

УДК 550382.3

МАГНИТОМИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУД ОКЕАНСКОЙ СУЛЬФИДНОЙ ЗАЛЕЖИ, МИДДЛ-ВЭЛЛИ, ХРЕБЕТ ХУАН-ДЕ-ФУКА, РЕЙС 139 ПО ПРОГРАММЕ ОКЕАНСКОГО БУРЕНИЯ

© 1997 г. Т. С. Гендлер¹, С. Г. Краснов², Д. М. Печерский¹, Т. В. Степанова²,

В. А. Цельмович³, З. В. Шаронова¹, Л. Е. Шолпо⁴, Е. А. Халиулина¹

¹ОИФЗ им. О.Ю.Шмидта РАН, г. Москва

²Институт геологии и минеральных ресурсов в Океане, г. Санкт-Петербург

³Геофизическая Обсерватория Борок ОИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН

⁴СПбФИЗМИРАН

Поступила в редакцию 09.11.94 г.

Методами магнитоминералогии, оптической и электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и микрозондного анализа изучены сульфидные руды из массивной залежи, пробуренной скважинами 856Я и 856С в рейсе 139 *ODP* (хребет Хуан-де-Фука). Изученная коллекция состоит из 26 образцов. Обнаружены следующие железосодержащие минералы: первичные моноклинный и гексагональный пирротины, сфалерит и халькопирит, образованные из раствора при температуре выше 350°C, вторичные гексагональные, пирротины X-типа и промежуточного состава, пирит, марказит, образованные по первичным пирротинам, магнетит, образованный главным образом по пириту обычно при температуре ниже 350°C. Как пирротины, так и магнетит обладают рядом необычных характеристик. Первичные моноклинные пирротины являются частично разупорядоченными и демонстрируют повышенные блокирующие температуры (340-360°C), промежуточные гексагональные пирротины напротив частично упорядочены, в связи с чем обладают остаточной намагниченностью с блокирующими температурами 100-260°C. Магнетиты не содержат примесей Mg, Mn, Ni и др. и не окислены, но тем не менее обладают дефицитом железа и заниженными T_c (520-540°C). Вероятно это отражает специфику образования магнетита в водных условиях. Построены диаграммы количественного изменения сульфидных фаз вдоль скважины 856Я, указывающие на немонотонность и многостадийность процесса кристаллизации сульфидных минералов при формировании рудного тела. Полученная информация имеет большое значение для понимания генезиса подобных образований, как современных, так и древних.

ВВЕДЕНИЕ

В рифтовой долине сегмента Эндевер хребта Хуан-де-Фука был обнаружен ряд массивных сульфидных тел (холмов) гидротермального происхождения. В основании одного из них в 1985 г. во время рейса НИС *Parizien* была поднята фунтовая трубка, в верхних 2.4 м которой были обнаружены обломки сульфидных руд. В рейсе 139 *ODP* в одном из сульфидных холмов диаметром 100 м и высотой 20 м были пробурены 6 скважин на расстоянии до 60 м друг от друга. Самая глубокая из них скв. 856Я прошла 98 м по сплошным сульфидам и не дошла до их основания [1]. Очевидно, это первый такой представительный результат бурения океанской сульфидной залежи, дающий возможность детального изучения ее внутреннего строения. Естественно стремление по столь уникальному материалу получить максимальную разностороннюю информацию. Опубликованные предварительные результаты по скважинам 856Я и 856G [1,2] показали, что рудное тело состоит из разнообразных сульфидных со-

единений в основном ряда Fe-S как пара-, так и ферримагнитных (пирит, сфалерит, пирротины, магнетит). В связи с этим представляет интерес сопоставление данных различных физических методов исследования, выполненных на одних и тех же образцах, таких как минераграфический анализ, электронная микроскопия, микрозондирование, мессбауэровская спектроскопия, рентгеновская дифракция и петромагнитные методы. Полученная информация имеет большое значение для понимания генезиса подобных образований и древних сульфидных руд.

ИЗУЧЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Изученная нами коллекция состоит из 22 ориентированных образцов скважины 856Я, расположенных более или менее равномерно по разрезу и представляющих все основные разновидности руд, и нескольких образцов из скважины 856G. Преимущественно это плотные небольшие куски керна: Расположение образцов в отобран-

ных ядрах и их обозначения соответствуют обычно принятым для *ODP* [1]. Ранее на этих образцах различными аналитическими методами были проведены подробные геохимические анализы с определением широкого спектра элементов и построением корреляционных связей между элементами [2]. Поскольку доминирующими элементами в составе рудного тела являются Fe и S, образующие основные минеральные ассоциации, в данной работе представлены результаты только по Fe-содержащим минералам. Оптимальным вариантом для изучения этих минералов наряду с минераграфией и микронзондированием является сочетание двух методов – гамма-резонансной спектроскопии на изотопе Fe⁵⁷ и магнитоминералогии, обладающих избирательностью к Fe-соединениям.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Минераграфический анализ выполнен в шлифах в Институте геологии и минеральных ресурсов океана (Санкт-Петербург) [2].

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный анализ проведены на микроанализаторе "Camebax" в геофизической обсерватории Борок. Использовалось ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда – 10 нА, размер зонда 1–2 мкм. Распределение и морфология зерен минералов рассматривались на растровом электронном микроскопе до и после травления поверхности шлифа соляной кислотой, сканированием по площади шлифа на разные элементы. Последний способ оказался наиболее эффективным для выявления и "оконтуривания" зерен магнетита, сфалерита, кубанита. Для обнаружения примесей в магнетите, пирротине и пирите проводился количественный анализ на следующие элементы: Zn, Ni, Cu, Al, Mg, Mn.

Дифрактограммы ряда образцов были получены на дифрактометре ДРОН-2, излучение Fe-K_α, использованная скорость движения счетчика 2 и 0.5°/мин.

Гамма-резонансные спектры порошковых образцов измерены при комнатной температуре на ЯГР-спектрометре электродинамического типа с 256-канальным анализатором LP-4000 и сцинтилляционным счетчиком с кристаллом NaI. Источником гамма-квантов служил Co⁵⁷(Rh). Спектры измерялись на трех различных скоростных шкалах, позволяющих иметь достаточные для последующей компьютерной обработки статистические данные (±3.4, ±6.8 и ±8.5 мм/с). Измерения проводились в лаборатории ядерных методов исследования вещества Физического факультета МГУ. Компьютерная обработка спектров осуществлялась с помощью программы *modal mdq*.

Петромагнитные измерения включали прежде всего стандартный набор характеристик, отражающих состав, концентрацию и структурные особенности содержащихся в образцах магнитных минералов: это магнитная восприимчивость χ , намагниченность насыщения (J_s), остаточная намагниченность насыщения (J_{rs}), естественная остаточная намагниченность (J_n), идеальная остаточная намагниченность (J_{ri}), остаточная коэрцитивная сила (H_{cr}). Восприимчивость измерялась на каппаметре KLY-2, все виды остаточной намагниченности – на магнитометре JR-4, намагниченность насыщения – на вибромагнитометре конструкции Н.М. Аносова. Температурные зависимости $J_s(T)$, $J_{rs}(T)$ и $J_n(T)$, позволяющие определить точки Кюри (T_c), характерные температуры превращений магнитных минералов и блокирующие температуры (T_b) измерялись на лабораторных термовибро- и термоспинмагнитометрах, изготовленных Н.М. Аносовым, К.С. Бураковым и Ю.В. Виноградовым. Размагничивание J_n переменным магнитным полем выполнено на лабораторной установке РУВ-1, температурной – в немагнитной печи, помещенной в экран. Для измерений векторных характеристик неориентированных образцов применялась лабораторная ориентировка в системе образца. Все эти исследования проводились в лаборатории магнетизма литосферы ОИФЗ РАН.

Серия исследований коэрцитивных спектров (КС) для оценки температурных условий образования и преобразования магнитных минералов выполнена в С.-Петербургском Отделении ИЗМИРАН на термовибромагнитометре конструкции В. Иванова. Коэрцитивные спектры образцов при их различных исходных магнитных состояниях рассчитывались по кривым изотермического намагничивания $J_r(H)$, измеряемым в интервале от 20 до 350°С.

Однородность материала проверена измерениями простейших магнитных характеристик – χ , J_s и J_n на нескольких дублях отдельно взятого образца. Материал оказался настолько неоднородным, что прямое количественное сопоставление данных разных методов невозможно, так как различные измерения производились на разных кусочках одного образца.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗРЕЗА РУДНОЙ ЗАЛЕЖИ

В вертикальном разрезе залежи, разбуренной скважиной 856Н (95 м), ранее [2] были выделены по минеральному составу и структурно-текстурным особенностям четыре зоны (рис. 1а–1в), в скважине 856С вскрыты руды, примерно отвечающие по вещественному составу зонам I и III.

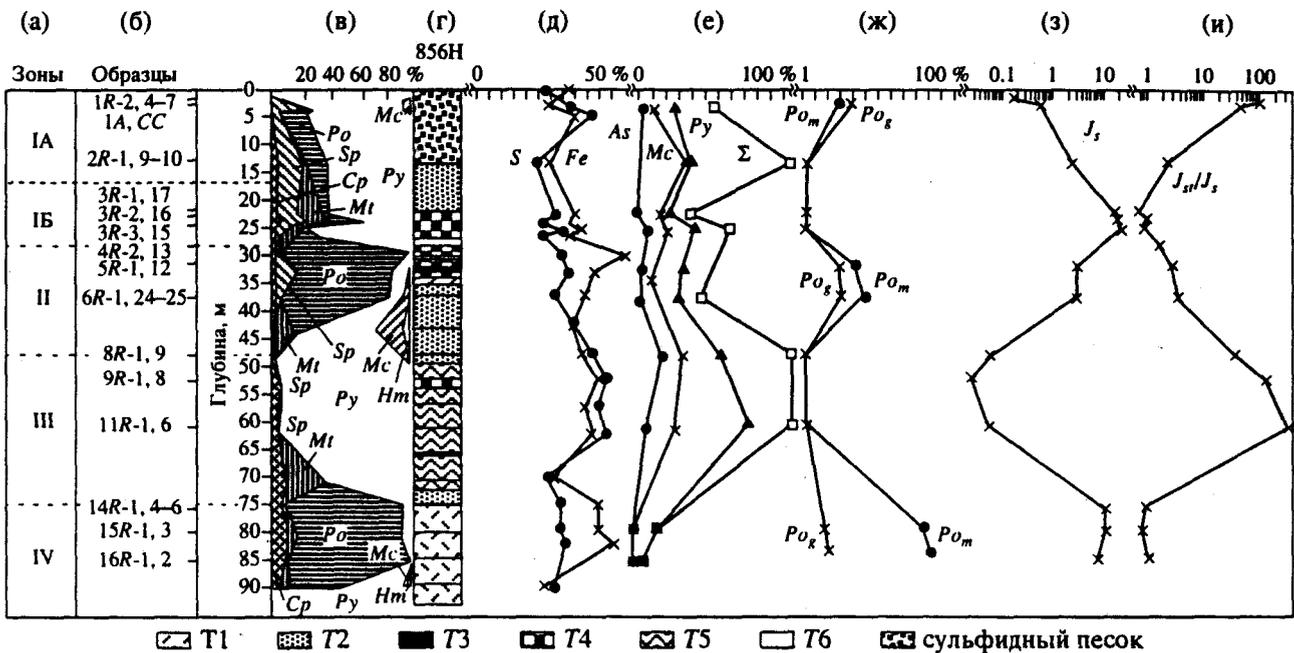


Рис. 1. а – зональность распределения минералов по [2]; б – изученные образцы и их расположение в керне по глубине скважины 856Н; в – схема распределения минералов по данным минераграфического анализа [2]; *Po* – пирротин, *Py* – пирит, *Mt* – магнетит, *Sp* – сфалерит, *Cp* – халькопирит, *Hm* – гематит, *Mc* – слюды; г – типы сульфидов даны по классификации, приведенной в [1]; *T1* – гомогенный массивный тонкозернистый пирротин, *T2* – гомогенный массивный тонкозернистый пирит–пирротин, *T4* – гетерогенный и жильный грубозернистый пирит–пирротин, *T5* – массивный колломорфный пирит; д – распределение Fe и S по глубине по данным химического анализа; е – распределение основных парамагнитных сульфидов железа по глубине по данным мессауэровской спектроскопии: *As* – арсенопирит, *Mc* – марказит, *Py* – пирит, Σ – суммарное распределение всех парамагнитных Fe–S соединений, включая сульфаты (табл. 2); ж – распределение пирротинов по глубине скважины по данным мессауэровской спектроскопии: *Pom* – моноклинный пирротин, *Pox* – гексагональный пирротин; з – распределение величин удельной намагниченности насыщения J_s по глубине; и – распределение отношения J_{st}/J_{so} для образцов скважины по глубине по данным термомагнитного анализа.

ЗОНА I (до глубины 28 м). В рудах этой зоны доминирует пирит, присутствуют в различных количествах пирротин, сфалерит, магнетит, небольшие примеси марказита, халькопирита, изокубанита. Из нерудных минералов, по данным рентгеноструктурного анализа, встречаются хлорит, тальк, доломит.

Верхняя часть разреза (зона 1А, образцы *H-1R-2, 4-7; H-1B, CC; H-1A, CC* и *H-2R, 9-10*) разрушена в процессе бурения. В шламе, состоящем из глинистого песка, встречаются отдельные обломки кавернозных частично окисленных руд размером до 4 см. В обломках преобладают округлые розеткообразные агрегаты пирита в сростании с нерудными минералами. Местами отмечаются следы первичного пирротина, замещенного пиритом и марказитом. В интерстициях в нерудной массе присутствуют сфалерит, халькопирит, реже изокубанит. Наиболее крупные сульфидные обломки в этой части разреза состоят из таблитчатых кристаллов пирротина размером до 100 мкм, они образуют каркас со сфалеритом и халькопиритом в интерстициях. Пирротин местами покрыт тонким слоем или нацело замещен пи-

ритом. Кроме рудных обломков в шламе присутствуют агрегаты и отдельные кристаллы барита, фрагменты темнокоричневых гидроокислов.

Ниже (зона 1Б, образцы *H-3R-1, 17; H-3R-2, 16; H-3R-3, 15; G-4R-1, 25*) идет массивные руды, не разрушенные при бурении. Главные минералы здесь – пирит, магнетит и сфалерит, при изменчивых небольших содержаниях пирротина и халькопирита. Присутствующие в значительных количествах нерудные минералы – главным образом, доломит, реже кремнезем и тальк – слагают типичные для этой зоны прожилки.

Различаются две генерации пирита, отражающие последовательные стадии замещения им пирротина. Пирит ранней генерации – ксеноморфный, находится в сростаниях с мельчайшими ориентированными вростками магнетита. Субидiomорфный чистый пирит второй, более поздней генерации ассоциирует со сфалеритом и жильными минералами. Он замещает как реликты пирротина, так и пирит-магнетитовые агрегаты ранней ассоциации. В итоговой структуре руды видны лишь общие контуры замещенных кристаллов пирротина.

На глубине 27 м вскрыт прослой осадка с густой сетью прожилков сульфидов и магнетита. Измененный осадок состоит из хлорита с примесью талька и небольших количеств сидерита и доломита. В прожилках преобладает пирит. Крупнозернистые сфалерит и гексагональный пирротин спорадически встречаются в прожилках, а мелкие их выделения рассеяны в осадке. Губчатый магнетит образует в основном срастания с доломитом.

ЗОНА II (28–48 м, образцы *H-4R-2, 13; H-5R-1, 12; H-6R-1, 24–25*). В рудах этой зоны преобладает пирротин, образующий каркас продолговатых пластин длиной до 3 мм. По данным рентгеноструктурного анализа, пирротин преимущественно гексагональный, но встречается и моноклинный. Пирит (иногда с марказитом) – второй по распространенности минерал зоны II, обрастает и частично замещает зерна пирротина. Крупные ксеноморфные зерна пирита и сфалерита развиваются в интерстициях. Пирит выделяется также и в виде тонких прожилков. Преимущественно ксеноморфные зерна халькопирита размером менее 100 мкм заполняют интерстиции и образуют включения в пирротине и сфалерите. Магнетит встречается в иных формах, чем в зоне I: срастания его с пиритом не типичны, чаще он образует субидiomорфные кристаллы в пирротине или губчатые и моховидные агрегаты скелетных кристаллов в пустотах. Нерудные жильные минералы (хлорит, карбонаты, кремнезем и барит) менее распространены, чем в зоне I.

Нижняя часть зоны II – переходная по составу к зоне III. В ней тонкокристаллический пирит образует решетчатые структуры, в которых он обрастает и частично замещает пирротин. Магнетит и гематит ассоциируют с новообразованным пиритом и встречаются в тонких прожилках. Характерен мелкий ксеноморфный марказит в срастаниях с пиритом. Сфалерит и халькопирит редки. Содержание карбонатов выше, чем в верхней части зоны II.

ЗОНА III (48–75 м, образцы *H-8R-1, 9; H-9R-1, 8; H-11R-1, 6; G-6R-3, 22*). Здесь керна почти нацело сложен пиритом, агрегаты которого образуют крупночешуйчатый (несколько миллиметров) каркас. Ячейки его или пустые, или заполнены нерудным веществом, преимущественно аморфным кремнеземом или тальком. Распространен пирит колломорфно-полосчатых или фестончатых структур. Местами видны структуры замещения пиритом пирротина, но большей частью пирит перекристаллизован и образует гранобластовый агрегат. Образец *H-8R-1, 9* обогащен баритом, на кристаллы которого нарастают идиоморфный пирит и сферолиты гематита. В нижней части зоны III встречаются агрегаты талька, частично за-

мещенные пиритом и магнетитом, цементирующими их и образующими в них сеть прожилков.

ЗОНА IV (ниже 75 м; образцы *H-14R-1, 4–6; H-15R-1, 3; H-16R-1, 2*).

Здесь развиты гомогенные тонкозернистые пирротиновые руды. Пирротин большей частью моноклинный, изредка гексагональный. Наиболее распространены агрегаты ксеноморфных зерен и вытянутых табличек. Встречаются редкие идиоморфные кристаллы пирита размером до 4 мм. В рудной массе рассеяны ксеноморфные зерна халькопирита размером до 100–200 мкм. Магнетит в основной массе руды редок и встречается вместе с пиритом в тонких прожилках.

В работе [1] на основе макроскопического описания была предложена несколько иная классификация: сульфиды рудной залежи в скважинах 856H и 856G были разделены на 6 типов: T1, T2...T6. Вертикальное распределение типов сульфидов представлено на рис. 1г и в целом достаточно хорошо совпадает с описанным выше разделением на зоны, особенно в нижней части. Разнообразие типов сульфидов показывает, что они были образованы в процессе многих стадий осаждения, растворения, замещения и перекристаллизации. Таким образом вертикальное расчленение не означает каких-либо строгих временных или стратиграфических соотношений между типами сульфидов, но в то же время показывает, что различные типы смешаны не беспорядочно, но имеют тенденцию занимать длительный интервал [1]. Парагенезисы, наблюдаемые в тонких полированных шлифах дали возможность предположить генетические соотношения между сульфидами: пирротины IV зоны (тип T1) являются основными первичными минералами и предшественниками всех остальных типов сульфидов. Сульфиды T1 наиболее близко отражают природу гидротермального флюида вблизи подповерхностного отложения. Затем происходит сложный многостадийный процесс изменения первичных руд, включающий окислительно-восстановительные реакции, псевдоморфные замещения, растворение, вторичное осаждение и рост кристаллов [1, 2]. Все эти сложные процессы вторичных изменений должны сказаться на катионном распределении в пирротинах различного типа и магнетите, их магнитных свойствах, характере фазовых переходов в пирите. Поэтому в дальнейшем изложении полученные результаты будут сопоставляться с данной классификацией типов сульфидов.

Вертикальное распределение доминирующих элементов Fe и S, полученное в [2], представлено на рис. 1д и также демонстрирует неоднородность и определенную зональность. Концентрация Fe является самой низкой в верхней части зоны I, в зонах II и IV наблюдается ее существенное увеличение. В зоне III, где основным минералом явля-

ется пирит, содержится наибольшее, вдоль всей скважины 856H количество S. В целом, как было отмечено в [2], наблюдается тенденция увеличения сверху вниз по скважине содержания Fe, Co и Bi. Обратная тенденция отмечена для Zn, Vn, Cd, Sn, Ta и Mg. Резкое обогащение Cu наблюдалось в нижней части зоны I, в то время как образцы, обогащенные Zn, были встречены в верхних частях зон I и II. На нижней границе зоны III отмечена резкая геохимическая граница по Sb, As, Ge и Tl, где их содержание уменьшается практически до нуля.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОЗОНДИРОВАНИЯ

Для изучения под растровым микроскопом и измерения состава минералов микрозондом были выбраны 7 образцов из различных зон скв. 856H (3 обр. из магнетитовой зоны IB, по 2 образца из II и IV зон) и 2 обр. из скв. 856G (табл. 1). Ранее были изучены 11 и 5 образцов из этих двух скважин соответственно [2]. Сочетание этих двух методов показало, как и минераграфический анализ, что главными рудообразующими минералами являются пирротин, пирит, магнетит, сфалерит. Минералы, приведенные в табл. 1, диагностированы по их составу в соответствии со стехиометрическими соотношениями соответствующих элементов, без уточнения возможных полиморфных модификаций (марказит и вюртцит) и типов пирротина. Оказалось, что на уровне чувствительности зонда в изученных зернах пирита, пирротина и магнетита не содержится примесей Zn, Ni, Cu, Al, Mg и Mn.

Состав пирита довольно однороден (табл. 1). Содержание Fe, близкое к стехиометрическому, наблюдается для образцов из "магнетитовой" (G-4R-1, 25; H-3R-1, 17; H-3R-3, 15) и пиритовой (G-6R-3, 22) зон, где пирит в основном представлен крупными кристаллами, поверхность которых не меняется после травления. В мелкозернистых пиритах II и IV зон отмечен дефицит железа. Он наиболее явно проявляется в отношениях Fe/S, поскольку, видимо по методическим причинам, содержание S несколько завышено по сравнению со стехиометрическим. Это особенно заметно в обр. H-3R-2, 16 (Fe/S = 0.83), который по микроскопическим наблюдениям представляет собой сложный пирит-пирротинный конгломерат. Дефицит железа во вторичных пиритах может быть связан с инструментальными ошибками, более характерными при измерении состава мелких зерен, однако он наблюдался для образцов из "магнетитовой" зоны окисления IB в исследованиях двух различных лабораторий ([2] и настоящая работа). Это дает основание предполагать, что дефицит Fe отражает либо процесс окисления пирита – "уход" из него железа, образующего

магнетит, – либо кристаллизацию марказита, который часто рассматривается как структура с дефицитом Fe [3]. В пользу первого предположения свидетельствует тот факт, что концентрация Fe в центральных частях зерен пирита выше, чем в краевых. Проверка второго предположения нуждается в дополнительных экспериментах.

Состав зерен пирротина варьирует значительно как в одном и том же образце, так и между образцами. Пределы изменения содержания Fe и S в изученных образцах приведены в табл. 1. Отношения Fe/S колеблются от 1.62 до 1.43, что включает в себя составы с дефицитом железа меньше, чем в чисто антиферромагнитном гексагональном Fe_9S_{10} (Fe/S = 1.57) и больше, чем в моноклинном ферромагнитном Fe_7S_8 (Fe/S = 1.53). Моноклинный пирротин состава Fe_7S_8 фиксируется только в отдельных зернах образцов G-4R-1, 25; H-3R-2, 16; H-15R-1, 3; гексагональный – состава Fe_9S_{10} – в обр. H-16R-1, 2. В обр. H-3R-2, 16 и H-4R-2, 13, по отношению Fe/S = 1; 72 выделяются единичные зерна троилита. Однако большая часть промеренных зерен имеет промежуточные составы: для гексагональных – близкие к $Fe_{10}S_{11}$ и $Fe_{11}S_{12}$, для моноклинных – меньше, чем Fe_7S_8 . Оценить количество зерен пирротина того или иного состава по точечным микроскопическим измерениям невозможно. Ясно только, что существует значительная неоднородность составов зерен пирротинов в одном образце, обладающих разными магнитными свойствами за счет различия в степени упорядочения Fe. По электронно-микроскопическим данным наиболее грубозернистый пирротин содержится в зоне II, в то время как пирротины и пирит IV зоны – мелкозернистые. О преобладании пирротинов того или иного состава в каждом образце и различии в свойствах можно судить только по совокупности данных измерений интегральных методов (магнитные измерения и ядерный гамма-резонанс). Разные пирротины и пирит образуют сложные агрегаты (рис. 2а).

Магнетит образуется главным образом по пириту, по краям зерен, трещинам и т.п. (рис. 2б). Размеры зерен и характер распределения магнетита сильно варьируют. Крупные однородные зерна от 5 до 20 мкм распространены в зоне IB. Значительно более мелкие зерна в небольшом количестве встречаются в зонах II–IV. Содержание железа, в отдельных зернах колеблется от 71.2 до 72.4% и в среднем от образца к образцу от 71.7 (обр. H-16R-1, 2) до 72.3% (обр. H-4R-2, 13); среднее по всем образцам содержание Fe – 72% (табл. 1). Систематическое отклонение содержания железа в магнетите от стехиометрического в сторону занижения – порядка 1.2%, что близко к точности микрозондовых измерений. Это занижение коррелирует с размером зерен магнетита: в зернах, размер которых не менее 20 мкм, содержание железа больше 72.2% (т.е. практически

Таблица 1. Результаты электронного микрозондирования

Образец	Минерал	N	Fe	S	Zn	Cu	Fe/S	Характеристика зерен
H-3R-1, 17	пирит	5	46.6	53.5	-	-	0.87	крупные кристаллы, сростки с пирротином зерна 10 мкм, мелкие выделения со сфалеритом однородные зерна 5-10 мкм в пирите
	кубанит	1	40.8	34.2	-	23.9	-	
	магнетит	3	71.9 71.2-71.4	-	-	-	-	
H-3R-2, 16	сфалерит							крупные кристаллы 5-20 мкм сложный агрегат с пиритом среднезернистые агрегаты, включ. в пирротине зерна до 30 мкм, чаще 5-10 мкм мелкие зерна <10 мкм крупные однородные зерна 10-20 мкм
	пирротин	4	59.9-60.7	39.7-40.7	-	-	1.49-1.53	
	пирит	2	45.2	54.3	-	-	0.83	
	троилит	1	63.5	36.8	-	-	1.72	
	сфалерит	2	19.6	32.6	46.1	-	0.42	
H-3R-3, 15	кубанит	1	40.2	34.9	-	24.0	-	к. з., агрегаты с пиритом к. з., агрегаты с пирротином много м. з., изредка 20-30 мкм крупные однородные зерна до 20-30 мкм много, часто ситовидный, 10-20 мкм, крупные однородные зерна
	магнетит	1	71.6	-	-	-	-	
	пирротин	4	58.9-60.2	40.1-38.7	-	-	1.47-1.56	
	пирит	4	46.3	54.2	-	-	0.85	
	халькопирит	1	31.0	34.1	-	33.6	0.90	
	сфалерит	1	22.1	33.5	46.8	-	0.47	
G-4R-1, 25	магнетит	3	72.2	-	-	-	-	прожилки и сыпь в пирите крупные кристаллы крупные однородные зерна до 20 мкм в сростках с пиритом, в микротрещинах редкие зерна редкие зерна редкие зерна
	сфалерит	1	71.6-72.4					
	кубанит	3	60.2-61.4	39.1-38.1	-	-	1.54-1.61	
	халькопирит	4	46.3	53.6	-	-	0.86	
	пирротин	3	72.2	-	-	-	-	
H-4R-2, 13	магнетит	3	72.1-72.4					основной объем, крупные зерна небольшие зерна в пирротине, прожилки редкие мелкие зерна 10-15 мкм, часто с пиритом до 40-50 мкм, близ трещин, прожилки ситовидный
	сфалерит	1	60.7-61.5	40.1-39.8	-	-	1.51-1.57	
	кубанит	1	45.7	53.1	-	-	0.86	
	пирит	1	63.5	36.8	-	-	1.72	
	троилит	1	40.2	33.4	-	26.5	1.20	
	сфалерит	1	25.1	33.1	42.6	-	0.75	
H-5R-1, 12	магнетит	2	72.3	-	-	-	-	крупнозернистый. м. з. в прожилках пирротина, по границам зерен редкие зерна до 15 мкм, изъеденные редкие зерна мелкие зерна, мало
	сфалерит	1	72.1-72.4					
	кубанит	3	59.0-61.5	39.5-39.1	-	-	1.49-1.57	
	пирит	4	45.7	53.6	-	-	0.86	
	пирротин	1	41.7	35.1	-	23.7	1.18	
H-15R-1, 3	сфалерит	1	23.7	31.6	45.1	-	0.52	очень мелкозернистый агрегат с пиритом очень мелкозернистый редкие мелкие зерна редкие мелкие зерна редкие мелкие зерна м. з., оторочки зерен пирита
	магнетит	2	72.2	-	-	-	-	
	кубанит	1	72.0-72.4					
	пирит	4	59.5-61.0	41.5-38.3	-	-	1.43-1.59	
	пирротин	2	45.9	54.0	-	-	0.85	
H-16R-1, 2	сфалерит	1	71.5-72.3					очень мелкозернистый агрегат с пиритом мелкие зерна, мало редкие зерна до 25 мкм отдельные мелкие зерна редкие м. з., менее 2 мкм однородный, массивный
	магнетит	4	71.8	-	-	-	-	
	кубанит	7	61.0-62.0	38.4-38.1	-	-	1.57-1.62	
	пирит	2	45.6	53.8	-	-	0.85	
	пирротин	4	41.9	34.7	23.6	-	1.20	
G-6-3, 22	магнетит	2	41.0-43.1	34.2-34.9	-	-	-	отдельные мелкие зерна редкие м. з., менее 2 мкм однородный, массивный
	сфалерит	1	71.5-72.0					
	пирит	1	71.7	-	-	-	-	
	пирит	1	46.3	53.6	-	-	0.86	

Примечание. N - число измерений (зерен); содержание элементов дано в процентах; для Fe, S и Fe/S указаны пределы изменений содержания элементов; к. з. - крупные зерна; м. з. - мелкие зерна.

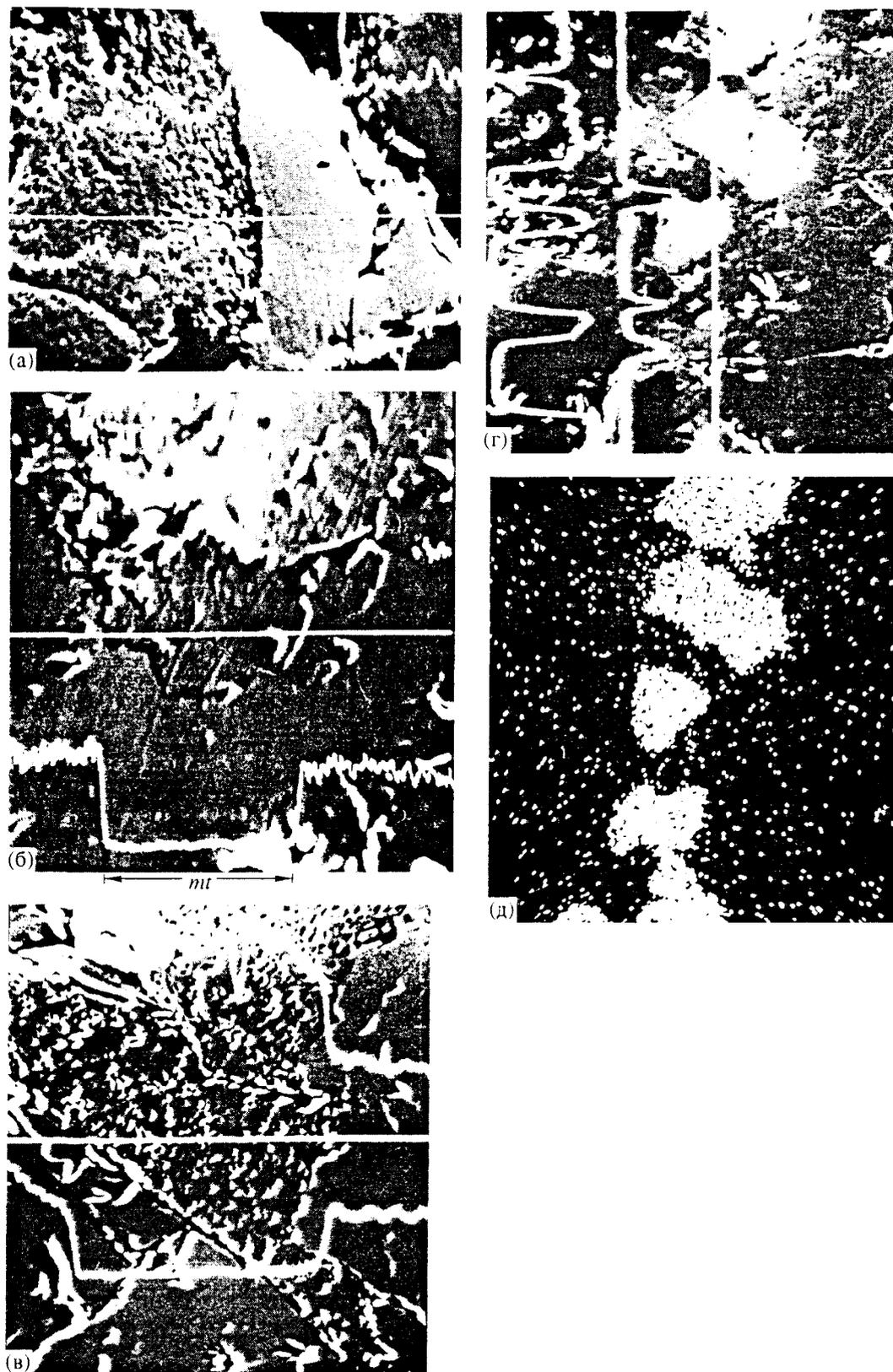


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки и данные электронного микрозондирования образцов скв. 856Н: а – пример агрегата массивного пирротина и ноздреватого структурно неоднородного пирита, обр. *H-5R-1*, 12, увеличение 2000; б, в – выделения магнетита внутри зерен пирита: б – обр. *H-R3-1*, 17, увеличение 2000, в – обр. *H-4R-2*, 13, увеличение 1600; вверху дано распределение Fe, внизу – S; г, д – сростки сфалерита и кубанита в пирите (пирротине): г – обр. *H-3R-2*, 16, увеличение 1000, вверху – распределение меди, внизу – цинка; д – тот же участок обр. *H-3R-2-16*, распределение цинка (сканирование).

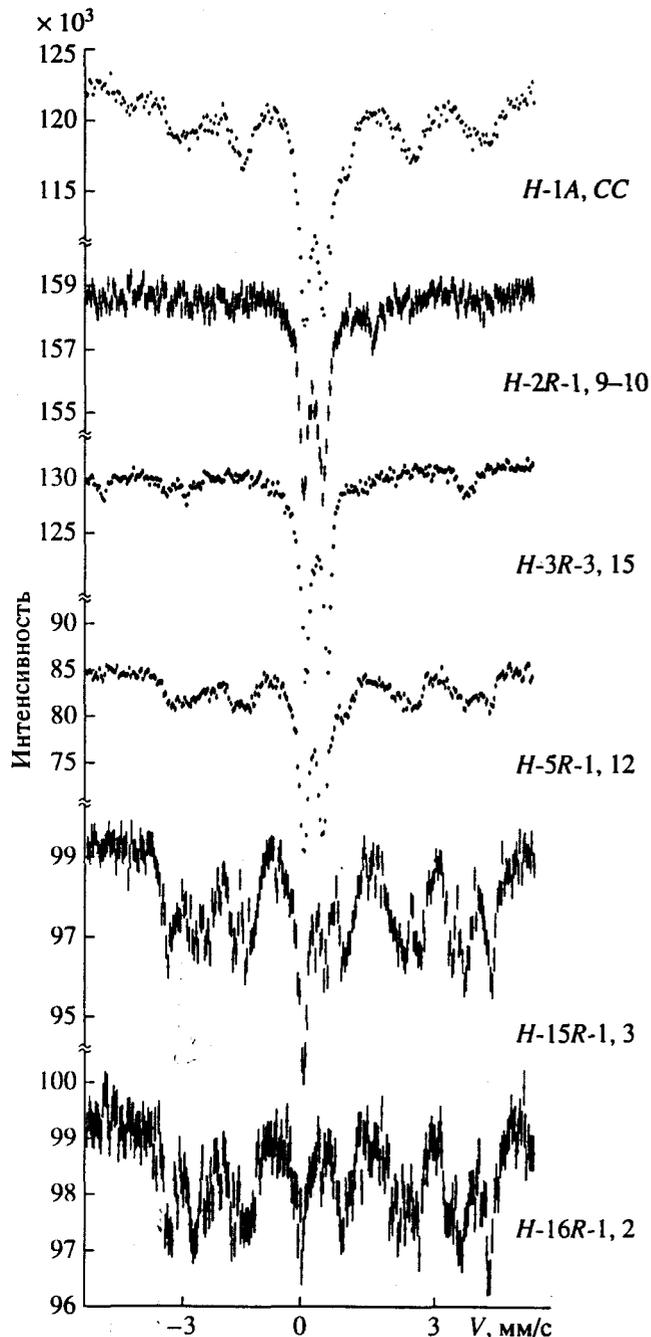


Рис. 3. Гамма-резонансные спектры образцов скв. 856H.

ки стехиометрическое), тогда как в зернах, размер которых меньше 10 мкм, содержание железа меньше 72%. Таким образом, занижение содержания Fe можно предположительно связать с систематической ошибкой за счет тонкодисперсности зерен. Однако возможны еще несколько причин наблюдаемого дефицита Fe в магнетите: наличие изоморфных примесей, частичное окисление, вхождение ионов S^{2-} и/или OH-групп в решетку при образовании магнетита по пириту в водных условиях. В пределах точности измере-

ний, как уже отмечалось выше, примесей Zn, Ni, Cu, Mn, Mg, Al в зернах магнетита не обнаружено. Остальные предположения нуждаются в дальнейшей проверке.

Сфалерит наиболее распространен в верхней части скважины в обр. H-3R-1, 17; H-3R-2, 16; H-3R-3, 15 и H-4R-2, 13 (рис. 2г, 2д) и представлен крупными зернами диаметром до 20–30 мкм чаще всего вместе с пиритом. В самом низу колонки, где вторичные изменения первичной руды минимальны, сфалерит практически исчезает в соответствии с опубликованным вертикальным распределением Zn [2]. Как известно [3, 4], количество железа в сфалерите зависит от температуры и давления: с ростом того и/или другого растворимость железа в сфалерите уменьшается, на этом основан сфалеритовый геобарометр. Однако в данном случае наблюдаются существенные расхождения в содержании Fe в сфалерите, полученные по микронзондовым измерениям образцов скв. 856H в разных лабораториях. Опубликованное в работе [2] содержание Fe в сфалерите колеблется от 11 до 15 вес. %, в то время как в данном исследовании измеренные концентрации Fe – от 20 до 25 вес. % (табл. 1), что ближе к значениям, сообщенным ранее для руд *Guaymas Basin* [5]. Причина данного расхождения возможно методического характера и безусловно нуждается в объяснении.

Сульфиды меди встречаются реже сфалерита и зерна их мельче, однако они обнаружены и в нижней части колонки, что отвечает вариациям вертикального распределения Cu [2]. Среди зафиксированных зондом зерен преобладает кубанит состава, близкого к стехиометрическому или с небольшим дефицитом Fe. Значительное количество зерен халькопирита наблюдалось в образце H-3R-3, 15, поднятом с глубины ~24 м, где по данным химического анализа отмечен максимум в распределении Cu. Состав зерен совпадает с опубликованными в [2] результатами и демонстрирует дефицит Cu, что характерно для халькопиритов из аналогичных отложений 21° с.ш., ВТП [6], 13° с.ш., ВТП [7] и 44° с.ш., хребет Хуан-де-Фука [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ГАММА-РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Гамма-резонансные спектры были получены при комнатной температуре для 11 образцов, относящихся к разным зонам рудного тела. Спектры образцов I, II и IV зон сложные, многокомпонентные, состоящие из целого ряда перекрывающихся секстетов сверхтонкого магнитного расщепления с различными величинами H_{eff} , δE , ΔE и центрального уширенного дублета (рис. 3). Соотношение вкладов дублета и суммы секстетов заметно меняется по глубине скважины. Компьютерная обработка центральной части спект-

МАГНИТОМИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУД

Таблица 2. Параметры разложения спектров

Образец	Соединение	Интенсивность, %	Изомерный сдвиг, δE , мм/с	Квадрупольное расщепление, ΔE , мм/с	Эффективное магнитное поле, Гл
1	2	3	4	5	6
H-1A, CC	пирит	21.71	0.31	0.62	
	марказит	7.41	0.28	0.54	
	сфалерит	2.65	0.66	0.80	
		3.18	0.66		
	сульфат	2.64	1.56	3.07	
	арсенопирит	2.65	0.26	1.05	
	герсдорфит	2.12	0.31		
	халькопирит	9.39	0.21	0	35.1
	моноклинный пирротин				
	A	9.18(3.1)	0.57	-0.12	30.6
	C	5.93(2.0)	0.75	-0.16	25.7
	E	4.75(1.6)	0.69	-0.35	23.5
	%	19.86			
	гексагональный пирротин				
	A	5.31(1.1)	0.73	-0.16	30.6
	B	13.01(2.6)	0.75	-0.20	28.5
	C	10.08(2.0)	0.61	-0.32	25.8
%	28.40				
H-2R-1, 9-10	пирит	33.51	0.31	0.62	
	марказит	31.90	0.28	0.56	
	сфалерит	6.81	0.64	0.80	
	сульфит	5.29	1.25	2.48	
	арсенопирит	5.29	0.26	1.115	
	?	17.20	1.25	1.68	
H-3R-1, 17	пирит	19.46	0.30	0.62	
	марказит	14.91	0.28	0.58	
	халькопирит	19.00	0.20	0.00	34.8
	магнетит				
	A	18.06	0.22	-0.06	48.9
	B1	13.77	0.66	-0.12	46.8
	B2	15.50	0.64	-0.12	45.7
	%	47.33			
H-3R-3, 15	пирит	35.93	0.30	0.64	
	марказит	18.58	0.28	0.56	
	арсенопирит	6.19	0.25	1.05	
	халькопирит	4.32	0.23	0.00	34.9
	магнетит				
	A	14.90	0.31	-0.06	48.5
	B1	8.60	0.67	-0.12	46.5
	B2	8.61	0.65	-0.12	45.3
	B3	2.87	0.61	-0.36	43.6
	%	34.98			

Таблица 2. (Продолжение)

1	2	3	4	5	6
<i>H-5R-1, 12</i>	пирит	27.77	0.30	0.62	
	марказит	10.28	0.27	0.51	
	сфалерит	8.23	0.64	0.64	
	арсенопирит	2.57	0.25	1.05	
	моноклинный пирротин				
	<i>A</i>	13.55(2.7)	0.73	-0.12	31.0
	<i>C</i>	9.98(2.0)	0.75	-0.16	25.6
	<i>E</i>	7.38(1.5)	0.63	-0.35	22.9
	%	30.91			
	гексагональный пирротин				
	<i>A</i>	4.51(2.0)	0.61	-0.16	30.5
	<i>B</i>	11.04(4.8)	0.73	-0.20	28.1
	<i>C</i>	4.61(2.0)	0.77	-0.36	25.3
	%	20.24			
<i>H-6R-1, 24-25</i>	пирит	25.31	0.31	0.60	
	марказит	11.17	0.26	0.58	
	сфалерит	1.99	0.64	0.64	
	арсенопирит	1.74	0.25	1.05	
	моноклинный пирротин				
	<i>A</i>	12.41(2.1)	0.73	-0.12	30.4
	<i>C</i>	11.85(2.0)	0.71	-0.20	26.8
	<i>E</i>	12.46(2.1)	0.73	-0.30	23.6
	%	36.72			
	гексагональный пирротин				
	<i>A</i>	7.97(3.6)	0.51	-0.16	30.4
	<i>B</i>	10.66(4.8)	0.71	-0.30	27.1
	<i>C</i>	4.45(2.0)	0.65	-0.35	25.8
	%	23.08			
<i>H-8R-1, 9</i>	пирит	53.25	0.30	0.62	
	марказит	28.07	0.26	0.56	
	арсенопирит	13.89	0.25	1.05	
	герсдорфит	4.79	0.31		
<i>H-11R-1, 6</i>	пирит	70.69	0.30	0.60	
	марказит	22.42	0.26	0.58	
	арсенопирит	6.89	0.25	1.05	
<i>H-15R-1, 3</i>	пирит	12.26	0.30	0.62	
	моноклинный пирротин				
	<i>A</i>	23.09(2.0)	0.65	-0.10	30.9
	<i>A_n</i>	6.08(0.5)	0.70	-0.12	30.4
	<i>C</i>	23.18(2.0)	0.64	-0.16	26.1
	<i>E</i>	23.22(2.0)	0.62	-0.30	23.0
	%	75.57			
	гексагональный пирротин				
	<i>A</i>	4.05(4.0)	0.71	-0.16	30.4
	<i>B</i>	6.09(6.0)	0.67	-0.20	27.7
	<i>C</i>	2.03(2.0)	0.78	-0.35	25.8
%	12.17				

Таблица 2. (Окончание)

1	2	3	4	5	6
<i>H-16R-1, 2</i>	пирит	4.04	0.32	0.62	
	Моноклинный пирротин				
	A	25.58(2.0)	0.63	-0.10	30.6
	A ₂	7.54(0.6)	0.71	-0.12	30.3
	C	25.68(2.0)	0.58	-0.16	25.5
	E	22.66(1.8)	0.54	-0.30	23.0
	%	81.46			
	гексагональный пирротин				
	A	3.91(1.7)	0.67	-0.16	30.3
	B	6.03(2.6)	0.65	-0.20	27.7
	C	4.56(2.0)	0.45	-0.35	25.7
	%	14.50			

* Теоретическое соотношение интенсивностей линий пирротина, соответствующих конфигурациям с различным числом вакансий, следующее []:

Позиции	A A'	B	C	D	E
Число вакансий	0 0	1	2	3	4
а) моноклинный полностью упорядоченный ферримагнитный Fe ₇ S ₈	2 1	-	2	-	2
	3	или	2		2
б) гексагональный со статистическим распределением вакансий антиферримагнитный Fe ₁₁ S ₁₂	3	4	2	1	0

В скобках в колонке "интенсивность" стоит соотношение интенсивностей между линиями в пирротинах и магнетите.

ров выделяет ряд дублетов, параметры которых соответствуют пириту, марказиту, сфалериту, арсенопириту [3]. Это находится в хорошем соответствии с данными минералогии и микрозондирования. Для повышения точности результатов компьютерной обработки дублетные части спектров были измерены при растянутой шкале скоростей ($v = \pm 3.4$ мм/с). Параметры спектров этих минералов и их процентное содержание, рассчитанное по площадям соответствующих спектров, приведено в табл. 2. Необходимо отметить, что количественные данные по содержанию минералов, полученные из компьютерной обработки спектров, являются относительными, поскольку расчет ведется только по железосодержащим соединениям, сумма которых принимается за 100%. Кроме этого не вводилась поправка на различие в факторе Лэбма-Мёссбауэра для различных фаз. Поскольку эти допущения были одинаковыми для всех образцов скважины, то результаты, приведенные в табл. 2 и на рис. 1е, 1ж, безусловно, отражают характер изменений типа и содержания Fe-минералов вдоль скважины.

Пирит присутствует на спектрах всех изученных образцов, его относительное содержание колеблется от 4 (зона IV) до 70% (зона III, обр. *H-11R-1, 6*). Во всех зонах, кроме нижней, его сопровождает

марказит (рис. 1е). Максимальное количество марказита – 28% – наблюдается в образце *H-8R-1, 9*, расположенном на границе II и III зон. По минералогическим данным в нижней части зоны II (кern 7) также отмечено обилие тонких зерен марказита (рис. 1е). Характерно, что по классификации сульфидов образцы *H-8R-1, 9* и *H-11R, 1-6* принадлежат различным типам – T5 и T2 соответственно (рис. 1г). T2 – гомогенный массивный тонкозернистый пирит, образованный непосредственно из первичного пирротина T1 за счет псевдоморфных замещений [1], в то время как T5 – массивный колломорфный пирит, образовавшийся путем растворения предшествующего пирротина и переосаждения. Дублет, принадлежащий пириту обр. *H-11R-1, 4-6* имеет несколько завышенные значения параметров δE и ΔE в сравнении с пиритами других зон и типов (табл. 2), что также выделяет его из пиритов, встреченных в скважине 856Н. Варьирующее вдоль скважины соотношение пирита и марказита демонстрирует сложные процессы вторичных изменений сульфидных минералов и явно выделяет III зону из возможного процесса последовательных превращений. Распределение содержания арсенопирита также показано на рис. 1е. Он был выделен в спектрах семи образцов во всех зонах, кроме четвер-

той. Резкое возрастание содержания арсенопирита от 1.8 до 14% наблюдалось при переходе от обр. *H-6R-1*, 24–25 (зона II) к образцу *H-8R-1*, 9 (граница зон II и III и типов сульфидов *T2* и *T5*). В этом же образце было отмечено максимальное количество марказита.

Спектры железосодержащего сфалерита выделены только в образцах двух верхних зон, что находится в хорошем соответствии с отмеченной выше тенденцией увеличения содержания Zn снизу вверх вдоль скважины. Суммарная кривая распределения немагнитных сульфидов железа–пирита, марказита, сфалерита, арсенопирита – вдоль скважины хорошо согласуется с описанной выше зональностью (рис. 1е).

Халькопирит проявился на спектрах только трех образцов *H-1A*, *CC*; *H-3R-1*, 17; *H-3R-3*, 15. Максимальное его содержание – 19% наблюдалось в образце *H-3R-1*, 17, поднятом с глубины 22 м (зона IB), где по данным химического анализа отмечено повышение содержания Cu.

В спектрах образцов из зоны IA компьютерной обработкой выделяются также дублеты, отвечающие сульфату – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и сульфиту – $\text{FeSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ железа, что прекрасно подтверждает взаимодействие верхней части рудного тела с морской водой и окисление первичных и вторичных сульфидов. В двух образцах *H-1A*, *CC* и *H-8R-1*, 9 адекватно разложить спектры удается только в предположении существования синглета от никелевой разности арсенопирита – герсдорсфита ((Fe, Ni)AsS).

Спектры сверхтонкого магнитного расщепления для образцов из зон IA, II и IV состоят по крайней мере из трех–четырех в различной мере разрешенных секстетов, соотношение интенсивностей которых и степень разрешения различны для дублей одного и того же образца, отражая отмеченную выше неоднородность состава. Характерный вид спектров образцов *H-5R-1*, 12; *H-6R-1*, 24–25; *H-15R-1*, 13; *H-16R-1*, 2 и величины $H_{\text{eff}} \sim 30.0, 28.0, 26.0$ Тл отвечают пирротинам [9]. Для образцов *H-3R-3*, 15 и *H-3R-1*, 17 наблюдаются спектры магнетита.

Для выявления степени нестехиометрии и упорядочения вакансий в магнетите и пирротинах была применена компьютерная обработка спектров, результаты которой представлены в табл. 2. Как известно, моноклинные пирротины отличаются полностью упорядоченным расположением вакансий в четных плоскостях. Спектр полностью упорядоченного моноклинового пирротина Fe_7S_8 , согласно модели Берто, состоит из трех составляющих секстетов, отвечающих ионам двухвалентного железа в ближайшем окружении которых содержится 0, 2 или 4 вакансии. Соотношение интенсивностей этих секстетов 3 : 2 : 2 соответственно (или с учетом моноклинового ис-

кажения 2 : 1 : 2 : 2). За счет упорядочения вакансий моноклиновый пирротин является ферримагнетиком с $T_c = 320^\circ\text{C}$. Спектр гексагонального пирротина Fe_9S_{10} с полностью неупорядоченным расположением вакансий состоит из нескольких секстетов, отвечающих статистическому распределению ионов Fe^{2+} с 0, 1, 2, 3, 4 вакансиями в ближайшем окружении [9–12]. Соотношение интенсивностей секстетов, составляющих экспериментальный спектр, в этом случае должно быть 3 : 4 : 2 : 1 : 0... соответственно. Полностью разупорядоченный гексагональный пирротин должен быть антиферромагнитным и, таким образом, не давать вклада в суммарную намагниченность образцов. Однако гексагональные пирротины в области составов $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ – Fe_9S_{10} являются переходными, то есть характеризуются постепенным возрастанием степени упорядочения вакансий и как следствие появлением суммарного магнитного момента. В природных сульфидных образованиях, как правило, встречаются так называемые пирротины промежуточного типа, которые либо состоят из взаимопрорастающих моноклиновых и гексагональных пирротинов, либо имеют отклонение от строго упорядоченного (или наоборот статистического) распределения вакансий. Они всегда обладают остаточной намагниченностью [13–17]. Компьютерная обработка экспериментальных спектров промежуточных пирротинов позволяет оценить степень разупорядочения (либо упорядочения) вакансий в реальных природных пирротинах и связать это с варьирующими магнитными характеристиками. В зависимости от степени частичного упорядочения варьируют их свойства, в частности, точки Кюри, магнитный момент. Пирротины переменного состава и структуры могут иметь различное происхождение, в том числе возникать как промежуточные фазы при окислении пирита, грейгита и моноклинового пирротина [12, 16, 18–22].

Тщательная компьютерная обработка спектров образцов IA, II и IV зон показала, что они состоят из двух типов пирротинов–моноклинового и гексагонального в различных пропорциях. В распределении двух типов пирротинов вдоль профиля скважины 856H, показанном на рис. 1ж, также довольно четко прослеживается зональность: выделяются II и IV зоны, в которых суммарное количество пирротинов составляет 50–60 и 87–95% соответственно. При этом в IV зоне, принадлежащей к типу сульфидов *T1*, количество моноклинового пирротина резко преобладает над гексагональным – примерно в 6 раз, в то время как во второй зоне (тип сульфидов *T2*) – в 1.5 раза. Можно предположить, что это количественное различие отражает путь генетических изменений, происходящих с сульфидами при вторичных процессах. Наиболее близким к первичному и отражающим природу гидротермального флюида является тонко-

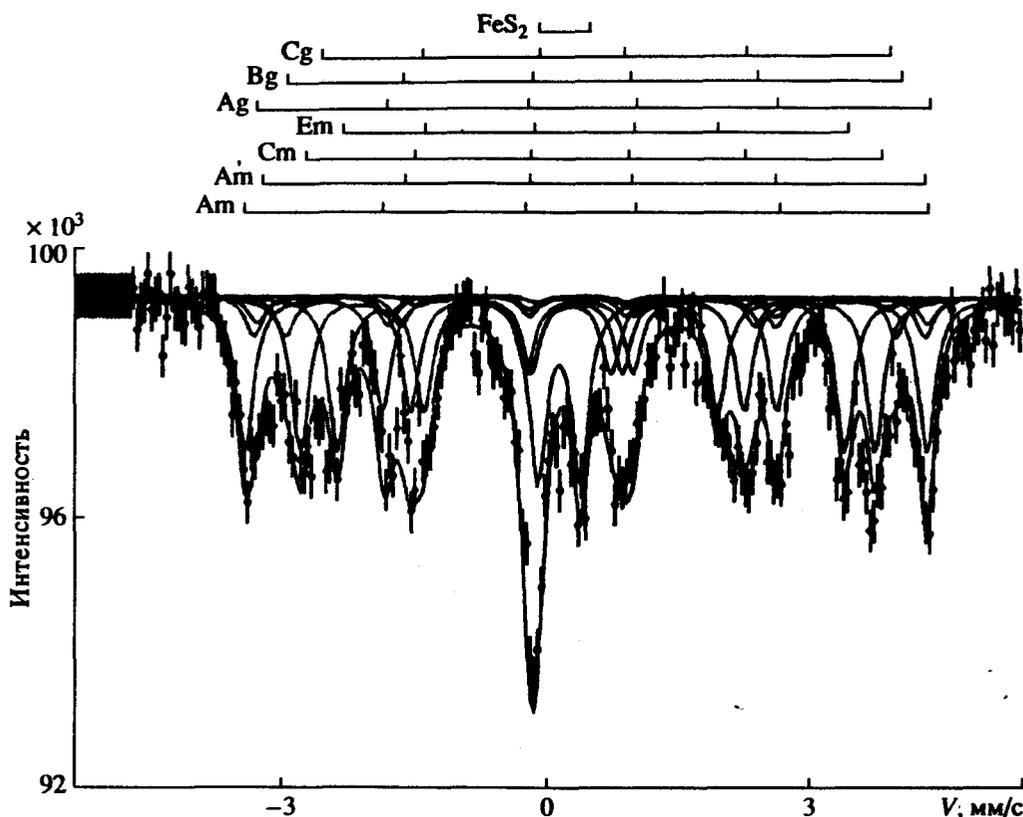


Рис. 4. Пример компьютерной обработки ЯГР-спектра обр. *H-15R-1, 13*, сверху дана схема спектров, соответствующих А, С, Е позициям моноклинного пирротина и А, В, С, D гексагонального пирротина.

дисперсный моноклинный пирротин зоны IV. Он образован быстрым охлаждением гидротермального флюида. В процессе формирования рудного тела моноклинный пирротин частично переходит в гексагональный и пирит. Эта реакция рассматривается как переход порядок-беспорядок. Зарождение пирита при этой реакции требует повышенных температур ($T = 300-320^{\circ}\text{C}$) и достаточно длительного времени. Уменьшение количества моноклинного пирротина должно сопровождаться увеличением количества гексагонального и пирита. Именно это наблюдается во II зоне, где количество вновь образованного пирита по пирротину составляет 25–28% по сравнению с 4% в основании рудного тела, а количество гексагонального пирротина – 20–23% (табл. 3, рис. 1e).

Компьютерная обработка спектров образцов из пирротинных зон позволила не только сделать количественные оценки по относительному содержанию пирротинных двух типов, но и получить качественные характеристики, связанные с распределением вакансий. При анализе спектров образцов пирротинных зон II и IV в основу была положена модель Берто. Однако оказалось, что ни для моноклинного, ни для гексагонального пирротинных в образцах скважины 856H она не выполняется. Соотношение интенсивностей линий

спектров, отвечающее ионам Fe^{2+} с различным числом вакансий в ближайшем окружении в решетках пирротинных приведено в табл. 3. Оно отличается от теоретического как для моноклинных, так и для гексагональных пирротинных. Первые являются частично разупорядоченными, что сказывается в уменьшении доли ионов Fe^{2+} с 0 или 4 вакансиями в ближайшем окружении. Вторые, наоборот, частично упорядочены, то есть характер распределения вакансий отличается от полностью статистического в основном за счет увеличения доли ионов Fe^{2+} с одной вакансией в ближайшем окружении. Наиболее явно это проявляется для образца *H-15R-1, 3* из IV зоны. Вариации степени упорядочения находятся в хорошей корреляции с отмеченными вариациями состава зерен. Пример компьютерного разложения спектров приведен на рис. 4. К этим, в принципе очень информативным данным, нужно тем не менее подходить с осторожностью, так как из-за неоднородности образцов вклад в мессбауэровские спектры могут давать зерна различного состава. В частности для упомянувшегося выше обр. *H-15R-1, 3* наблюдается по данным микрозондирования значительный разброс в содержании Fe – от 59.54 до 61.09% (табл. 1). Минимальное значение существенно ниже, чем должно быть в упорядоченном моноклинном пир-

Таблица 3. Магнитные свойства образцов из скв. 856H и 856G

Зона	Обр.	χ	J_n	J_s	J_{rs}/J_s	H_{cr}	J_{st}/J_s	Пирротин λ -типа		Пирит		T_c			T_6				
								T_{n1}	H_1	T_{n2}	H_2	1	2	3	1	2	3	4	5
IA	H-1A, CC	$\frac{1.22(2)}{1.19-1.26}$	0.08	$\frac{0.59(2)}{0.46-0.71}$	0.15	300	45	270	$\frac{6.7}{2.7}$	440 480	$\frac{6.6}{2.6}$	140	360	580		260	350		
	H-1Б, CC	$\frac{0.28(2)}{0.27-0.3}$	3.87	0.08(2)	0.31	50	257	—		440 480	$\frac{13}{0.4}$	160		580 580	110		360		580
	H-1R-2, 4-7			0.16			98	270	$\frac{1.1}{0.01}$	490	$\frac{43}{1.2}$			580					
	H-2R-1, 9-10	$\frac{18.6(2)}{14.9-22.4}$	0.89	$\frac{2.55(2)}{2.4-2.7}$	0.03	20	2.6	260	$\frac{1.1}{0.2}$	480	$\frac{1.1}{0.1}$			330 360	580 580	140		360	530
IB	H-3R-1, 17	$\frac{114(3)}{110-119}$	$\frac{14(3)}{9.0-22.0}$	$\frac{17(2)}{10-24}$	0.04	18	0.8					150		520 540	160	270	360	520	
	H-3R-2, 16	$\frac{81.4(4)}{66-107}$	$\frac{5.2(4)}{1.6-8.8}$	$\frac{18.1(2)}{11.3-24.7}$			0.9-1.5	250	1.2			160 170		560 570		260	360		590
	H-3R-3, 15	$\frac{90(3)}{88-94}$	$\frac{12(3)}{7.2-19.2}$	$\frac{23.5(3)}{19-31}$	0.11	20	1.1							530-560				540	560
	G-4R-1, 25	$\frac{99(3)}{87-115}$	$\frac{38.5(3)}{17.3-58.0}$	$\frac{22.5(3)}{18.9-25.1}$	0.22	18	0.6-1.0						200 180	320	520-530 530-550				520
II	H-4R-2, 13	$\frac{20(4)}{17.8-23.1}$	$\frac{14.2(4)}{11.4-17.0}$	$\frac{9.1(2)}{8.4-9.8}$	0.35	35	1.8	270	$\frac{1.4}{3.8}$	500	1.2	150 150	320, 340 340	580	100	230	320		
	H-5R-1, 12	$\frac{5.6(2)}{5.4-5.9}$	$\frac{45.5(2)}{43-48}$	$\frac{3.1(2)}{2.6-3.6}$		41	3.1(2)	250	$\frac{1.7}{1.2}$	500	$\frac{4.0}{1.3}$	100	320 360	550			320	540	570
	H-6R-1, 24-25	$\frac{6.3(3)}{5.6-7.0}$	14.0	$\frac{3.1(3)}{2.7-3.4}$	0.4	47	4.4(2)	270	$\frac{1.9}{1.7}$	520	$\frac{3.4}{0.7}$	100-160	320 360	570		230	330	540	

Таблица 3. (Окончание)

Зона	Обр.	χ	J_n	J_s	J_{rs}/J_s	H_{cr}	J_{sr}/J_s	Пирротин λ -типа		Пирит		T_c			T_6					
								T_{n1}	H_1	T_{n2}	H_2	1	2	3	1	2	3	4	5	
III	G-6R-3, 22	$\frac{0.07(3)}{0.04-0.12}$	$\frac{0.006(3)}{0.003-0.009}$	0.05			110			520	$\frac{15.7}{0.5}$		320							
	H-8R-1, 9	$\frac{0.44(3)}{0.36-0.55}$	$\frac{0.025(3)}{0.01-0.04}$	0.07			43			520	$\frac{4.9}{1.6}$	80, 200 200		580						
	H-9R-1, 8	$\frac{0.15(3)}{0.12-0.18}$	$\frac{0.08(3)}{0.01-0.23}$	0.03			150 250			480	$\frac{36}{0.44}$	150	320		560					
	H-11R-1, 6	$\frac{0.2(3)}{0.1-0.3}$	$\frac{0.01(3)}{0.004-0.02}$	0.06			580			460	$\frac{7.8}{0.5}$	130	320		420					
IV	H-14R-1, 4-6	$\frac{30.2(3)}{24-37.4}$	$\frac{6.5(2)}{5.1-7.9}$	$\frac{11.7(2)}{11.3-12.2}$	0.31	50	1.3	250	$\frac{1.03}{1.0}$	550	$\frac{3.2}{2.4}$	160	360 360	580	100			320		
	H-15R-1, 3	$\frac{32(4)}{25-42}$	$\frac{9.8(4)}{7.9-10.8}$	$\frac{13.4(3)}{11.2-15.1}$	0.51	40	1.1	260		520	$\frac{2.6}{1.9}$	160, 200	360 370	590	100			340		
	H-16R-1, 2	$\frac{17.5(3)}{15.6-19.4}$	$\frac{3.9(3)}{3.5-4.6}$	$\frac{9.3(2)}{8.5-10.1}$	0.45	50	1.5	250	$\frac{1.2}{1.5}$	500	$\frac{1.4}{0.5}$		340		100			340		

Примечание. χ – удельная магнитная восприимчивость, миллиед. СГ; J_n – удельная естественная остаточная намагниченность, 10^{-3} Ам²/кг; J_s – удельная намагниченность насыщения, Ам²/кг (для всех 3-х характеристик в числителе – среднее значение, в знаменателе – пределы изменения данной характеристики, в скобках – число измерений разных кусочков одного образца); H_{cr} – остаточная коэрцитивная сила, мТ; J_{sr}/J_s – отношение намагниченности насыщения после нагрева образца до 600°C к исходной величине; T_{n1} – температура максимума λ -пика на кривой $J_s(T)$; T_{n2} – температура максимума “пиритового” пика на кривой $J_s(T)$; $h_{1,2}$ – величины пиков на кривой $J_s(T)$: в числителе отношение значения J_s в максимуме к значению J_s в начале подъема, в знаменателе разность этих значений в Ам²/кг; T_c – температуры Кюри, определенные из измерений $J_s(T)$; T_6 – блокирующие температуры, определенные из измерений $J_{rs}(T)$ и $J_n(T)$, верхняя строка – первый нагрев, нижняя строка – второй нагрев.

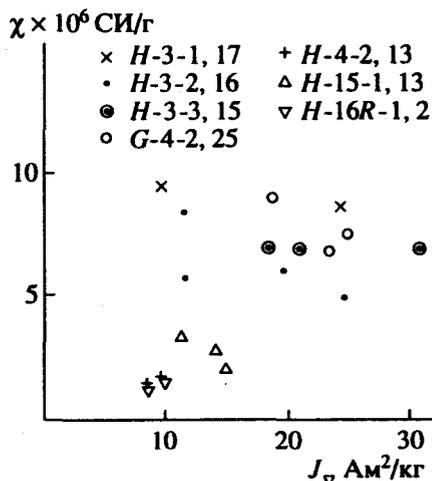


Рис. 5. Сопоставление величин χ и J_s дублей различных образцов скв. 856H.

ротине Fe_7S_8 , максимальное меньше, чем в Fe_9S_{10} . Часть измеренных зерен имеет отношение Fe/S 1.51–1.55, что ближе к составу Fe_7S_8 . Мессбауэровский спектр, таким образом, дает интегральную характеристику упорядочения для каждого типа пирротинов.

Разложение спектров образцов из “магнетитовой” зоны IB показывает, что магнетит является нестехиометрическим: отношение количества ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрах к ионам Fe^{3+} в тетраэдрах меньше 2 (табл. 2), что не противоречит отмеченному выше дефициту Fe. Линии, отвечающие В-подрешетке, уширены и допускают разложение на сумму двух–трех, неравной интенсивности. Причиной отклонения от стехиометрии могут служить примеси, наличие вакансий за счет частичного окисления или кристаллизационная H_2O в решетке, присутствие которой весьма вероятно при образовании вторичного магнетита в водных условиях. При синтезе тонкодисперсного магнетита $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ соосаждением из растворов солей, как правило, наблюдались спектры с преобладанием ионов Fe^{3+} [23]. Поскольку примесей металлических ионов в магнетите микронзондированием не установлено, возможным остается также вариант образования смешанной тиошпинели $Fe_3O_4 \cdot yS_y$, так как магнетит кристаллизуется как вторичный продукт при окислении пирита.

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ

Дифрактограммы были измерены для одного образца из пиритовой зоны III – (G-6R-3, 22) и трех образцов из “магнетитовой” зоны IB (G-4R-1, 25; H-3R-1, 17; H-3R-3, 15). Пирит представлен на всех дифрактограммах полной системой линий и составляет от 100 до 69%. Второй значимой фазой является магнетит. Величины параметра решетки:

ки: $a = 5.417\text{--}5.421$ для пирита и $8.393\text{--}8.395$ для магнетита, что практически совпадает со значениями “а” для стехиометрических составов и таким образом не коррелирует с данными микронзонда и мессбауэровской спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕТРОМАГНИТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, КОНЦЕНТРАЦИЯ И СОСТАВ МАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Магнитные свойства изученных пород определяются такими минералами как магнетит, пирротин и пирит, распределение которых в образцах очень неоднородно.

Простейшая и наиболее быстрая, но грубо-приближительная, оценка суммарной концентрации магнитных минералов без учета их состава производится по величине магнитной восприимчивости χ . Она варьирует чрезвычайно широко: от <2 мкед. СИ (зона III, массивный пирит T5) до 0.1 ед. СИ (“магнетитовая” зона IB). Причем большая неоднородность распределения магнитных минералов, а следовательно и величин χ видна на уровне маленьких кусочков одного образца (табл. 3, рис. 5). Поскольку на величине остаточной намагниченности, помимо концентрации и состава магнитных минералов, существенно сказываются их структурные особенности и магнитное состояние, то разброс, например, значений J_n и J_r еще больше, чем χ (табл. 3). Вертикальное распределение величин намагниченности насыщения приведено на рис. 1з, в целом оно повторяет подобное распределение для χ , приведенное в [1]. Средние величины J_s демонстрируют низкие значения в верхней части зоны IA и в зоне III, где по минералогии и мессбауэровским данным основными сульфидными минералами являются пирит и марказит (рис. 1в, 1е). Значительные увеличения J_s , J_n и χ отмечаются в зонах IB и IV. Изменения образцов после лабораторных нагревов, характеризующие стабильность содержащихся в них минералов, отражаются в параметре J_n/J_s , вертикальное распределение которого приведено на рис. 1и. Максимального значения этот параметр достигает в “пиритовой” зоне III. Как можно видеть, изменения J_s и J_n/J_s вдоль профиля рудного тела находятся в противофазе и достаточно хорошо укладываются в отмеченную зональность.

Наиболее явно фазовый состав железосодержащих магнитных минералов выявляется на термомангнитных кривых $J_s(T)$. Они были получены для 19 образцов скважины 856H и 856G из различных зон. Как видно из рис. 6, кривые $J_s(T)$ для большей части образцов сложной формы с одним или более пиками, что отражает их многофазность и фазовые переходы в процессе лабораторного нагрева. Пики на кривых $J_s(T)$ в интервале $200\text{--}270^\circ\text{C}$ характерны для гексагональных пирро-

МАГНИТОМИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУД

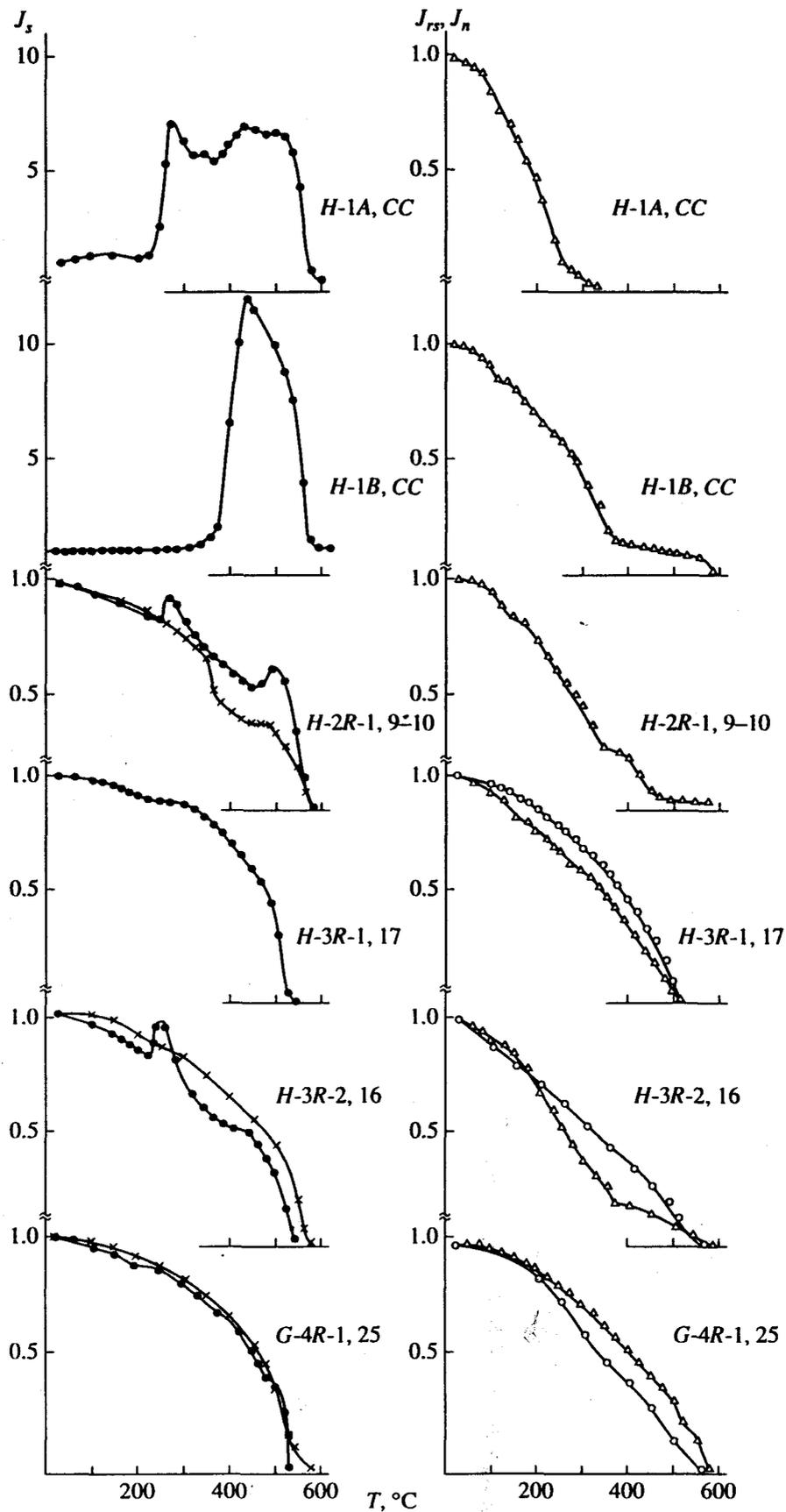


Рис. 6. Результаты термомагнитного анализа образцов скв. 856H и 856G: 1 - $J_s(T)$, первый нагрев, 2 - $J_s(T)$, второй нагрев; 3 - $J_{rs}(T)$; 4 - $J_n(T)$.

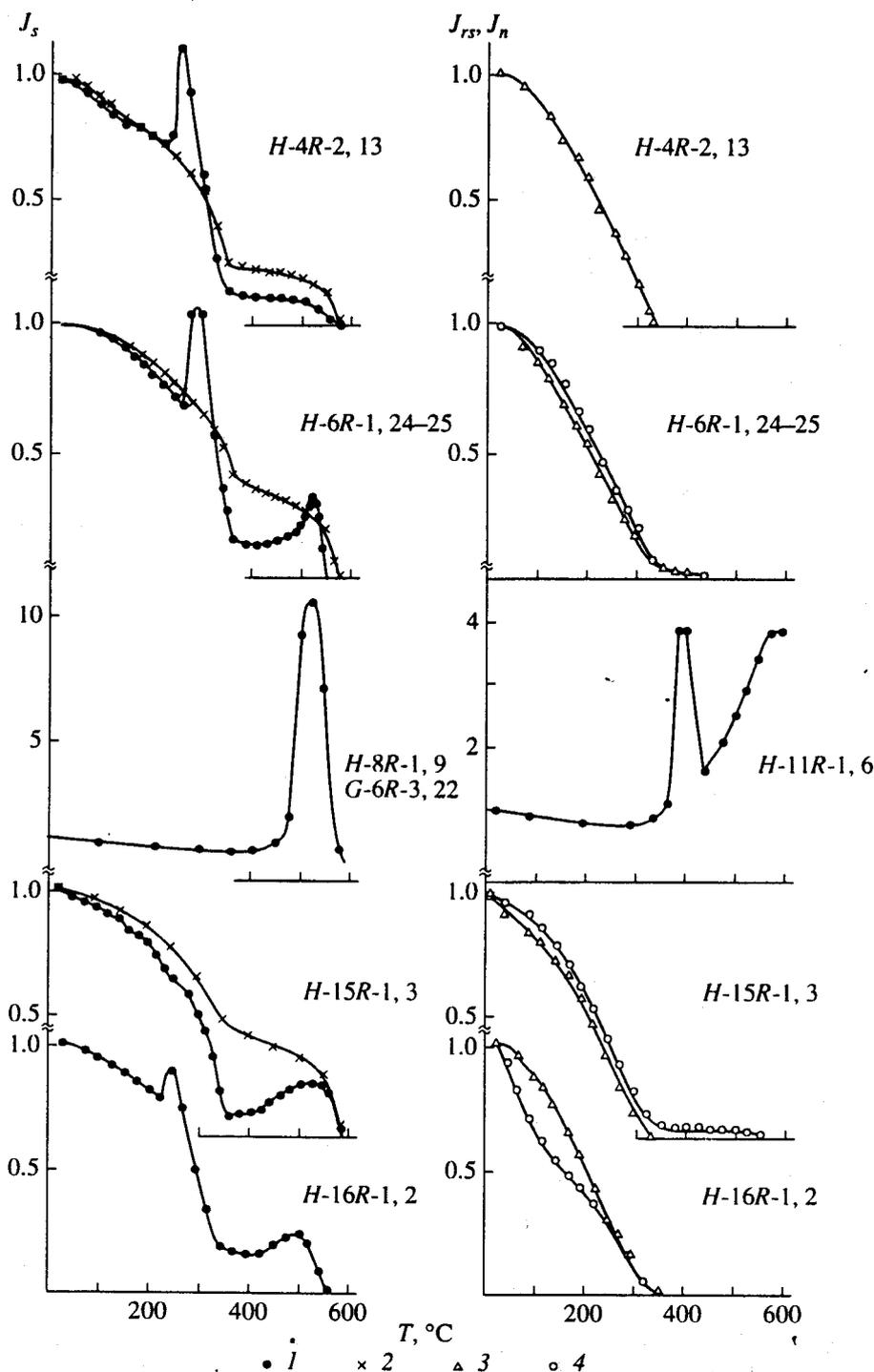


Рис. 6. Окончание.

тинов λ -типа [3, 11–16], пики в интервале 450–550°C отражают процесс окисления пирита и превращения его в магнетит [17, 20, 22, 24]. Интенсивность пиков и конкретный температурный интервал превращения зависят как от концентрации соответствующих минералов, так и от степени их первоначальной измененности. Известно, что при неполностью осуществленных превращениях в

пирротинах λ -типа и в пиритах на кривых $J_s(T)$ остаются либо сглаженные пики, либо площадки [15, 20, 22]. В случае фазовых превращений, происходящих в образцах во время лабораторного нагрева, полная информация о составе ферро- и парамагнитных минералов может быть получена только при совместном рассмотрении термомангнитных кривых $J_s(T)$ и $J_{rs}(T)$, которые могут суще-

ственно различаться. По этим данным были определены температуры Кюри (T_c) и блокирующие температуры (T_b) образцов (рис. 6, табл. 3). Они образуют три группы: 1) 100–260; 2) 320–360; 3) 520–580°C. С учетом данных мессбауэровской спектроскопии наблюдаемые интервалы T_c и T_b указывают на существование нескольких типов пирротинов с различной степенью упорядочения вакансий и магнетитов как чистых, так и с отклонениями от стехиометрии. Неоднородность образцов сказывается в разнообразии форм кривых $J_s(T)$ и $J_{st}(T)$ одного и того же образца, что затрудняет прямое сопоставление магнитных характеристик с данными других методов. По совокупности данных о T_c и намагниченности насыщения была оценена концентрация магнитных минералов в образцах, исходя из табличных значений J_s для стехиометрических соединений Fe_7S_8 и Fe_3O_4 . Однако для пирротинов промежуточного состава и нестехиометрического магнетита эти величины неизвестны точно, в связи с чем оценка концентрации только по магнитным данным может рассматриваться как приблизительная.

Несмотря на отмеченные неоднородности состава достаточно отчетливо прослеживаются закономерности магнитных свойств по вертикальному разрезу сульфидного тела. Рассмотрим конкретные магнитные характеристики по соответствующим зонам.

ЗОНА IA. Из этой зоны изучены 4 образца (*H-1R-2, 4-7; H-IA, CC; H-IB, CC, H-2R-1, 9-10*, табл. 3). Кривые $J_s(T)$ этих образцов (рис. 6) демонстрируют сложные фазовые превращения, происходящие при лабораторных нагревах, которые проявляются либо одним несимметричным интенсивным пиком в температурном интервале 450–550°C (*H-IB, CC*), либо суммой слабо разрешенных пиков в широком температурном интервале (*H-IA, CC*). В первом случае пик отвечает превращению только пирита, во втором – нескольких сульфидов: пирита, халькопирита, сфалерита, кубанита, пирротина. Результатом этих превращений является образование магнетита с $T_c = 580^\circ\text{C}$, за счет чего намагниченность образцов после охлаждения от 700°C резко возрастает, J_{st}/J_s имеет значения от 45 до 360 (табл. 3). Это возрастание наиболее значительно в образцах с низкими величинами J_s , где вторичный пирит практически не затронут окислением. Концентрация магнетита, образованного при высоких температурах лабораторного нагрева может быть оценена по интенсивности пиков на кривых $J_s(T)$, она составляет всего 0,2–1,3 мас. % (табл. 3) суммарная концентрация магнетита, образовавшегося в процессе нагрев–охлаждение, определенная по величине J_{st} существенно выше: 6–17%.

Наиболее сложным по магнитным характеристикам оказался образец *H-IA, CC* (рис. 6). При-

сутствие гексагонального пирротина λ -типа в нем четко определяется по наличию пика при $T \sim 250^\circ\text{C}$, в то же время на кривой $J_{st}(T)$ отмечаются две блокирующие температуры – $T_b = 260$ и 350°C . Первая обозначает, что гексагональный пирротин не является антиферромагнитным, то есть он частично упорядоченный, вторая показывает, что моноклинный пирротин обладает более высокой $T_b(T_c)$, чем характерно для полностью упорядоченного пирротина состава Fe_7S_8 . Сопоставление с данными мессбауэровской спектроскопии этого образца показывает, что в гексагональном пирротине с $T_b \sim 260^\circ\text{C}$ значительно уменьшено число ионов Fe^{2+} с 0 и с 1 вакансией в ближайшем окружении, то есть распределение вакансий отлично от статистического. В моноклинном с $T_b \sim 350^\circ\text{C}$ распределение вакансий, напротив, частично разупорядочено, что, очевидно, и приводит к увеличению $T_b(T_c)$. Пирротины с $T_{b_1} = 110–260$ и $T_{b_2} = 350–360^\circ\text{C}$ наблюдались и в других образцах этой зоны (табл. 3). Такие величины T_b наблюдались неоднократно при изучении магнитных свойств сульфидных образцов различного происхождения [12, 15, 17, 19–22, 25]. Как правило они характерны для промежуточных пирротинных фаз, возникающих в процессе окисления моноклинных пирротинов и пирита. Таким образом, образцы в зоне IA состоят из разнообразных сульфидов железа. По классификации типов сульфидов в скв. 856H (рис. 1) эта зона представлена сульфидными песками, в значительной мере выветрелыми и разрушенными при бурении. Магнетит в исходном образце отмечен только на границе зон IA и IB (обр. *H-2R-1, 9–10*), что отражается в значительном изменении магнитных свойств – возрастании величины J_s и уменьшении J_{st}/J_s . Таким образом магнитные характеристики четко фиксируют появление нового типа сульфидных отложений (T_2).

ЗОНА IB. Из этой зоны изучено 4 образца (табл. 3). Магнитные свойства их определяются главным образом магнетитом с $T_c = 520–560^\circ\text{C}$ (рис. 6), концентрация которого составляет 25–35 мас. %. Заниженная T_c , так же как величины параметра решетки, исключают частичное окисление, как возможную причину дефицита Fe (в среднем в этой зоне концентрация Fe в магнетите – 72,0, в отдельных зернах – 71,2%, табл. 1). На кривой $J_s(T)$ повторного нагрева T_c этой фазы увеличивается, но не достигает T_c “чистого” магнетита – 580°C. Наблюдаемое занижение T_c магнетита невозможно объяснить наличием примесей, поскольку по данным микронзондирования в пределах точности метода их не отмечается. Остаются две возможные причины занижения T_c магнетита: кристаллогидратная H_2O и вхождение S в решетку магнетита, что независимым образом под-

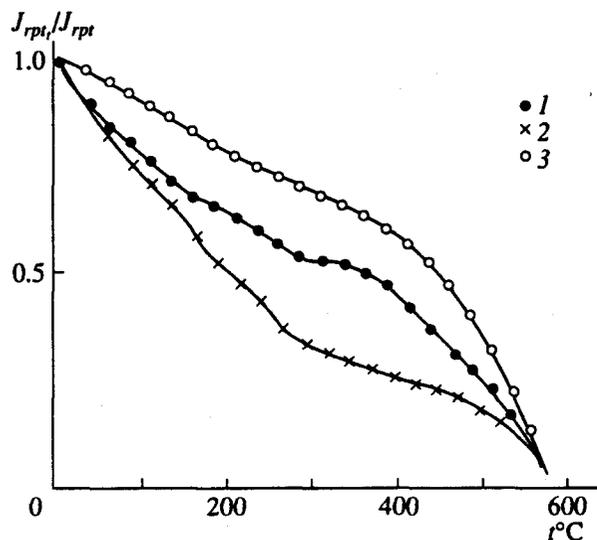


Рис. 7. Примеры применения теста Большакова-Щербаковой: 1 – обр. *H-3R-1*, 17; 2 – обр. *H-3R-3*, 15. Парциальная термоостаточная намагниченность создана при 300°C, 3 – обр. *G-4R-1*, 25, парциальная термоостаточная намагниченность создана при 200°C.

тверждает существенную роль морской воды как окислителя в процессе изменения первичных сульфидов в этой зоне. Аномально низкие T_c и T_6 наблюдались ранее для магнетита, возникающего в процессе окисления моноклинного пирротина или пирита при “сухом” окислении в процессе лабораторных нагревов до 450°C [17, 19, 20, 26]. В [26] низкие T_6 предположительно связывались с одновременным образованием гематита при этой температуре. Однако никаких прямых доказательств о влиянии частичного перехода магнетита в гематит на понижение T_c ни в [26], ни в данной работе привести невозможно. В то же время уширение линий *B*-подрешетки магнетита в мессбауэровских спектрах указывает на значительное нарушение электронного обмена $Fe^{2+}-Fe^{3+}$, что является свидетельством дефектов в окта-позициях магнетита, образованного по пириту.

Величина J_s при лабораторных нагревах образцов этой подзоны (в отличие от зоны IA) как правило не возрастает ($J_{st}/J_s \sim 0.6-1.0$). Возрастание J_s наблюдалось только в одном из дублей обр. *H-3R-2*, 16, где по кривым $J_s(T)$ был обнаружен пирротин (рис. 6). Уменьшение J_{st}/J_s отражает процесс частичного окисления магнетита при нагреве и является следствием его дефектности.

Доменное состояние зерен магнетита в обр. *H-3R-1*, 17; *H-3R-3*, 15 и *G-4R-1*, 25 определялось с применением теста Большакова-Щербаковой [27]. Во всех случаях парциальная термоостаточная намагниченность создавалась “сверху”, т.е. образец охлаждался от 600°C до выбранной температуры в магнитном поле, близком к нулю, даль-

нейшее охлаждение проходило в магнитном поле, близком по величине земному. Из рис. 7 видно, что при последующем терморазмагничивании парциальные термоостаточные намагниченности трех образцов не размагничиваются при температуре их образования полностью, значительная доля сохраняется до точки Кюри магнетита. Это говорит о том, что большинство зерен магнетита многодоменные, хотя заметна и доля однодоменных зерен. Этому не противоречат характеристики магнитной жесткости ($H_{cr} = 18-20$ мТ) и величины отношений $J_{rs}/J_s = 0.04-0.22$ (табл. 3). Медианные поля разрушения остаточных намагниченностей J_{rs} и J_{ri} переменным магнитным полем также низкие: $H_{ms} = 6-12$ мТ (среднее 8.6 мТ) и $H_{mi} = 5-11$ мТ (среднее 7.8 мТ). Причем, у всех изученных образцов зоны IB $H_{ms} > H_{mi}$, что, согласно тесту Лаури-Фуллера [28], говорит о преобладании многодоменных зерен магнетита. Все характеристики магнитной жесткости образцов из “магнетитовой” зоны заметно ниже, чем у образцов из “пирротинных” зон (табл. 3).

Магнетит в зоне IB, как следует из минералогических и электронно-микроскопических данных, образован как вторичный минерал по пириту и представлен достаточно крупными однородными зернами. Количество пирита в этой зоне достигает 30-40%, однако на кривых $J_s(T)$ нет характерного для пирита пика при 400-500°C. Возможно он незаметен на фоне большой намагниченности магнетита ($J_s \sim 20$ Ам²/кг). Слабый пиритовый пик проявляется на кривых $J_s(T)$ при более медленном нагреве, что тем не менее не приводит к возрастанию J_{st} . Следовательно, пирит, присутствующий в зоне IB, отличается от пирита зоны IA большей стабильностью. Скорее всего это связано с уже прошедшим процессом окисления, в результате которого образовались сульфиды *T2* и *T4* и магнетит. Таким образом, магнитные характеристики фиксируют различие в типах сульфидов и подтверждают правильность их разделения в [1, 2]. Магнетит зоны IB образован как вторичный по пириту и демонстрирует характерные особенности: небольшой дефицит Fe, уширение линий гамма-резонансных спектров за счет дефектности в *B*-подрешетке, заниженные T_c и T_6 , относительную устойчивость к нагревам.

Пирротины, как моноклинный – $T_6 = 360^\circ\text{C}$, так и гексагональный – $T_c(T_6) = 150-270^\circ\text{C}$, аналогичные пирротинам зоны IA, присутствуют в этой зоне в подчиненном количестве.

ЗОНА II. Из этой зоны изучены 3 образца (*H-4R-2*, 13; *H-5R-1*, 12; *H-6R-1*, 24-25). Основными магнитными минералами в них являются пирротины. На кривых $J_s(T)$ этих образцов ярко проявляются пики при $T = 250-270^\circ\text{C}$, характерные для гексагональных пирротинных λ -типа (рис. 6). T_6 , определенные по кривым $J_{rs}(T)$ и $J_{ri}(T) \sim 230^\circ\text{C}$,

то есть ниже, чем в образцах верхних зон. Сопоставление разложенных мессбауэровских спектров гексагонального пирротина обр. *H-1A*, *CC* и *H-6R-1*, 24–25 показывают, что в первом случае отклонение распределения вакансий от чисто статистического больше, чем во втором. Таким образом, возможно, увеличение степени упорядочения вакансий в гексагональных пирротинах приводит к повышению T_6 .

Моноклинный пирротин в образцах зоны II имеет $T_c(T_6) \sim 320\text{--}340^\circ\text{C}$ (табл. 3), что несколько ниже, чем в образцах зоны I и ближе к T_c полностью упорядоченного моноклинного пирротина. Точное сопоставление данных мессбауэровской спектроскопии и измеренных величин $T_c(T_6)$ невозможно из-за значительной неоднородности образцов. Однако в спектрах моноклинного пирротина в этой зоне разупорядочение вакансий меньше, чем в обр. *H-1A*, *CC*. Концентрация моноклинного пирротина, оцененная по величинам J_s , составляет ~60% для обр. *H-4R-2*, 13 и ~22% для двух других образцов этой зоны, что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии, если сделать поправку на парамагнитные сульфиды, практически не дающие вклада в J_s этих образцов. Магнитная жесткость пирротинов относительно высокая: $H_{cr} = 35\text{--}50 \text{ мТ}$, $J_{rs}/J_s = 0.31\text{--}0.51$ (табл. 3).

Вторым минералом, влияющим на магнитные характеристики образцов этой зоны, является пирит. Однако процесс его изменения при лабораторном нагреве существенно отличается от аналогичного процесса в образцах из зоны IA и не одинаков для всех образцов зоны. Пики на кривых $J_s(T)$ в области температур $500\text{--}520^\circ\text{C}$, характеризующие превращение пирита, либо менее интенсивные, чем в образцах зоны IA, либо вырождены в площадку, что характерно для частично окисленных пиритов. Магнитными минералами, образующимися при нагреве, являются не только магнетит, как в сульфидах *T2*, но и моноклинный пирротин с $T_c \sim 340\text{--}360^\circ\text{C}$ (рис. 6). Доля образующегося моноклинного пирротина значительно больше, чем магнетита, в связи с чем возрастание J_s после нагрева не столь значительно, как в образцах зоны IA (табл. 3). Различие в форме пиритового пика и величинах J_s в образцах *H-4R-2*, 13, с одной стороны, и *H-5R-1*, 12 и *H-6R-1*, 24–25, с другой, наглядно демонстрирует их принадлежность к разным типам сульфидов: *T6* и *T4* соответственно (рис. 1).

ЗОНА III. Из этой зоны изучены 4 образца (*G-6R-3*, 22; *H-8R-1*, 9; *H-9R-1*, 8; *H-11R-1*, 6). Основным минералом в них по минераграфическим данным [1, 2] является массивный пирит (*T5*), состав которого близок стехиометрическому ($\text{Fe/S} = 0.864$). В соответствии с этим величины J_s не превышают $0.07 \text{ А м}^2/\text{кг}$. Однако, как было пока-

зано выше обработкой гамма-резонансных спектров, в образцах этой зоны содержится не только пирит, но также марказит и арсенопирит. Количество последних минералов в образце *H-8R-1*, 9 максимальное в пределах рудного тела. Кроме того в этом же образце выявлена Ni-разность арсенопирита – герсдорфит (NiFe)AsS (табл. 2). Оказалось, что по характеру температурных фазовых переходов образцы III зоны не одинаковы. На кривых $J_s(T)$ образцов *H-8R-1*, 9; *H-9R-1*, 8 и *G-6R-3*, 22 наблюдается симметричный максимум при $T = 520^\circ\text{C}$, величина пика 5–36 (табл. 3, рис. 6), отношение J_{rs}/J_s от 43 до 150.

В отличие от трех перечисленных образцов *H-11R-1*, 6 и один из дублей *H-9R-1*, 8 имеют на кривой $J_s(T)$ более узкий пик при $T = 460^\circ\text{C}$ и рост намагниченности выше 500°C (рис. 6). Возрастающие намагниченности после нагрева существенно больше: отношение J_{rs}/J_s равно 580 и 250 соответственно. После нагрева до 700°C в первых трех образцах из верхней части зоны образуется магнетит с $T_c = 580^\circ\text{C}$, в двух других образцах – фаза с более низкими $T_c = 420\text{--}500^\circ\text{C}$. По данным химического анализа на глубине 50–55 и особенно 60–75 м отмечается резкое обогащение Co [2]. Это дает возможность предположить изоморфные замещения Co в пирите в качестве причины такого существенного различия в типах пирита в зоне III. Однако это предположение нуждается в непосредственной проверке с помощью микрозондовых измерений, которые для этих образцов, к сожалению, отсутствуют. В целом новообразование сильномагнитной фазы после нагрева в образцах этой зоны колеблется от 3 до 5.5%, что меньше, чем в пиритах других зон. Пирит (марказит) в зоне III по минераграфическим данным преимущественно массивный, однородный, не затронутый прорастаниями (*T5*, рис. 1). Возможно за счет этого магнетит (или смешанный феррит) при нагреве образуется не повсеместно, как в тонкодисперсных образцах зоны IA, а только в тонком поверхностном слое. По слабым перегибам на кривых $J_s(T)$ в области температур 160 и $280\text{--}320^\circ\text{C}$ можно судить также о незначительном содержании пирротинов: гексагонального промежуточного состава и моноклинного (табл. 3).

ЗОНА IV. Из этой зоны изучены 3 образца (*H-14R-1*, 4–6; *H-15R-1*, 3; *H-16R-1*, 2). По термомагнитным данным в них содержится преимущественно ферримагнитный моноклинный пирротин – от 50 до 85%, остальное – гексагональный пирротин и пирит, что хорошо согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии (табл. 2, 3). Моноклинный пирротин имеет $T_c(T_6) = 320\text{--}360^\circ\text{C}$ для различных образцов; эти значения, так же как и величины J_s , не меняются после нагрева до 600°C , то есть моноклинный пирротин устойчив к нагревам. Для образцов *H-15R-1*, 3 и *H-16R-1*, 2 наблюдаются одинаковые блокирующие темпе-

ратуры моноклинных пирротинов – $T_6 = 340^\circ\text{C}$. Компьютерная обработка мессбауэровских спектров этих образцов, как можно видеть из табл. 2, дает близкие соотношения интенсивностей линий, соответствующих различным типам распределения вакансий в моноклинных пирротинах. Это распределение отличается от полностью упорядоченного уменьшением доли ионов Fe^{2+} без вакансий в ближайшем окружении. Гексагональный пирротин в этих двух образцах различается степенью измененности “*in situ*”: на кривой $J_s(T)$ обр. *H-16R-1*, 2 наблюдается явный λ -пик при $T = 250^\circ\text{C}$, на соответствующей кривой обр. *H-15R-1*, 3 пик вырожден в площадку (рис. 6). В соответствии с различием в магнитном состоянии гексагональных пирротинов их мессбауэровские спектры также различны: для образца *H-15R-1*, 3 значительно увеличена степень упорядочения (табл. 2), что отражается в большей средней величине J_s (табл. 3).

Как было показано минералогическими исследованиями пирротины IV зоны являются первичными (тип T_1), вторичный пирит содержится в подчиненном количестве и представляет собой большей частью тонкие прожилки. В соответствии с этим “пиритовые” пики на кривых $J_s(T)$ уширенные, небольшой интенсивности (1.4–3.2), после нагрева возникает незначительное количество магнетита ($T_c = 580\text{--}590^\circ\text{C}$). Возрастание J_s после нагрева – в 1.1–1.5 раза (табл. 3) и тем больше, чем более явно выражен λ -пик на кривых $J_s(T)$ для дублей, следовательно основные изменения образцов этой зоны при нагреве связаны с переходом пирротина λ -типа в ферримагнитное состояние.

По кривым $J_s(T)$ и $J_n(T)$ магнетит в исходном состоянии в образцах IV зоны не обнаружен, он зафиксирован в нескольких случаях на кривых $J_n(T)$ образцов *H-15R-1*, 3 и *H-14R-1*, 4–6. Вклад намагниченности магнетита в суммарную величину J_n менее 10% (рис. 6).

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ЕСТЕСТВЕННОЙ ОСТАТОЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ

Анализ свойств J_n помогает судить о ее происхождении, а значит и об условиях образования и преобразования магнитных минералов (кристаллизация из раствора, возникновение вторичных продуктов, температурный режим). Так как образцы не ориентированы *in situ*, то по данным размагничивания переменным магнитным полем и температурой можно судить не о направлении компонент J_n , а лишь о компонентном составе, вкладе в J_n разных магнитных минералов, возможном их взаимодействии.

Средние величины J_n меняются вдоль скважины немонотонно (табл. 3). Минимальные значе-

ния, естественно, наблюдаются в “пиритовой” зоне III. В нижней части колонки средние величины J_n колеблются от 3.9 до $9.8 \times 10^{-3} \text{ Ам}^2/\text{кг}$, в верхней “пирротиновой!” зоне II и в “магнетитовой” зоне IB величины J_n существенно выше. Резко выделяется величина J_n обр. *H-5R-1*, 12, причина чего пока не ясна. Увеличение J_n во II зоне вероятнее всего связано с возрастанием доли вторичного магнетита, поскольку отмеченное ранее уменьшение количества моноклинного пирротина должно было бы иметь обратный эффект на величину J_n .

При ступенчатом размагничивании переменным полем и температурой образцов из “пирротиновых” зон наблюдается многокомпонентность вектора I_n . Наиболее сложные диаграммы терморазмагничивания содержат до 4–6 различным образом перекрывающихся компонент, что указывает на многофазность пирротинсодержащих образцов, одновременность образования этих фаз и их магнитное взаимодействие. Для всех образцов отмечается компонента, разрушающаяся в интервале 20–100 (150°C), которая может быть предположительно связана как с вязкой намагниченностью, так и отвечать промежуточному гексагональному пирротину с низкими T_6 (100– 150°C). Следующие компоненты разрушаются в интервалах 150–325, 325–350(360), 350–400 $^\circ\text{C}$, и отвечают первичному моноклинному и промежуточным ферримагнитным пирротинам. Величина и направление вектора I_n резко скачками меняются после 400°C вплоть до 500–550 $^\circ\text{C}$, что связано с новообразованием магнетита из пирита в этом температурном интервале. Появление магнетита из пирита при $T > 400^\circ\text{C}$ и его взаимодействие с ферримагнитным пирротинном приводит к самообращению J_n . Аналогичные эффекты при терморазмагничивании пирротинсодержащих образцов наблюдались в [17, 19, 25]. При непрерывном терморазмагничивании пирротинсодержащих образцов изменения направления J_n не наблюдается. Более четко эффект взаимодействия пирротина и образованного в процессе лабораторного нагрева магнетита наблюдался при следующем эксперименте. Образец *H-4R-2*, 13 нагревался в магнитном поле 90 мкТ при 400°C в течение одного часа. Кристаллизационная намагниченность магнетита, возникающего при нагреве за счет окисления пирита, имела направление, параллельное направлению приложенного поля при температуре образования. После охлаждения до комнатной температуры в отсутствие поля образец приобрел намагниченность, обратную по направлению намагниченности магнетита, то есть пирротин при охлаждении от своей точки Кюри намагничивался в поле магнетита, что возможно только при их магнитном взаимодействии.

Разрушение J_n пирротиновых образцов переменным полем также указывает на существова-

ние резко различных по жесткости и направлению компонент. Магнитомягкая компонента, разрушающаяся при $5-7\text{ мТ}$, составляет 60–80% в нижней части рудного тела и существенно уменьшается во II зоне. Это коррелирует с уменьшением количества моноклинного пирротина, что дает возможность связать магнитомягкую компоненту J_n с первичным моноклинным пирротинном. Вторая компонента, доля которой возрастает во II зоне, сохраняется до $H = 60\text{ мТ}$ и очевидно может быть приписана гексагональным промежуточным пирротинам. Поскольку геомагнитное поле за время формирования рудного тела не менялось, то разнонаправленность компонент I_n показывает, что гексагональные пирротины образовывались в поле, созданном первичным моноклинным, что может быть только ниже его точки Кюри, то есть при остывании.

В “магнетитовой” зоне ИБ картина поведения I_n иная: образцы содержат единственную магнитомягкую компоненту. Медианное поле разрушения $J_n - H_{mn} = 5-7\text{ мТ}$ (среднее 6 мТ); в переменном поле 20 мТ остается <5% исходной J_n . При ступенчатом терморазмагничивании образцов $H-3R-1$, 17 и $H-3R-3$, 15 также наблюдается одна компонента I_n , исчезающая при соответствующей T_6 ($T_6 \sim 520-560^\circ\text{C}$). Для образцов этой зоны, содержащих кроме вторичного магнетита небольшое количество пирротиннов и пирит, взаимодействия этих фаз не наблюдается. Это свидетельствует как о преобладании магнетита, так и о том, что основная его масса кристаллизовалась по вторичному пириту достаточно “далеко” от зерен первичного пирротина.

Для оценки температуры образования вторичного магнетита его величина J_n сравнивалась с величинами безгистерезисной остаточной намагниченности J_n и термоостаточной намагниченности J_n . Как было показано в [24, 29], если магнетит образовался при $T < T_c$, то его J_n , названная кристаллизационной – J_{rk} , обладает рядом свойств: она подобна по величине и магнитной жесткости J_n ($J_{rk}/J_n = 1.0-1.4$), но существенно отличается от J_n ($J_n/J_{rk} \sim 3$). В данном случае у образцов из “магнетитовой” зоны $J_n/J_n = 0.8-1.7$ (в среднем – 1.3), а $J_n/J_n = 2.1-7.3$ (в среднем 5.0). Медианные поля разрушения J_n и J_n переменным магнитным полем для образцов магнетитовой зоны близки: $H_{mn} = 5-7\text{ мТ}$ (среднее 6 мТ), $H_{mi} = 5-11\text{ мТ}$ (среднее 7.8 мТ). Следовательно, вторичный магнетит образовавшийся по пириту, приобрел кристаллизационную остаточную намагниченность J_{rk} (то есть кристаллизовался при температуре ниже его точки Кюри), к которой в процессе остывания до температуры воды на дне океана добавляется парциальная термоостаточная намагниченность. Высокие значения J_n вероятнее всего связаны с новообразованием магнетита по пириту в

процессе лабораторного нагрева до 600°C и последующего охлаждения.

Анализ поведения I_n требует более подробного описания результатов размагничивания, что будет сделано отдельно. Однако многокомпонентность I_n свидетельствует о многостадийном процессе кристаллизации и фазовых превращений не только в верхних зонах сульфидного тела, но и в “первичных пирротинах”. Температура гидротерм “черных курильщиков” и, соответственно, кристаллизующихся из них первичных минералов, не превышает 380°C [24]. Из приведенных экспериментов можно заключить, что вторичная кристаллизация не была связана с более высокими температурами. Оценить более точно температуры кристаллизации магнитных минералов можно из анализа коэрцитивных спектров.

АНАЛИЗ КОЭРЦИТИВНЫХ СПЕКТРОВ И ТЕМПЕРАТУРА ОБРАЗОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Температура образования ($T_{об}$) магнитной фазы в некоторых случаях может быть оценена из анализа метастабильности естественного магнитного состояния ($ЕС$). По методу, разработанному Л.Е. Шолпо и др. [31], это осуществляется путем сопоставления коэрцитивных спектров ($КС$), определяемых по первоначальному (без коммутации поля) нормальному намагничиванию при исходных естественном ($ЕС$) и нулевом ($НС$) состояниях. Сравнению подлежат параллельные участки коэрцитивных спектров, ограниченные полем H_0 (область Рэлея); количественной мерой сравнения спектров $ЕС$ и $НС$ является параметр $N_t = N_x/H_0$, где N_x – расстояние между соответствующими участками спектров по оси абсцисс (рис. 8). В случае, когда $T_{об} > T_c$, $N_t > 0.25$. Если же $T_{об} < T_c$, то $N_t < 0.25$ и часто $КС$ не параллельны. В применении к многодоменным и сильно взаимодействующим однодоменным магнитным зернам оценка температуры образования магнитных зерен, основанная на отмеченных явлениях, возможна путем моделирования $ЕС$. Для этого подбирается такая температура лабораторного нагрева образца, после охлаждения от которой спектр совпал бы со спектром $ЕС$ [32]. К сожалению, нет полной уверенности в том, что выявлены все факторы, которые могут повлиять на величину N_t , помимо ее зависимости от температуры. Что касается слабо взаимодействующих однодоменных зерен, то для них N_t при $T_{об} > T_c$ может быть существенно меньше 0.25 и даже меньше 0.1 по мере приближения размера зерен к суперпарамагнитному порогу. В силу отмеченных соображений полученные результаты исследования $КС$ образцов скважины 856Н следует рассматривать лишь как оценочные.

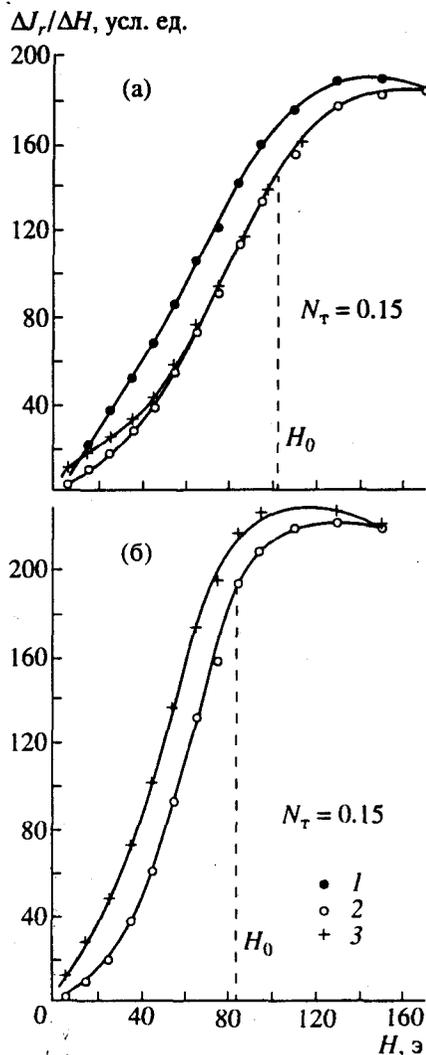


Рис. 8. Начальные участки коэрцитивных спектров обр. $H-3R-3, 15$ до и после нагрева при 250°C (а) и 450°C (б): 1 – естественное состояние (ЕС), 2 – нулевое состояние (НС), 3 – состояние после отжига. Измерения КС при 20°C .

К определенным, ясным результатам относятся данные, полученные по КС образцов $H-15R-1, 13$, $H-16R-1, 2$ из зоны IV, в которых основной магнитной фазой является моноклинный пирротин (T1). Значения N_i для них равны 0.30, 0.45 соответственно. Следовательно температура образования пирротинов в них (во всяком случае моноклинного) выше их точек Кюри, то есть выше $320\text{--}360^\circ\text{C}$. Это является независимым определением нижней границы температуры гидротермы.

Для дублей образца $H-4R-2, 13$ из верхней зоны II, в котором присутствует кроме моноклинного значительное количество гексагонального пирротина λ -типа получены два значения N_i : 0.17 и 0.26. Это дает основание предположить, что пирротины сульфидов типа T4, к которым принадлежит данный образец, различны и кристал-

лизовались при различных температурах как выше, так и ниже T_c пирротина. Это различие находится в хорошем согласии с предположенной в [1] классификацией типов сульфидов (рис. 1г) и их генетическими взаимоотношениями: сульфиды T4 образуются не непосредственно из T1, а являются результатом продолжительного процесса разрушения первичных пирротинов и замещения их пиритом. Как было предположено выше, при этом процессе моноклинный пирротин превращается в гексагональный и пирит и образует грубозернистые гетерогенные структуры.

В группе магнетитсодержащих образцов зоны IB размер зерен сильно варьирует, но преобладают многодоменные (см. выше петромагнитное описание зоны IB). N_i для обр. $H-3R-1, 17$; $H-3R-2, 16$; $H-3R-3, 15$ не превышает 0.2 при приблизительной параллельности спектров ЕС и НС. Таким образом температура образования магнетита была заведомо ниже его точки Кюри, что уже было показано выше при доказательстве кристаллизационной природы J_n . Попытка уточнения $T_{об}$ магнетита проводилась путем “моделирования” ЕС. Ступенчатый нагрев до 250°C обр. $H-3R-3, 15$ практически не изменил спектра НС, измеряемого при 20°C (рис. 8а). По мере повышения температуры отжига наблюдалось все более значительное различие в спектрах НС. Только после прогрева образца до 450°C соотношение спектра лабораторного термогенетического состояния со спектром НС становится подобным соотношению ЕС и НС: наблюдается параллельность их линейных участков, $N_i = 0.15$ и совпадает с исходным “природным” значением (рис. 8б). Дальнейшее повышение температуры нагрева до 600°C приводит к увеличению N_i до 0.25. Эти факты дают основание оценить температуру образования магнетита $\sim 450^\circ\text{C}$. Однако эта температура выше температуры образования “черных курильщиков”, которая по опубликованным данным не превышает 380°C [30, 33]. Следовательно необходимо предположить вторичный разогрев в процессе окисления породы и образования магнетита. Однако, оценивая $T_{об} \sim 450^\circ\text{C}$ для магнетита в образце $H-3R-3, 15$ по термомоделированию коэрцитивных спектров, необходимо иметь в виду изменение исходного материала и новообразование магнетита при лабораторном нагреве за счет окисления пирита при этой температуре. Нулевое состояние, как видно из рис. 8, после нагрева до 450°C изменилось. Подобное “моделирование” ЕС на других магнетитсодержащих образцах $H-3R-1, 17$, $H-3R-2, 16$, $G-4R-1, 25$ не дало такого результата. Возможно причиной является меньшее содержание пирита в измеряемых образцах (табл. 2), а также тот факт, что носителями намагниченности в них кроме магнетита являются и пирротины (табл. 3).

Вопрос о метастабильности и ее критериях в случае двух взаимодействующих фаз с различными точками Кюри ни теоретически, ни экспериментально не изучался. Чтобы избежать возможного искажающего влияния пирротина для оценки $T_{об}$ магнетита был применен другой подход. Известно [32], что метастабильность магнитного состояния, полученного охлаждением от T_c до некоторой температуры T_1 (для простоты положим $T_1 = 20^\circ\text{C}$), уменьшается при повышении температуры измерения коэрцитивных спектров. Напротив, метастабильность HC при повышении температуры измерения увеличивается. В грубом приближении то же относится и к состоянию, сформированному охлаждением от $T_{об} \ll T_c$, в случае измерения его KC при $T > T_{об}$.

В данном случае в качестве температуры измерения KC была выбрана $T = 350^\circ\text{C}$. Для всех магнетитсодержащих образцов, включая $H-3R-3$, 15, получена четкая параллельность KC и рост величин N_i в среднем от 0.18 до 0.23 при увеличении температуры измерения от 20 до 350°C (рис. 9). Данный тест позволяет оценить температуру образования магнетита во всех этих образцах не выше 350°C , что более вероятно, чем $T \sim 450^\circ\text{C}$, полученная для образца $H-3R-3$, 15 в предыдущем эксперименте. Таким образом вторичный магнетит также образовывался при достаточно высоких температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен комплекс минералогических, электронно-микроскопических, рентгеноспектральных, мессбауэровских и петромагнитных исследований пород из двух скважин (856H и 856G), пробуренных в сульфидной залежи вблизи хребта Хуан-де-Фука. Сочетание независимых физических методов показало, что отложения "черного курильщика" представляют собой сложные многофазные образования, состоящие из различных сульфидов железа и магнетита. Количественное соотношение различных фаз меняется по глубине скважин немонотонно и неоднородно в пределах одного уровня. Это отражает сложные генетические взаимоотношения минералов, образованных на различных стадиях формирования рудной залежи.

2. Выделены следующие железосодержащие минералы: пирротины, пирит, марказит, сфалерит, арсенопирит, халькопирит, магнетит, а также установлены особенности магнитных свойств и катионного распределения в этих минералах:

а) Пирротины присутствуют нескольких типов – моноклинные с $T_c(T_6)$ от 320 до 360°C , гексагональные λ -типа, гексагональные промежуточные ферримагнитные с $T_c(T_6) \sim 100$ – 160 , 230 – 260°C . Моноклинные пирротины преобладают в нижней части рудного тела и постепенно замещаются

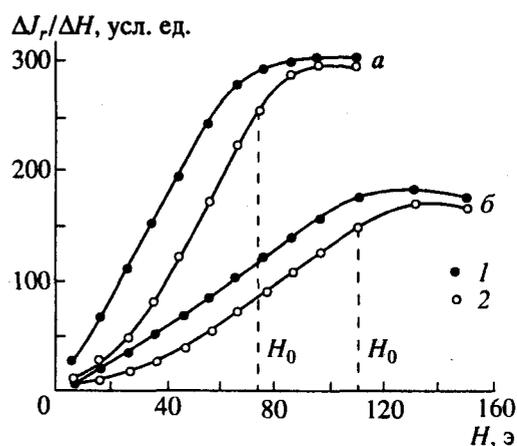


Рис. 9. Начальные участки коэрцитивных спектров обр. $H-3R-2$, 16: 1 – естественное состояние (EC), 2 – нулевое состояние (HC), а – измерения при 20°C , б – измерения при 350°C .

гексагональными в верхней зоне II. Таким образом очевидно они первыми кристаллизовались непосредственно из гидротермы при температурах выше 360°C . Они являются магнитомягкими, частично разупорядоченными, за счет чего обладают повышенными блокирующими температурами. Гексагональные пирротины промежуточного типа и пирит начинают образовываться в нижней части рудного тела на начальной стадии остывания первичных моноклинных пирротин. Они являются частично упорядоченными, в связи с чем обладают остаточной намагниченностью с $T_6 \sim 100$ – 230°C . Гексагональные пирротины λ -типа с распределением вакансий, близким к статистическому, в основном представлены в более измененной зоне II и в сульфидных песках, извлеченных из верхней части рудного тела.

Моноклинные пирротины, судя по разбросу величин N_i в этой зоне, двух типов, образованные при различных температурах ($T_1 \sim 320$ – 340°C и $T_2 < 320^\circ\text{C}$). Первый тип очевидно представлен реликтами первичного пирротина нижней зоны, второй тип, как и гексагональный пирротин, скорее всего являются продуктами перекристаллизации.

Наиболее измененными являются пирротины верхней зоны. В моноклинных наблюдается значительное разупорядочение вакансий и как следствие повышенные температуры Кюри ($\sim 360^\circ\text{C}$).

б) Дисульфиды железа – FeS_2 встречаются в скважине 856H повсеместно в виде двух полиморфных модификаций – пирита и марказита и являются вторичными, образованными по пирротинам. Их суммарное процентное содержание и относительное количество пирита и марказита меняется вдоль скважины немонотонно. В зоне III, где дисульфиды доминируют, наблюдается максимальное количество марказита и арсенопирита.

та, что явно выделяет эту зону как более низкотемпературную из общего процесса формирования рудного тела. По характеру структурно-магнитных фазовых превращений пириты и марказиты различных зон неодинаковы, что позволяет разделить их генетические типы.

в) Магнетит, безусловно является вторичным и индикатором наложенного окислительного процесса. Максимальное его количество (20-30%) в зоне 1Б. Магнетит неокисленный, без примесей Mg, Mn, Co, Ni. Наблюдаемый дефицит Fe, заниженные T_c (520-540°C) и нарушение электронного обмена $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ в В-подрешетке, по-видимому, характеризуют специфику образования магнетита за счет окисления пирита в водных условиях - вхождение в решетку магнетита ионов S^{2-} и OH^- . Температура образования основной массы магнетита не превышала 350°C.

Таким образом, зональность, отмечаемая по скважине, не есть первичная зональность кристаллизации, а сочетание многих факторов: первичной кристаллизации из гидротермального раствора, его взаимодействия с осадком, многостадийного образования по уже существующим новым пирротинам, пирита и магнетита в благоприятных для этого условиях (окислительно-восстановительные реакции, проникновение воды, псевдоморфные замещения, растворение, вторичная кристаллизация).

Примечание. Эта работа частично финансируется РФФИ по гранту № 94-05-17083.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Proc. of the Ocean Drill. Program. 1991. V. 139. 1026 p.
- Krasnov S., Stepanova T., Stepanov M. Chemical composition and formation of a massive sulfide deposit, middle valley, Northern Juan de Fuca ridge (OOP Site 856).
- Воган Д.; Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 576 с.
- Barton P.B., Toulmin P. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system // Econ. Geol. 1966. V. 61, P. 815-849.
- Koski R.A., Lonsdale P.P., Shanks W.C., Berndt M.T., Howe S.S. Mineralogy and chemistry of sediment hosted hydrothermal sulfide deposit from the southern trough of Gauybas Basin, Gulf of California // J. Geophys. Res. 1985. V. 90. P. 6695-6707.
- Oudin E. Hydrothermal sulfide deposits of the East Pacific Rise (21 N). Part 1: descriptive mineralogy // Marine Mining. 1983. V. 4. P. 39-72.
- Fouquet Y., Audair G., Cambon P., Etoubleau J. Geological setting and mineralogical and geochemical investigations on sulfide deposits near 13 N on the East Pacific Rise // Marine Geology. 1988. V. 84. P. 143-178.
- Koski R.A., Clague D.A., Oudin E. Mineralogy and chemistry of massive sulfide deposits from the Juan de Fuca Ridge // Geol. Soc. Am. Bull. 1984. V. 95. P. 930-945.
- Ha/her S., Kalvius M. Mossbauer resonance Fe^{57} in troilite (FeS) and pyrrhotite ($Fe_{0.8}S$) // Z.krist. 1966. V. 123. № 1-3.
- Bertaut E.F. Contribution a l'etude des structures lacunares la pyrrhotine // Acta Crystallogr. 1953. V. 6. P. 557-561.
- Schwarz E.J., Vaughan D.J. Magnetic Phase relations of pyrrhotite // J. Geomag. Geoelectr. 1972. V. 24. P. 441-458.
- Ward J.C. The structure and properties of some iron sulfides // Rev. Pure Appl. Chem. V. 20. P. 4.
- Безмен Н.И., Егоров В.К., Новиков Г.В., Оди-нец Г.Ю., Чичагов А.В. Исследование упорядочения вакансий в гексагональных пирротинах методом ЯГР. Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1975. С. 5-8.
- Zapletal K. Connection of some magnetic properties with the phase composition of natural pyrrhotites // Stud. Geophys. Geod. 1969. V. 13. P. 191-198.
- Бродская С.Ю., Гендлер Т.С. О природе изменений пирротина X-типа в области у-перехода // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1979. № 12.
- Бродская С.Ю. Пирротин как геотермометр повторного нагрева породы // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1980. № 3. С. 48-54.
- Kruczyk J. Phase transitions in iron oxides and sulphides and their relations to magnetic properties of rocks. Warszawa-Lodz. 1983.
- Dekkers M.J. Some rock magnetic parameters for natural goethite, pyrrhotite and fine grained hematite. Offsetdrukkerij Kanters B.V., Alblasserdam. 1988. P. 119-164.
- Попонникова В.А. Магнитные свойства и самообращение термоостаточной намагниченности сульфидов железа. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Красноярск, 1972.
- Ильина Л.С., Гендлер Т.С. Сульфидные минералы в почвах Западной Грузии // Почвоведение. 1996. № 3.
- Ruchette P., Pillion G., Mattel J.-L., Dekkers M.J. Magnetic transition at 30-34 Kelvin in pyrrhotite: insight into a widespread occurrence of this mineral in rocks // Earth and Planetary Science Letters. 1990. V. 98. P. 319-328.
- Novakova A.A., Gendler T.S. Metastable structural-magnetic transformations in sulphides in course of oxidation // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Articles. 1995. V. 190. № 2. P. 363-368.
- Novakova A.A., Gendler T.S., Brusentsov N.A. Study by Mossbauer spectroscopy of the properties of magnetic carriers/for medicines // Hyperfine Interactions. 1992. V. 71. P. 1315-13*8.
- Нгуен Т., Печерский Д.М. Экспериментальное изучение кристаллизационной остаточной намагниченности магнетита, образующегося при окислении пирита // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1984. № 5. С. 48-62.
- Van Velzen A.J., Dekkers M.J., Zijdeveld J.D.A. Magnetic iron-nickel in the Pliocene and Pleistocene marine marls from the Vrica section (Calabria, Italy) // Earth and Planetary Science Letters. 1993. V. 115. P. 43-45.