

ГЕОЛОГИЯ

УДК 550.382.3

Б. Н. Писакин

ИДЕНТИФИКАЦИОННЫЕ ПРИЗНАКИ ПИРРОТИНА
КАК КАТИОНДЕФИЦИТНОГО МАГНИТНОГО МИНЕРАЛА

Введение. Значение пирротина в магнетизме горных пород заметно приуменьшено по ряду причин. До недавнего времени образцы горных пород отбирались главным образом в зоне выветривания, где железо переходит в окисные формы. С началом глубокого бурения выяснилось, что на достаточной глубине пирротин присутствует практически повсеместно. В отличие от такого широко распространенного ферромагнитного минерала, как магнетит, он представлен в породе, как правило, очень неравномерно: в виде гнезд, скоплений, отдельных зерен. Если же учесть, что магнитная восприимчивость (χ) пирротина, по величине которой обычно оценивают содержание ферромагнетика, примерно на три порядка меньше, чем магнетита, проблематичность обнаружения его в породе, особенно на фоне магнетита, становится понятной.

Пирротин – это широко распространенный в природе сульфид железа, отличающийся от троилита (FeS) тем, что при прибавлении к FeS избытка серы образуется твердый раствор вычитания, т.е. не все металлические места остаются заполненными: появляются вакансии в количестве δ , и формулу пирротина можно записать в виде $(\text{Fe}_{1-\delta}^{2+} \text{Fe}_{\frac{3\delta}{20}}^{3+})\text{S}$. Так как с повышением температуры будут перемещаться либо ионы по вакансиям, либо сами вакансии, можно ожидать очень сложной температурной зависимости магнитных свойств пирротина. В монографии [1] приводится общепринятая схема температурной зависимости намагниченности в пирротине: при охлаждении пирротина в точке Нееля, равной 330–340 °С, происходит антиферромагнитное превращение, далее вблизи 320 °С начинают упорядочиваться вакансии; при определенной степени упорядочения вещество переходит из антиферромагнитного состояния в состояние нескомпенсированного антиферромагнетизма. Однако при температуре порядка 220 °С вакансии начинают разупорядочиваться и нескомпенсированный антиферромагнетизм резко уменьшается. Остается неясным, почему при понижении температуры происходит разупорядочение вакансий. Эта схема, видимо, более всего соответствует температурным превращениям так называемых λ -пирротинов, у которых и спонтанная намагниченность, и магнитная восприимчивость резко возрастают при нагреве в интервале 200–260 °С (γ -превращение). По составу они занимают промежуточное положение между гексагональными антиферромагнитными пирротинами и моноклинными ферримагнитными пирротинами и имеют структуру гексагонального пирротина. Природа изменений λ -пирротина в области γ -перехода окончательно не установлена. Ряд интересных сведений по данному вопросу содержится в работе [2], в которой сделан вывод, что в области λ -пика (характерное увеличение намагниченности в сильных полях при нагреве) происходит изменение состава исходного пирротина в сторону обеднения его железом. При этом частично упорядочиваются вакансии, а часть ионов железа занимает тетраэдрические пустоты, резко искажая структуру вещества. Поскольку такое напряженное состояние решетки не отвечает равновесному, при дальнейшем нагреве ионы железа снова занимают октаэдрические узлы.

Большинство исследователей (например, [3]) полагают, что составы природных пирротинов, проявляющих ферромагнитные свойства, разнообразны – от гексагональных до моноклинных – и заключены между $\delta = 0,06$ и $\delta = 0,20$. Границы между этими разновидностями

ми пирротинов определяются авторами по-разному. В соответствии с альтернативной точкой зрения в горных породах, как правило, сосуществуют обе пирротиновые фазы, возможно, одни и те же по составу в разных объектах, а наблюдаемые различия обусловлены не вариацией состава, а соотношением концентраций [4–6].

Вариации состава пирротинов изученных коллекций. В общей сложности опробовано более 650 образцов пирротинсодержащих пород и руд, отобранных главным образом в регионах России и Казахстана. Более подробную информацию о местах отбора образцов дает таблица.

Состав пирротинов определялся с помощью термомагнитного анализа, основой для которого в настоящей работе служила температурная зависимость остаточной намагниченности насыщения, представленная в виде спектра блокирующих температур (СБТ).

Методика получения СБТ довольно проста. Образец намагничивался в поле порядка 300 кА/м, помещался в кварцевую печь, расположенную рядом с датчиком астатического магнитометра, и нагревался до исчезновения остаточной намагниченности. Через определенный интервал изменения остаточной намагниченности ($\Delta J_{rs} = \text{const}$) снимался отсчет температуры. Как правило, таких точек наблюдения было около 50. Далее строился спектр блокирующих температур как функция температуры: $-\Delta J_{rs} / \Delta T(T)$. Получено 200 спектров блокирующих температур. В необходимых случаях (около 20 кривых) снималась зависимость намагниченности от температуры $J_s(T)$ в поле порядка 200 кА/м на вибрационном магнитометре ОИФЗ РАН (г. Москва) либо Геофизической обсерватории РАН (г. Борок).

Места отбора проанализированных образцов

№ коллекции	Регион, участок, породы и руды	Колич. образцов
1	Рудные образцы Печенгско-Алареченской зоны	20
2	Сульфидно-магнетитовые руды Кольского п-ва	10
3	Породы Лапландского глубинного разлома	6
4	Гнейсы Карелии	10
5	Ультрабазиты Ветреного Пояса	6
6	Пирротиновые руды Урала (коллекция Т. М. Кошкиной)	15
7	Породы интрузии Норильск I	10
8	Пирротины Сибири (коллекция Ю. С. Бретштейна)	12
9	Рудные образцы (Центральный Казахстан)	50
10	Породы участка Кумдыколь (Северный Казахстан)	50
11	Породы участка Чаглинский (Северный Казахстан)	50
12	Породы скважин СГ-1,2 (глубина 3 км, Северный Казахстан)	400
13	Породы Златогорской интрузии (Северный Казахстан)	7
14	Рудные образцы месторождений Болгарии	6

Опорными являлись коллекции пирротинов Урала, Сибири и Дальнего Востока – рудные образцы девяти месторождений разнообразных генетических типов. Спектры блокирующих температур этих образцов однотипны и в общем случае представляют собой как бы суперпозицию двух заметно различающихся спектров с разным относительным «весом» (рис. 1). Для первого ферромагнетика характерно, что спектры первого и повторного нагревов практически совпадают. При 320 °С наблюдается узкий интенсивный максимум, соответствующий резкому уменьшению остаточной намагниченности, которая обращается в нуль при 325 °С. После нагрева до 350 °С величина J_{rs} возрастает в 1,5–2 раза. Второму ферромагнетику присущ спектр первого нагрева, довольно часто имеющий максимум вблизи 240 °С, отсутствующий на спектре повторного нагрева, где при этой температуре наблюдается глубокий минимум (остаточная намагниченность в широком температурном интервале практически не меняется). Интенсивный максимум на спектре повторного нагрева достигается при 270–290 °С. Остаточная намагниченность обращается в нуль при 320 °С. После нагрева до 350 °С

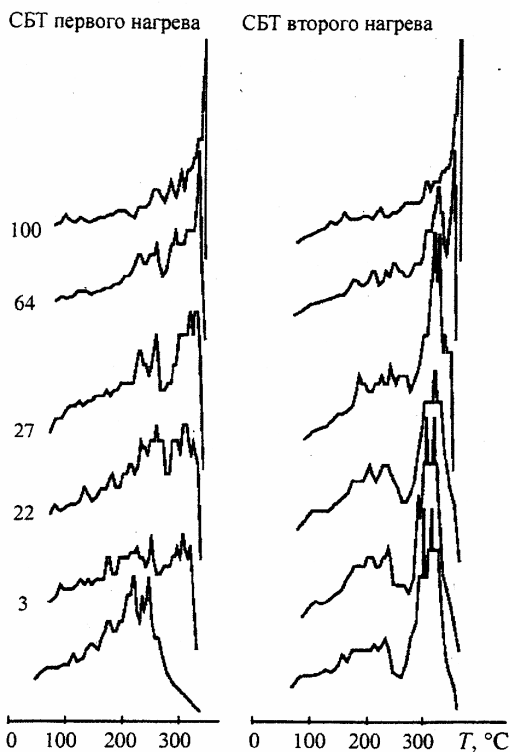


Рис. 1. Спектры базирующих температур первого и второго нагревов пирротинсодержащих образцов, расположенные снизу вверх в порядке убывания концентрации λ -компоненты.

Приведены значения магнитной восприимчивости (в усл. ед.) рудных образцов пирротина (коллекция Т. М. Кошкиной и Ю. С. Бретштейна). Два нижних спектра характеризуют образец Кольской сверхглубокой скважины, глубина 2135 м.

величина J_s возрастает в несколько (до 10) раз [7]. Как видно из рис. 1, для пирротина именно спектр повторного нагрева наиболее выразителен в смысле демонстрации соотношения двух минеральных магнитных фаз и поэтому может служить надежным диагностическим признаком специфики его состава.

Результаты терромагнитных анализов более 100 образцов пирротинсодержащих пород и руд не дали каких-либо надежных свидетельств присутствия пирротинов, остаточная намагниченность которых сохранялась бы при $T > 325$ °С. Несколько сомнительных случаев могут быть легко объяснены по минералогическим и магнитным свидетельствам присутствием маггемита и магнетита. Для двух ферромагнетиков, выделенных по типу СБТ и результатам терромагнитного анализа $J_s(T)$, находится четкое минералогическое соответствие: в первом случае – моноклинному ферримагнитному пирротину, во втором – гексагональному λ -пирротину. Причем чем больше в спектре блокирующих температур образца относительный вес второй компоненты, тем больше амплитуда λ -пика на кривой $J_s(T)$. Все это позволяет считать, что обычно в образце пирротиновой руды содержатся обе разновидности пирротина, и говорить о большем либо меньшем относительном содержании λ -составляющей.

Определение присутствия и оценка концентрации пирротина. Присутствие пирротина придает массово измеряемым магнитным характеристикам породы некоторые специфические черты, позволяющие выявить присутствие в породе этого катиондефицитного магнитного минерала, а в случае ферримагнитной монофазы – довольно надежно оценить его концентрацию вплоть до 0,01%. Прежде всего, в «немагнитных» породах разности, содержащие пирротин, выделяются высоким значением фактора Кёнигсбергера ($Q \equiv J_n/J_i$, где J_n – естественная остаточная намагниченность, а $J_i = \chi H_3$ – индуктивная намагниченность в земном магнитном поле H_3), что нашло объяснение в ряде статей авторов работы [8]. На

основании представления о равновесном состоянии ферромагнетика в геомагнитном поле ими показано, что фактор Q для пирротинсодержащих пород с естественной вязкой остаточной намагниченностью может достигать нескольких десятков единиц. В свою очередь, величина магнитной восприимчивости существенно зависит от состояния, в котором находился образец перед измерением (естественное, нулевое, состояние остаточной намагниченности). Обнаружено, что после образования остаточной намагниченности пирротинсодержащий образец может иметь χ на 1/3 меньше ее значения в естественном состоянии. В случае магнетитсодержащих образцов аналогичное понижение χ не превышало первых процентов. Массовые замеры изменения магнитной восприимчивости после намагничивания образцов позволили очертить количественные и качественные рамки обнаруженного эффекта.

Для количественных оценок необходимо выбрать меру. Такой мерой, как будет понятно из дальнейшего рассмотрения, удобно выбрать характеристику, обозначаемую $\Delta\chi$, — изменение χ при переходе от нулевого состояния к состоянию остаточной намагниченности насыщения. Значение χ после действия по выбранной оси максимального по интенсивности переменного магнитного поля обозначим χ_0 , магнитную восприимчивость в состоянии остаточной намагниченности насыщения — χ_{rs} , тогда соответственно $\Delta\chi$ равна разности между второй и первой. Относительной мерой может служить коэффициент K , равный отношению $\Delta\chi$ к χ_0 (в %). В исследуемых эффектах очевидна роль необратимых процессов намагничивания, мерой которых естественно считать остаточную намагниченность (как правило, нормированную остаточной намагниченностью насыщения).

Часть результатов массового определения χ_0 и χ_{rs} представлена на рис. 2, где по оси абсцисс отложены значения измеренной магнитной восприимчивости, а по оси ординат — коэффициента K . На рис. 2, *а* показаны линейные тренды для образцов пирротинсодержащих пород коллекций № 4, 10–13, в общей сложности более 500 образцов (см. таблицу). На рис. 2, *б* представлены фигуративные точки для рудных образцов четырех месторождений

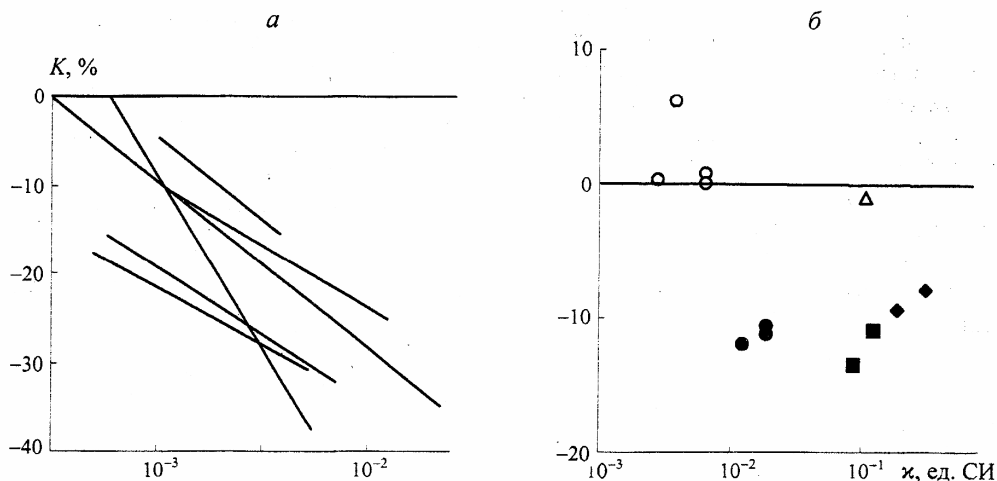


Рис. 2. Связь амплитуды изменения магнитной восприимчивости в результате намагничивания в поле 300 кА/м с концентрацией ферромагнитного пирротина.

а — линейные тренды для нескольких коллекций пирротинсодержащих образцов горных пород; *б* — демонстрация зависимости указанного эффекта от состава рудных образцов, где фигурами разной формы представлены образцы четырех месторождений Урала, светлыми фигурами — образцы с СБТ, характерными для λ -пирротинов (то же для рис. 4, *а*).

Урала (коллекция Т. М. Кошкиной [9]). Результаты, приведенные на рис. 2, а, прежде всего демонстрируют тенденцию уменьшения K с ростом χ для каждой коллекции. Эта тенденция обусловлена парамагнитной составляющей в измеренной магнитной восприимчивости. При высоких значениях χ , когда такой составляющей можно пренебречь, эффект выходит на насыщение и K равно примерно 30%. Следовательно, можно оценить истинное значение магнитной восприимчивости пирротина даже при очень малой его концентрации среди минералов-парамагнетиков: $\chi_{\text{рут}} = 3|\Delta\chi|$, где $|\Delta\chi|$ – абсолютная величина $\Delta\chi$. Для коллекций с низкими средними значениями измеренной χ и практически отсутствующей магнетитовой минерализацией (см. рис. 2, а) можно оценить и парамагнитную составляющую магнитной восприимчивости: $\chi_{\text{раг}} = \chi - \chi_{\text{рут}} = \chi - 3|\Delta\chi|$.

Пирротиновая минерализация изучалась на одном из участков Северного Казахстана. Опробовано порядка 800 образцов, отобранных по керну двух глубоких скважин, достигших 3 км. Около половины образцов по величине остаточной намагниченности насыщения ($J_{\text{тс}} > 1$ А/м) можно условно отнести к магнитным. За редчайшим исключением они демонстрируют уменьшение χ после намагничивания. Средняя магнитная восприимчивость немагнитных образцов составляет $0,69 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ, распределение близко к нормальному, и ее можно рассматривать как парамагнитную восприимчивость всей выборки. Средняя $\chi_{\text{рут}} = 3|\Delta\chi|$ магнитных образцов – $0,25 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ и имеет логнормальное распределение. Средняя посчитанная $\chi_{\text{раг}}$ в этом случае равна $0,70 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ, а ее распределение близко по форме к соответствующему для немагнитных образцов. Столь малое различие в значениях $\chi_{\text{раг}}$, полученных на двух представительных выборках, подтверждает правильность наших оценок $\chi_{\text{рут}}$ при очень малых значениях последней и, следовательно, незначительной концентрации пирротина. Каппаметр конструкции В. С. Шульгина и Ю. И. Кудрявцева [10] – прототип ИМВО (завод «Геологоразведка») – позволил достоверно измерять изменение магнитной восприимчивости в пределах первых микроединиц. В результате надежно определялась $\chi_{\text{рут}} = 3|\Delta\chi| = 0,03 \cdot 10^{-3}$ ед. СИ, что соответствует примерно 0,01% содержания пирротина.

Описанный случай при всей его количественной представительности не позволяет сделать обобщение на все составы пирротина. Действительно, показанные на рис. 2, б материалы как раз и демонстрируют зависимость эффекта от состава пирротина. Образцы, фигуративные точки которых представлены на рис. 2, б, имеют спектры блокирующих температур, изображенные на рис. 1, где около соответствующих кривых проставлены значения магнитной восприимчивости образца. В этой коллекции чем больше значение χ , тем меньше λ -составляющая в пирротине, а образцы с $\chi > 0,1$ ед. СИ по ряду признаков содержат маггемит либо магнетит. Следовательно, анализируемый эффект уменьшения χ после намагничивания контролируется моноклинным ферримагнитным пирротинном и достигает в случае рудных образцов 15%, снижаясь с появлением следов магнетита и маггемита, а также с повышением «веса» λ -составляющей. Присутствие «чистого» λ -пирротина, видимо, не может быть обнаружено таким способом; для него, напротив, характерно даже некоторое повышение значения χ после намагничивания, не превышающее, впрочем, первых процентов. Эти выводы подтверждаются и материалами, полученными на остальных коллекциях рудных образцов (№ 1, 2, 6, 8, см. таблицу). Количественное несовпадение максимального эффекта на рудных образцах и горных породах требует дополнительного исследования.

Огромные масштабы изменения магнитной восприимчивости ферримагнитных пирротинов, а также других катиондефицитных минералов в результате лабораторных воздействий [11] заставляют рассматривать эту характеристику во всем объеме ее информативности, т.е. анализировать зависимость χ не только от концентрации и состава, но и от магнитного состояния, как правило, считавшуюся незначительной. Выполнена серия экспериментов, направленная на углубление изученности изменения магнитной восприимчивости содержащих пирротин пород и руд в результате воздействия постоянных и переменных магнитных полей, а также времени.

Изменение χ как результат действия магнитных полей. Существенно важно, из какого состояния начинается *намагничивание*. Сам процесс намагничивания стандартен для работ в области магнетизма горных пород: образец подвергается действию постоянного

магнитного поля, а затем измеряются его χ и остаточная намагничённость (J_r). Напряжённость поля постепенно возрастает вплоть до полей насыщения. Общая картина для пирротинсодержащих пород и руд такова: после действия постоянного магнитного поля малой амплитуды (порядка 1 А/м) на образец, исходно находившийся в естественном состоянии, магнитная восприимчивость несколько возрастает, затем с увеличением напряжённости поля, действовавшего до измерения χ , она понижается и с достижением максимального поля становится заметно меньше исходной. Такова качественная картина явления.

В общем случае после действия слабого постоянного магнитного поля на пирротинсодержащий образец, находившийся в *естественном состоянии*, его магнитная восприимчивость возрастает (рис. 3; а). Для серии образцов коллекции № 10 такой рост может достигать 60% $|\Delta\chi|$. Выявлена закономерность: чем больше по абсолютной величине коэффициент K , тем меньше относительное увеличение магнитной восприимчивости. В указанной коллекции образцов K менялся от -15 до -30%, а увеличение χ составляло от 59 до 2% $|\Delta\chi|$ соответственно. Максимум магнитной восприимчивости достигался, пока J_r не превышала 10% от значения J_{rs} , далее с ростом J_r происходило снижение магнитной восприимчивости. Та величина J_r , при которой χ становится равной магнитной восприимчивости в естественном состоянии, также закономерно меняется в исследованной серии: чем меньше относительное увеличение χ , тем при меньшем значении отношения J_r/J_{rs} оно подавляется.

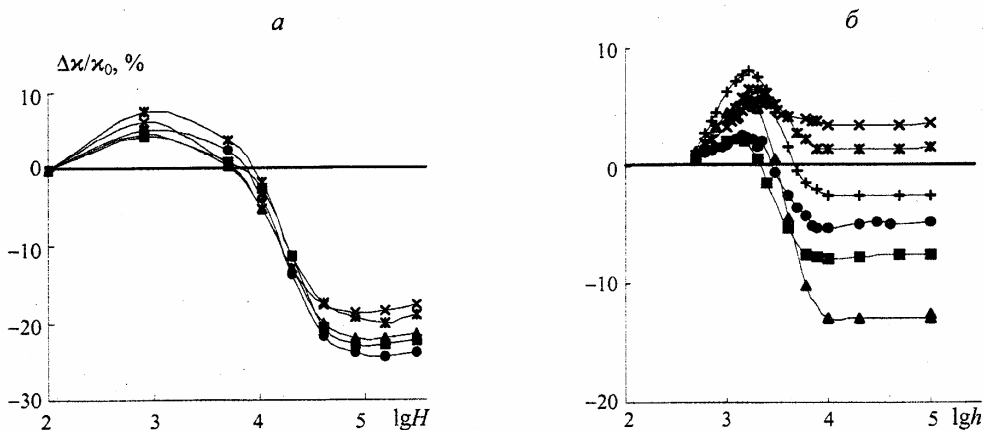


Рис. 3. Изменение магнитной восприимчивости находившихся в естественном состоянии разных образцов пирротинсодержащих пород участка Кумдыколь (Северный Казахстан) после воздействия постоянным (а) и переменным (б) магнитными полями с пошаговым возрастанием амплитуды.

Напряжённость магнитных полей в А/м.

Физико-математическая модель общего характера изменения χ после действия постоянного магнитного поля все возрастающей амплитуды приведена в совместной с М. А. Федотовой работе [12]. Полученные для пирротинсодержащих пород закономерности не противоречат этой модели, где разделены два процесса: аккомодирующее воздействие постоянного поля и действие остаточной намагничённости. Необходимость такого разделения показана ранее [11]. Первый процесс приводит к увеличению χ , а второй – к ее уменьшению.

Во всех экспериментах по намагничиванию из *нулевого состояния* (текстурированного, так как переменное поле убывающей амплитуды действовало по той же оси, по которой затем происходило намагничивание) воздействие постоянного поля вызывало понижение магнитной восприимчивости в отличие от намагничивания из естественного состояния. При компенсации остаточной намагниченности насыщения постоянным полем, т.е. намагничивании из *состояния остаточной намагниченности* насыщения, после действия постоянного поля на образец с J_{rs} определялись J_r и χ ; амплитуда поля с каждым разом увеличивалась. Происходило перемагничивание. Магнитная восприимчивость пирротинсодержащих образцов при перемагничивании сначала возрастала. Максимум достигался не в состоянии с нулевой остаточной намагниченностью, а при некотором значении остаточной намагниченности, как правило, противоположного исходной J_{rs} направления. Далее с повышением J_r значения χ уменьшались до близкого к исходному по достижении остаточной намагниченностью насыщения. Амплитуда изменения χ при перемагничивании лежит в пределах 45–80% $|\Delta\chi|$. Форма зависимости χ от J_r в процессе перемагничивания близка к колоколообразной, но заметно несимметрична относительно $J_r = 0$, а при тщательной съемке выявляются более мелкие детали.

Многозначительное исключение из общего правила демонстрируется образцом Гн299 (коллекция № 3). Здесь максимум χ в процессе перемагничивания достигается при том же направлении J_r , что и исходная остаточная намагниченность насыщения. Эксперименты по перемагничиванию производились по всем трем осям кубического образца Гн299. Несмотря на то что образец заметно анизотропен по магнитной восприимчивости, относительные значения изменения χ по всем трем осям совпадают, причем даже в мелочах. С уменьшением J_r магнитная восприимчивость возрастает сначала быстро, а затем все медленнее, максимум достигается при $J_r/J_{rs} = 20\%$, после этого, по мере снижения величины J_r и последующего ее роста в противоположном направлении, χ уменьшается все быстрее.

Для пирротинсодержащих образцов, находящихся в *естественном состоянии*, изучался характер изменения восприимчивости как результата циклического воздействия *переменного магнитного поля* все возрастающей амплитуды (рис. 3, б). Образец подвергался текстурированию по выбранной оси переменным магнитным полем, амплитуда напряженности которого возрастала от нуля до пиковых значений, а затем уменьшалась до нуля. После этого измерялась магнитная восприимчивость. В следующем цикле пиковое значение переменного поля (h) увеличивалось. Максимальное пиковое значение h в экспериментах несколько превышало 100 кА/м. В общем случае для пирротинсодержащего образца, находящегося в естественном состоянии, размагничивание переменным магнитным полем с постепенно нарастающим пиковым значением приводит к характерному возрастанию χ на начальном этапе. Максимум χ достигается после действия переменного поля $h = 1-5$ кА/м. Вырисовывается закономерность: чем меньше в образце λ -составляющая при терромагнитном анализе, тем при меньшем h достигается максимум магнитной восприимчивости. Так, для образца К-Т/4 (с нулевой λ -составляющей) максимальная χ обнаружена после действия $h = 1,5$ кА/м, а для образцов коллекции № 6 с очень сильной λ -компонентой $h = 5$ кА/м. Установлено, что в этих экспериментах максимальное значение магнитной восприимчивости всегда больше χ в естественном состоянии и может быть как больше, так и меньше χ_0 ; последнее встречается довольно редко – лишь в случаях пирротинов с наибольшей λ -составляющей. Из рис. 3, б видно, что магнитная восприимчивость в естественном состоянии по-разному соотносится с χ_0 . Далее с увеличением пиковых значений h магнитная восприимчивость начинает уменьшаться и достигает минимума при $h = 10-20$ кА/м. Минимальная величина χ меньше χ_0 , причем для ферромагнитных пирротинов – на первые проценты

от $|\Delta_x|$. В случае λ -пирротинов, где Δ_x очень мала, магнитная восприимчивость может оказаться существенно меньше χ_0 . При еще большем возрастании h магнитная восприимчивость постепенно увеличивается до χ_0 ; детали здесь не выявлены, и о характере монотонности судить трудно.

Изучалось и изменение χ после действия переменного магнитного поля на пирротинсодержащие образцы в *состоянии остаточной намагниченности* насыщения (размагничивание J_{rs} переменным полем). С повышением h магнитная восприимчивость монотонно возрастала и достигала максимума (насыщения), равного χ_0 . Гораздо более сложный характер поведения χ при размагничивании J_{rs} наблюдался у крайних членов – представителей «чистых» λ - и ферримагнитных пирротинов (рудных образцов).

Выявленные закономерности изменения магнитной восприимчивости в результате несложных лабораторных воздействий могут послужить основой методики идентификации пирротина, других катиондефицитных магнитных минералов горных пород и руд с помощью современных капметров. Высокая интенсивность аккомодирующего воздействия магнитного поля, без сомнения, связана с катионными вакансиями в решетке этих магнетиков. Естественно ожидать и заметной дезаккомодации магнитной восприимчивости таких магнитных минералов.

Дезаккомодация χ пирротинсодержащих пород и руд. Для образцов, содержащих катиондефицитные магнитные минералы, как правило, характерна нестабильность значения магнитной восприимчивости: отсутствие повторяемости при кратковременных измерениях, изменение показаний при длительных измерениях на приборе с заведомой стабильностью характеристик. Особенно ярко это проявляется в экспериментах с воздействиями постоянного и переменного магнитных полей. Так, многие образцы демонстрируют уменьшение восприимчивости при нескольких измерениях после однократного воздействия. Заметно возрастает χ некоторых образцов пирротина с увеличением выдержки образца в измерительной катушке: наблюдался линейный рост χ как функции $\lg t$, где t – время измерения, в интервале от 0,25 до 3 мин, когда исходным было дезаккомодированное состояние.

Дезаккомодация χ пирротинсодержащих пород и руд из нулевого (текстурированного) состояния и состояния J_{rs} изучалась в интервале от 0,25 до 3 мин, для отдельных образцов – до 10 мин. Дезаккомодация магнитной восприимчивости $D_x \equiv (\chi - \chi_i)/\chi_i$, где χ_i – значение магнитной восприимчивости через 15 с после воздействия магнитного поля, за 10 мин могла достигать 8% (рис. 4). Условия эксперимента и возможности прибора позволяли надежно исследовать дезаккомодацию в пределах долей процента за 10 мин. В общем случае скорости дезаккомодации из нулевого и состояния J_{rs} различаются. Обычно наблюдения в течение 10 мин достаточно, чтобы обнаружить «запаздывание» изменения χ со временем по сравнению с линейной логарифмической зависимостью (рис. 4, а). У образца 267К (коллекция № 6), характеризующегося самой большой скоростью дезаккомодации χ , и 10 мин оказалось мало для выявления «запаздывания». Скорость дезаккомодации χ из состояния J_{rs} может быть для разных образцов больше или меньше таковой из нулевого (текстурированного) состояния.

Более тщательные эксперименты, проведенные на образце Гн299 (коллекция № 3), позволили обнаружить «память» характеристик дезаккомодации магнитной восприимчивости о предыдущих воздействиях (рис. 4, б). Образец намагничивался до насыщения, изучалось поведение его χ в измерительной катушке в течение 3 мин (кривая 1), затем образец опять помещался в электромагнит с полем $H = 300$ кА/м и снова наблюдалась дезаккомодация его магнитной восприимчивости. Скорость дезаккомодации резко падала (кривая 2); при последующих «намагничиваниях» скорость еще уменьшалась (кривые 3 и 4), пока не стабилизировалась после 5–6 «намагничиваний» (кривая 5). Наблюдались также появление и усиление

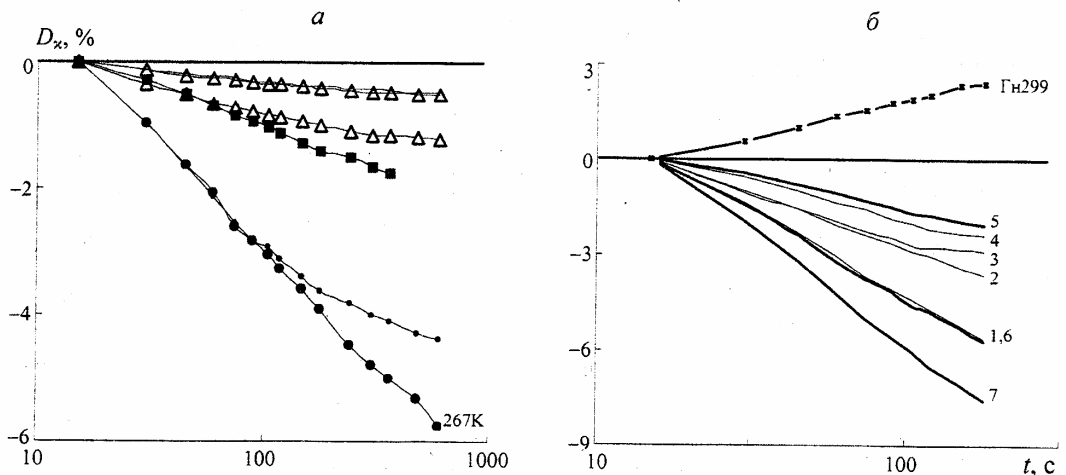


Рис. 4. Изменение магнитной восприимчивости со временем после воздействия постоянным полем (а), постоянным и переменным магнитными полями (б).
Объяснение в тексте.

эффекта «насыщения», т.е. меньшее изменение χ , чем при экстраполяции линейной зависимости $D_x(\lg t)$. После того как образец подвергался действию переменного магнитного поля $h = 100$ кА/м, скорость дезаккомодации восстанавливалась до исходного значения, которое было после первого намагничивания полем $H = 300$ кА/м (кривая б). Следующее воздействие переменным полем приводило к еще большей скорости дезаккомодации (кривая 7), в результате следующих его воздействий наблюдались незакономерные колебания скорости в пределах между исходной и последней. Попеременное действие H и h вызвало стабилизацию значений скоростей дезаккомодации (кривая 1).

Изучение дезаккомодации в описываемой серии осуществлялось в режиме непрерывного измерения. Были проведены дополнительные эксперименты по оценке влияния в этом режиме слабого переменного поля измерительной катушки каппаметра на магнитную восприимчивость. Обнаружена заметная аккомодация χ при ее продолжительном измерении на образце Гн299 в дезаккомодированном состоянии (см. рис. 4, б), т.е. магнитная восприимчивость *возрастает* со временем при действии слабого переменного магнитного поля измерительной катушки.

Аналогичные измерения характеристик аккомодации и дезаккомодации χ других образцов подтверждают закономерности, установленные на образце Гн299. В случае образца 267К свойственная ему максимальная скорость дезаккомодации (см. рис. 4, а) при нескольких последовательных воздействиях H снижается в 4–5 раз уже в результате трех «намагничиваний».

Заключение. Исследованы восемь коллекций пирротинсодержащих пород (порядка 500 образцов) и рудные образцы более двадцати месторождений разнообразных генетических типов. Спектры блокирующих температур ($-\Delta J_{TS}/\Delta T(T)$) этих образцов однотипны и в общем случае являются суперпозицией двух спектров, представленных с разным относительным «весом». Их характерные признаки таковы:

1. Спектры первого и повторного нагревов практически совпадают. При 320 °С наблюдается узкий интенсивный максимум, соответствующий резкому уменьшению остаточной

намагниченности; остаточная намагниченность обращается в нуль при 325 °С. После нагрева до 350 °С величина J_{rs} возрастает в 1,5–2 раза.

2. Спектр первого нагрева довольно часто имеет максимум вблизи 240 °С, отсутствующий на спектре повторного нагрева, где при этой температуре наблюдается глубокий минимум. Интенсивный максимум на спектре повторного нагрева достигается при температуре 270–290 °С. Остаточная намагниченность обращается в нуль при 320 °С. После нагрева до 350 °С величина J_{rs} , вновь образованной при комнатной температуре, возрастает в несколько (до 10) раз.

С учетом результатов выборочного термомагнитного анализа $J_s(T)$ и литературных данных для полученных двух типов спектров установлены минералогические соответствия: в первом случае – моноклинному ферромагнитному пирротину, во втором – гексагональному λ -пирротину. Причем чем больше в СБТ образца относительный вес второй компоненты, тем интенсивнее λ -пик на кривой $J_s(T)$. Все это позволяет считать, что в образце пирротиновой руды обычно содержатся обе разновидности пирротина, и говорить о большем либо меньшем содержании λ -составляющей.

Присутствие пирротина придает массово измеряемым магнитным характеристикам породы некоторые специфические черты. В частности, магнитная восприимчивость существенно зависит от состояния, в котором находился образец перед измерением (естественное, нулевое, состояние остаточной намагниченности). После образования остаточной намагниченности пирротинсодержащий образец горной породы может иметь величину χ существенно ниже ее значения в естественном состоянии – до 40%. Для магнетитсодержащих образцов аналогичное уменьшение χ не превышало 5%. Абсолютная величина анализируемого эффекта контролируется моноклинным пирротинном и достигает в случае рудных образцов 20%, снижаясь с повышением «веса» λ -составляющей пирротина либо магнетита и/или маггемита. Присутствие «чистого» λ -пирротина, видимо, не может быть обнаружено этим способом. Для такого пирротина, напротив, характерно даже некоторое повышение значения χ после намагничивания, не превышающее, впрочем, первых процентов. Количественное несовпадение максимального эффекта на рудных образцах и горных породах требует дополнительного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант № Е02-8.0-15).

Summary

Pisakin B. N. Identification features of pyrrhotite as a cation-deficient magnetic mineral.

Magnetic properties of pyrrhotite containing rocks and ores from over 10 representative collections were investigated. Thermo-magnetic analysis of this mineral, observation of its behavior, particularly in time, and its initial magnetic susceptibility after its exposure to the laboratory magnetic fields enabled revealing a number of identification features for this widespread mineral.

Литература

1. Белов К. П. Магнитные превращения. М., 1959.
2. Бродская С. Ю., Гендлер Т. С. О природе изменений пирротина λ -типа в области γ -перехода // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1979. № 12.
3. Бродская С. Ю., Ветошкин Н. Д., Жерденко О. Н. Связь магнитных свойств природных пирротинов с их составами // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1973. № 3.
4. Schwarz E. J. Magnetic properties of pyrrhotite and their use in applied geology and geophysics // Geol. Surv. Can. 1975. Pap. 74-59.
5. Писакин Б. Н. Термомагнитный анализ в петрофизических исследованиях. Канд. дис. Л., 1980.
6. Герник В. В. Магнитные методы в геологии. СПб., 1993.
7. Использование магнетизма горных пород при геологической съемке / Под ред. Л. Е. Шолпо. Л., 1986.
8. Марковский В. С., Завойский В. Н. Особенности намагниченности пирротинсодержащих пород Украинского щита // Геофиз. журн. 1980. Т. II, № 2.
9. Кошкина Т. М. О температурах образования пирротиновых руд некоторых Уральских месторождений // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1981. № 1.
10. Кудрявцев Ю. И., Шульгин В. С.

Лабораторные измерения магнитной восприимчивости и ее составляющих // Вопросы геофизики. Вып. 35 / Отв. ред. В. Н. Троян, Л. Н. Порохова, А. К. Сараев. СПб., 1998. 11. Писакин Б. Н. Минералогическое значение характеристик изменения магнитной восприимчивости в результате действия постоянного поля // Магнетизм горных пород / Под ред. Л. Е. Шолпо. М., 1989. 12. Писакин Б. Н., Федотова М. А. Характер изменения и в результате воздействия постоянного магнитного поля // Материалы IV съезда по геомагнетизму. Владимир; Суздаль, 1991. Ч. III.

Статья поступила в редакцию 22 мая 2003 г.