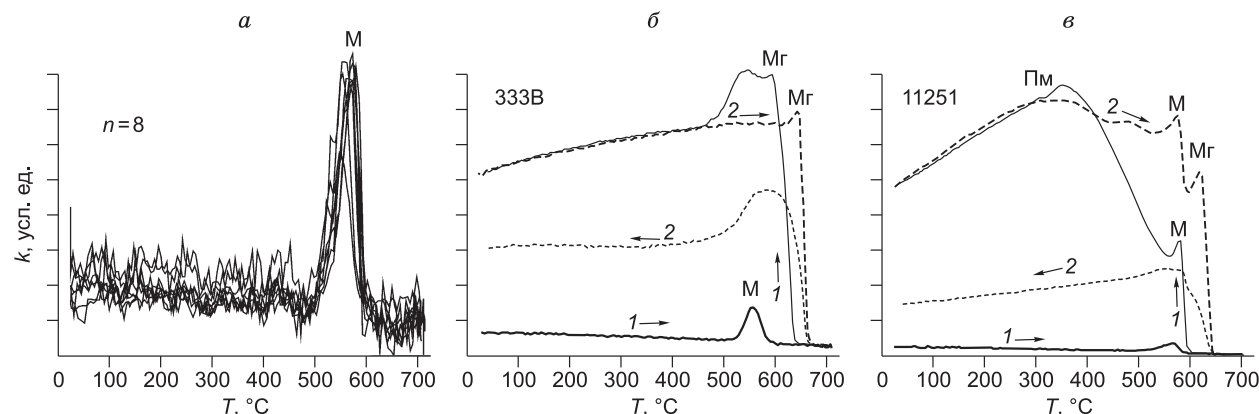


Рис. 8. Типичные кривые $k(T)$ для арсенопирита:

а — первого нагрева, б, в — характерные кривые двух циклов нагрева высокомышьяковистых (б) и высокосернистых (в) арсенопиритов. Пм — моноклинный пирротин.

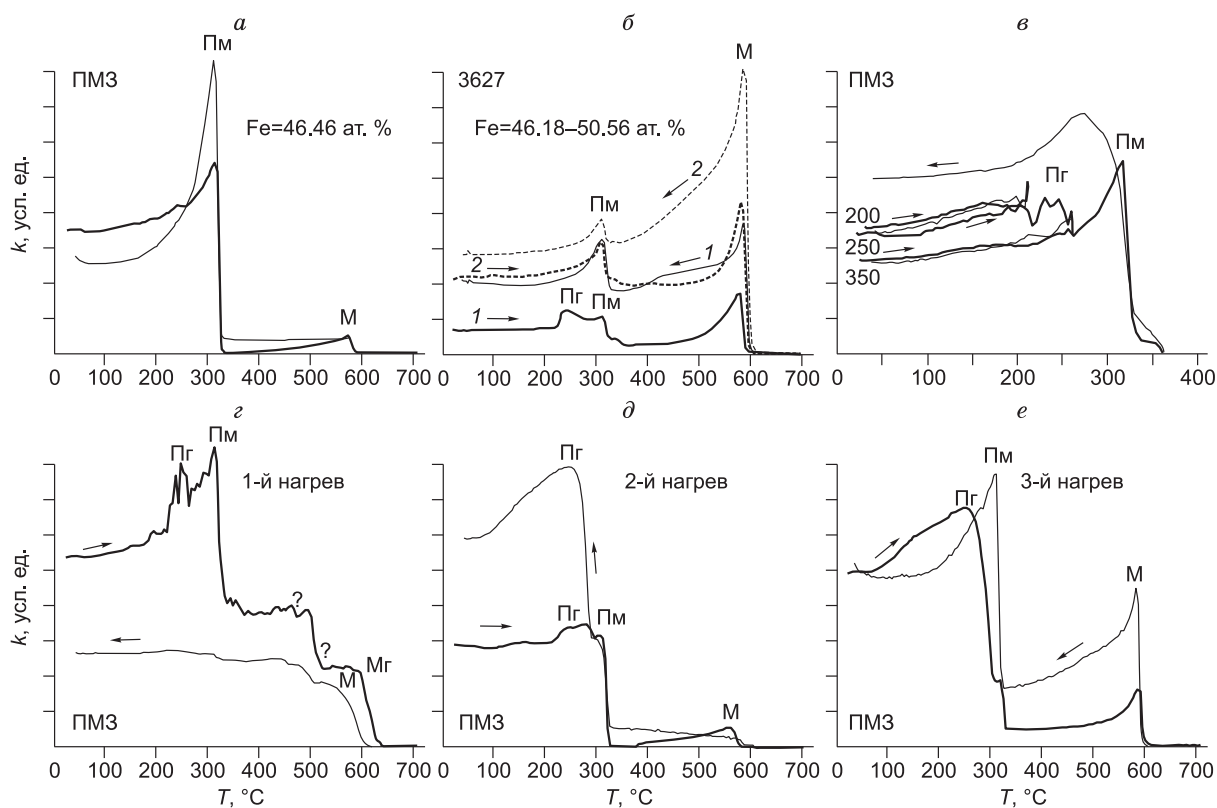


Рис. 9. $k(T)$ кривые пирротинов:

a — моноклинного пирротина, *б* — гексагонального и моноклинного пирротина, *в* — моноклинного, прогретого с углеродом до температур 200, 250 и 350 °С, *г*—*е* — моноклинного, прогретого с углеродом до 700 °С. Пм (Пг) — моноклинный (гексагональный) пирротин.

шение МВ при $T = 630$ °С связывается с катион-дефицитным магнетитом, он неустойчив и при остывании его точка Кюри смещается к магнетитовой. Минеральные фазы со спадом МВ при $T = 470$ и 520 °С отражены также на кривой остывания. Слабо выражены моноклинный и гексагональный пирротины. В целом магнитная восприимчивость уменьшилась после прогрева в 2 раза, видимо, преимущественно за счет перехода моноклинного пирротина в гексагональный.

Во втором цикле также заметно образование гексагонального пирротина, однако спад МВ отчетливо выражается при температуре 295 °С. Для кривой свойственно резкое падение МВ при температуре Кюри моноклинного пирротина (325 °С) и незначительный магнетитовый горб. Все фазы выражены также на кривой остывания, причем более заметен гексагональный пирротин. Магнитная восприимчивость после прогрева возрастает и достигает первоначальной величины.

В третьем цикле резкие спады МВ отмечены при температурах около 300 °С и 325 °С, отражающие, видимо, присутствие гексагонального и моноклинного пирротин. Более отчетливо по сравнению со вторым циклом виден магнетит. На кривых остывания диагностируются магнетит и моноклинный пирротин. Гексагональный пирротин выражен в виде слабо заметного перегиба при $T \sim 290$ °С.

Циклы прогрева до 200, 250 и 350 °С показали, что до 200 °С кривые обратимые (см. рис. 9, *в*). Отметим, что в этих экспериментах грели один и тот же образец, который после остывания нагревали до следующей температуры. На кривых следую-

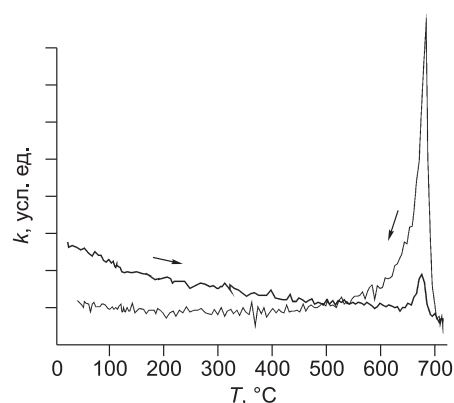


Рис. 10. $k(T)$ кривые первого нагрева и остывания сульфата железа.

щего цикла (250 °С) уже отчетливо выделяется образование и переход гексагонального пирротина в ферритмагнитное состояние. Новообразованный пирротин неустойчив к температурам и на кривой остывания он не фиксируется, при этом наблюдается уменьшение магнитной восприимчивости. При нагреве до 350 °С гексагональный пирротин не отмечен, однако отчетливо выделяется моноклинная разновидность (см. рис. 9, в).

Как уже отмечалось выше, в процессе нагрева некоторых сульфидных минералов образуются сульфаты железа как промежуточные фазы. Выполнена термокаппаметрия серийного химического реактива сульфата железа $\text{Fe}(\text{SO}_4)$. На кривых первого нагрева выделяется рост МВ при 640 °С и резкий ее спад при температуре Кюри гематита, что свидетельствует об образовании этого минерала. Судя по форме кривой, парамагнитная компонента составляет более 90 % магнитной восприимчивости. Гематитовый пик Гопкинсона более яркий на кривой остывания. Гистерезисные параметры после прогрева составляют: $H_c = 50.1$ мТл, $H_{cr} = 396.4$ мТл, $J_r/J_s = 0.1$. После прогрева суммарная МВ уменьшилась за счет парамагнитной составляющей. Кривые нагрева и остывания второго цикла практически обратимые и типично гематитовые.

ВЫВОДЫ

Результаты термокаппаметрии свидетельствуют, что скорость прогрева и выдержка при определенных температурах играют важную роль в преобразованиях сульфидов. Прогрев со скоростью 12—13 °С/мин не приводит к полным трансформациям, например, пирит переходит в пирротин и в последующие циклы нагревов. На температурные преобразования минералов влияет размер частиц и среда, в которой нагревались образцы. Каждому исследованному минералу свойственны свои диагностические признаки.

Пирит, марказит имеют одинаковые кривые термокаппаметрии. В процессе нагрева образуются неустойчивый магнетит (катион-дефицитный) и моноклинный пирротин с ярко выраженным пиком Гопкинсона. В бескислородных средах в присутствии соединений углерода и азота образование магнетита ослаблено, в то время как генерация пирротина более заметна. Использование добавок с целью выяснения возможности подавления новообразований ферритмагнитных минералов не привела к успеху. Добавление карбамида (азота) приводит к незначительному образованию магнетита при более высоких температурах (> 500 °С), и в то же время к более ранней генерации моноклинного пирротина (500 °С). Марказит, гретый с мышьяком, судя по кривым нагрева и остывания, не переходит в магнетит.

Кривые МВ(*T*) нагрева халькопирита подобны пиритовым. Однако появляется устойчивый магнетит, а моноклинный пирротин отсутствует. Образование магнетита происходит и во втором цикле нагрева, что приводит к еще большему росту магнитной восприимчивости. При добавке мышьяка, образование магнетита происходит выше его точки Кюри. На кривых прогрева с углеродом (сахарозой) во втором цикле отчетливее фиксируются магнетит и неустойчивый к нагреву катион-дефицитный магнетит с точкой Кюри около 635 °С, который исчезает в следующих циклах нагрева.

Арсенопирит отличается от пирита, марказита и халькопирита началом образования магнетита при $T > 500$ °С. В процессе остывания арсенопиритов образуются или магнетит (высокосернистый арсенопирит) или катион-дефицитный магнетит (высокомышьяковистый арсенопирит), что сопровождается резким ростом магнитной восприимчивости. Для арсенопиритов с повышенным содержанием серы свойственно незначительное образование пирротина, однако это необходимо подтвердить на образцах из других месторождений.

Грейгит характеризуется спадом восприимчивости на кривых нагрева при температурах 360—420 °С и образованием неустойчивого катион-дефицитного магнетита.

Кривые термокаппаметрии пирроотинов не отличаются от опубликованных литературных данных. Для моноклинного пирротина характерен спад восприимчивости при температуре ~ 320 °С, гексагональным пирротинам свойственен переход в ферритмагнитное состояние при температурах 210—260 °С. Добавка органики к моноклинному пирротину стимулирует новообразование гексагонального пирротина, который при неоднократных нагревах опять трансформируется в моноклинный пирротин.

Продукты окисления грейгита и халькопирита характеризуются ростом МВ при температурах 240—250 °С, который связывается с лепидокрокитом.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ и ДВО РАН (гранты 12-05-00286, 12-III-A-08-191).

ЛИТЕРАТУРА

Большаков В.А., Долотов А.В. Температура Кюри природного грейгита (новая интерпретация термомагнитных данных) // ДАН, 2011, т. 440, № 5, с. 682—685.

Бродская С.Ю. Магнитные свойства пирротина и их роль в изучении условий формирования горных пород (часть 1) // Решение геофизических задач геомагнитными методами / Ред. В.П. Головков. М., Наука, 1980, с. 76—86.

Буров Б.В., Ясонов П.Г. Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород. Казань, Изд-во Казан. ун-та, 1979, 160 с.

Грачев А.Ф., Печерский Д.М., Борисовский С.Е., Цельмович В.А. Магнитные минералы в осадках на границе мела и палеогена (разрез Гамс, Восточные Альпы) // Физика Земли, 2008, № 10, с. 40—55.

Казанский А.Ю., Федотов А.П., Матасова Г.Г., Юлдашев А.А., Зиборова Г.А., Железнякова Т.О., Вологина Е.Г., Оюунчимег Ц., Наранцэцэг Ц., Томурху Д. Первые результаты палеомагнитных исследований донных осадков озера Хубсугул по данным бурения // Геология и геофизика, 2005, т. 46 (4), с. 448—451.

Новиков Г.В., Егоров В.К., Соколов Ю.А. Пирротины (кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения). М., Наука, 1988, 184 с.

Полушкина А.П., Сидоренко Г.А. Мельниковит как минеральный вид // Записки Всесоюзного минералогического общества, 1963, ч. ХСII, вып. 5, с. 547—554.

Химический энциклопедический словарь / Ред. И.Л. Кнунянц. М., Изд-во «Советская энциклопедия», 1983, 792 с.

Химическая энциклопедия / Ред. И.Л. Кнунянц. М., Изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1992, т. 3, с. 639.

Aubourg C., Robion P. Composite ferromagnetic fabrics (magnetite, greigite) measured by AMS and partial AARM in weakly strained sandstones from western Makran, Iran // Geophys. J. Intern., 2002, v. 151, p. 729—737.

Bhargava S.K., Garg A., Subasinghe N.D. In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite // Fuel, 2009, v. 88, p. 988—993.

Brachfeld S., Barletta F., St-Onge G., Darby D., Ortiz J.D. Impact of diagenesis on the environmental magnetic record from a Holocene sedimentary sequence from the Chukchi–Alaskan margin, Arctic Ocean // Global Planet. Change, 2009, v. 68, p. 100—114.

Chang L., Roberts A.P., Tang Y., Rainford B.D., Muxworthy A.R., Chen Q. Fundamental magnetic parameters from pure synthetic greigite (Fe_3S_4) // J. Geophys. Res., 2008, v. 113. B06104, doi:10.1029/2007JB005502.

Dekkers M.J. Magnetic properties of natural pyrrhotite. Part I: Behaviour of initial susceptibility and saturation-magnetization-related rock-magnetic parameters in a grain-size dependent framework // Phys. Earth Planet. Inter., 1988, v. 52, p. 376—393.

Dekkers M.J. Magnetic properties of natural pyrrhotite. II High- and low-temperature behaviour of Jrs and TRM as function of grain size // Phys. Earth Planet. Inter., 1989, v. 57, p. 266—283.

Dekkers M.J., Passier H.F., M. Schoonen A.A. Magnetic properties of hydrothermally synthesized greigite. Part II: High- and low-temperature characteristics // Geophys. J. Intern., 2000, v. 141, p. 809—819.

Dunn J.G., De G.C., O'Connor B.H. The effect of experimental variables on the mechanism of the oxidation of pyrite: part 1. Oxidation of particles less than 45 μm in size // Thermochem. Acta, 1989a, v. 145, p. 115—130.

Dunn J.G., De G.C., O'Connor B.H. The effect of experimental variables on the mechanism of the oxidation of pyrite: part 2. Oxidation of particles of size 90—125 μm // Thermochem. Acta, 1989b, v. 155, p. 135—149.

Emiroglu S., Rey D., Petersen N. Magnetic properties of sediment in the Ria de Arousa (Spain): dissolution of iron oxides and formation of iron sulphides // Phys. Chem. Earth, 2004, v. 29, p. 947—959.

Eneroth E., Koch C.B. Crystallite size of haematite from thermal oxidation of pyrite and marcasite — effects of grain size and iron disulphide polymorph // Miner. Engineer., 2003, v. 16, p. 1257—1267.

Fegley Jr. B., Lodders K., Treiman A.H., Klingelhofer G. The rate of pyrite decomposition on the surface of Venus // ICARUS, 1995, v. 115, p. 159—180.

Ferrow E.A., Sjöberg B.A. Oxidation of pyrite grains: a Mossbauer spectroscopy and mineral magnetism study // Hyperfine Interactions, 2005, v. 163, p. 95—108.

Hrouda F. Indices for numerical characterization of the alteration processes of magnetic minerals taking place during investigation of temperature variation of magnetic susceptibility // Studia Geophysica et Geodaetica, 2003, v. 47, p. 847—861.

Hrouda F., Chlupáčová M., Mrázová Š. Low-field variation of magnetic susceptibility as a tool for magnetic mineralogy of rocks // Phys. Earth Planet. Inter., 2006, v. 154, p. 323—336.

- Hu G., Dam-Johansen K., Wedel S., Hansen J.P.** Decomposition and oxidation of pyrite // Progress in Energy and Combustion Science, 2006, v. 32, p. 295—314.
- Hu S., Appel E., Hoffmann v., Schmahl W.** Identification of greigite in lake sediments and its magnetic significance // Sci. China. Series D, 2002, v. 45 (1), p. 81—87.
- Jørgensen F.R.A., Moyle F.J.** Phases formed during the thermal analysis of pyrite in air // J. Therm. Anal., 1982, v. 25, p. 473—485.
- Kontny A., De Wall H., Sharp T.G., Posfai M.** Mineralogy and magnetic behavior of pyrrhotite from a 260 °C section at the KTB drilling site, Germany // Amer. Miner., 2000, v. 85, p. 1416—1427.
- Kopp O.C., Kerr P.F.** Differential thermal analysis of pyrite and marcasite // Amer. Miner., 1958, v. 43, p. 1079—1097.
- Krs M., Novak F., Krsova M., Pruner P., Koulikova L., Jansa J.** Magnetic properties and metastability of greigite-smythite mineralization in brown-coal basins of the Krusne Hory Piedmont, Bohemia // Phys. Earth Planet. Inter., 1992, v. 70, p. 273—287.
- Li F., Franzen H.F.** Ordering, incommensuration, and phase transitions in Pyrrhotite. Part II: A high temperature X-ray powder diffraction and thermomagnetic study // J. Solid State Chemistry, 1996, v. 126, p. 108—120.
- Nourgaliev D.K., Iassonov P.G., Kosareva L.R., Kazanskii A.Yu., P. Fedotov A.P.** The origin of magnetic minerals in the Lake Khubsugul sediments (Mongolia) // Russian J. Earth Sci., 2005, v. 7 (3), p. 1—6.
- Peters C., Dekkers M.J.** Selected room temperature magnetic parameters as a function of mineralogy, concentration and grain size // Phys. Chem. Earth, 2003, v. 28, p. 659—667.
- Prasad A., Singru R.M., Biswas A.K.** Study of the roasting of pyrite minerals by Mossbauer spectroscopy // Physica Status Solidi A, 1985, v. 87, p. 267—271.
- Prasad S., Pandey B.D.** Alternative processes for treatment of chalcopyrite — a review // Miner. Engineer., 1998, v. 11 (8), p. 763—781.
- Roberts A.P.** Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe₃S₄) // Earth Planet. Sci. Lett., 1995, v. 134, p. 227—236.
- Roberts A.P., Chang L., Rowan Ch.J., Horng Ch.-Sh., Florindo F.** Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe₃S₄): an update // Rev. Geophys., 2011, v. 49, p. 1—46.
- Sagnotti L., Winkler A.** Rock magnetism and palaeomagnetism of greigite-bearing mudstones in the Italian Peninsula // Earth Planet. Sci. Lett., 1999, v. 165, p. 67—90.
- Sahyoun C., Kingmann S.W., Rowson N.A.** The effect of heat treatment on chalcopyrite // Phys. Separ. Sci. Engineer., 2003, v. 12 (1), p. 23—30.
- Schorr J.R., Everhart J.O.** Thermal behavior of pyrite and its relation to carbon and sulfur oxidation in clays // J. Amer. Ceram. Soc., 1969, v. 52, № 7, p. 351—354.
- Skinner B.J., Erd R.C., Grimaldi F.S.** Greigite, the thio-spinel of iron; a new mineral // Amer. Miner., 1964, v. 49, p. 543—555.
- Snowball I.F., Thompson R.** A stable chemical remanence in Holocene sediments // J. Geophys. Res., 1990, v. 95, p. 4471—4479.
- Spender M.R., Coey J.M.D., Morrish A.H.** The magnetic properties and Mossbauer spectra of synthetic samples of Fe₃S₄ // Canad. J. Phys., 1972, v. 50, p. 2313—2326.
- Vasiliev I., Dekkers M.J., Krijgsman W., Franke C., Langereis C.G., Mullender T.A.T.** Early diagenetic greigite as a recorder of the palaeomagnetic signal in Miocene—Pliocene sedimentary rocks of the Carpathian foredeep (Romania) // Geophys. J. Intern., 2007, v. 171, p. 613—629.
- Wang L., Pan Y., Li J., Qin H.** Magnetic properties related to thermal treatment of pyrite // Sci. China. Series D: Earth Sciences, 2008, v. 5 (8), p. 1144—1153.
- Wilkin R.T., Barnes H.L.** Formation processes of framboidal pyrite // Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, v. 61, p. 323—339.
- Worm H.-U., Clark D., Dekkers M.J.** Magnetic susceptibility of pyrrhotite: grain size, field and frequency dependence // Geophys. J. Intern., 1993, v. 114, p. 127—137.

*Рекомендована к печати 18 октября 2012 г.
А.Д. Дучковым*

*Поступила в редакцию 19 января 2011 г.,
после доработки — 30 мая 2012 г.*