

黄铁矿热转化矿物相变过程的岩石磁学研究

王磊^{①②}, 潘永信^{①③*}, 李金华^{①②}, 秦华峰^{①②}

① 中国科学院地质与地球物理研究所古地磁与年代学实验室, 北京 100029;

② 中国科学院研究生院, 北京 100049;

③ 中国科学院地质与地球物理研究所地球深部研究重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: yxpan@mail.iggcas.ac.cn

收稿日期: 2008-01-22; 接受日期: 2008-05-14

国家自然科学基金项目(批准号: 40221402, 40325011 和 40634024)和中国科学院知识创新工程项目(编号: KZCX3-SW-150)资助

摘要 对天然黄铁矿样品在氩气和空气环境中受热发生的矿物相变过程进行了系统的岩石磁学研究, 结果表明: 氩气环境(还原环境)下, 黄铁矿受热分解转化的产物是磁黄铁矿, 其粒度为单畴, 矫顽力和剩磁矫顽力分别约为 20 和 30 mT, 它在还原环境中是稳定的. 而空气环境(氧化环境)中黄铁矿受热分解、转化后的最终产物为单畴赤铁矿, FORC 图显示其矫顽力高达 1400 mT, 相应的热转化序列为: 黄铁矿→磁黄铁矿→磁铁矿→赤铁矿. 上述结果对于理解还原环境沉积物的磁性、岩石次生化学剩磁和陨石磁学性质都具有重要参考意义.

关键词

黄铁矿
磁黄铁矿
赤铁矿
磁铁矿
相变
磁学性质

黄铁矿是还原环境下最常见的稳定铁硫化物, 在沉积物的铁硫循环中起着重要的作用^[1,2]. 鉴于其普遍性和重要性, 前人已从矿物学、热分解与矿物相转变等方面对黄铁矿进行了一系列的研究^[3-10]. Hong 和 Fegley^[5]在 100 $\mu\text{L/L}$ 的 $\text{O}_2\text{-CO}_2$ 混合气体的条件下得到在较低温度(392~460 $^{\circ}\text{C}$), 黄铁矿生成赤铁矿和磁黄铁矿, 而在较高温(484~538 $^{\circ}\text{C}$)没有赤铁矿生成. 许多学者都发现磁黄铁矿和赤铁矿是黄铁矿分解和氧化的主要产物^[3,4,6]. Fegley 等^[4]观测到了单斜磁黄铁矿向六方磁黄铁矿的转化. 另外, 前人实验中还发现黄铁矿相变有中间产物铁硫酸盐存在^[7,8]. Hu 等^[9]指出黄铁矿在温度小于 900~1000 $^{\circ}\text{C}$ 、高氧浓度环境下形成赤铁矿, 在更高温、低氧浓度下形成磁铁矿, 而在惰性气体环境下加热, 则按照黄铁矿→磁黄铁矿→硫铁矿→铁进行顺序转变. Gillett^[10]报道了在还原条件下, 磁铁矿可以被黄铁矿还原为磁黄铁矿.

迄今对黄铁矿及其热分解和氧化产物的磁学性

质还少有研究. 究其原因主要是在室温下黄铁矿是顺磁性矿物(不携带剩磁), 而常被人们忽略^[11,12]. 事实上, 黄铁矿加热产物生成亚铁磁性(如磁黄铁矿、磁铁矿)或斜交反铁磁性矿物(赤铁矿), 都具有很强的载剩磁的能力. 它们可以携带化学剩磁, 从而增加环境磁学信号的复杂性^[2]并严重影响古地磁信号的可靠性^[12]. 因此, 黄铁矿在常温和加热状态下磁学性质的研究对正确解释岩石磁学和得到可靠的古地磁结果都很重要. 另外, 火星陨石(ALH84001)中也发现铁的硫化物^[13], 对黄铁矿等铁硫化物系统的岩石磁学研究无疑对开展太阳系其他星体的磁学研究及环境演化等也具有重要的借鉴意义^[13,14]. 热磁分析(包括磁化率随温度变化(χ - T 曲线)和磁化强度随温度变化(J - T 曲线))能够动态检测矿物在加热过程中磁学性质的变化, 结合低温磁学方法、一阶反转曲线(First-order reversal curves, 简称FORC)图, 从而得到矿物加热过程中成分、粒度和相互作用等信息^[11,15-17]. 本

文报道天然黄铁矿在无氧(氩气)和有氧(空气)环境下受热发生矿物相变中系统的磁学性质变化,并综合X射线衍射(XRD)方法对典型产物进行了研究.

1 样品与实验方法

本研究所用的天然黄铁矿样品由广东省云浮市硫铁矿公司提供. XRD 分析表明本实验所用初始样品为纯黄铁矿(纯度>99%). 块状黄铁矿用玛瑙研钵研磨,过 200 目筛得到小于 0.074 mm 的粉末样品,然后将样品分为 4 份,编号为 Py1, Py2, Py3, Py4.

氩气环境下的热处理在 χ - T 曲线用 KLY-3 型卡帕桥测量,温度控制系统为 CS-3,加热速率为 11°C/min. χ - T 曲线测量实验分为两组:一组对样品 Py1 分步加热,设定最高温度为 420, 550, 610, 700°C(图 1);另一组对样品 Py2 进行 4 次反复加热-冷却过程,最高温度均为 700°C (图 2).

空气环境下的热处理在 J - T 曲线利用 MMVFTB 居里称测量. 加热速率为 40°C/min,并施加 1 T 的恒定场. 同 χ - T 曲线测量步骤类似,也将该实验分为两组:一组对样品 Py3 进行分步加热,设定最高加热温度为 420, 550, 610, 700°C(图 3). 且对每步加热后产物进行了磁滞回线测量(图 4). 磁滞回线及其磁滞参数的测量(包括饱和磁化强度 M_s 、饱和剩磁 M_{rs} 、本征矫顽力 B_c 、剩磁矫顽力 B_{cr}) 在 MicroMag 2900 型变梯度磁力仪和 MMVFTB 居里称上完成. 另一组对样品 Py4 进行 6 次反复加热-冷却过程,最高温度均为 700°C(图 5). 也对每步加热后产物进行了磁滞回线测量(图 6).

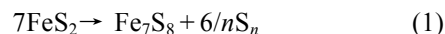
上述热处理过程中析出的矿物用 CS-902T 碳硫分析仪进行测量. 对天然黄铁矿样品以及在氩气和空气环境中热处理后的产物分别进行了低温剩磁特征(图 7)、FORC 图(图 8),以及 X 射线衍射图谱(图 9)分析. 磁滞回线及其磁滞参数(包括饱和磁化强度 M_s 、饱和剩磁 M_{rs} 、本征矫顽力 B_c 、剩磁矫顽力 B_{cr}) 用 MicroMag 2900 型变梯度磁力仪和 MMVFTB 居里称测量, FORC 测量在 MicroMag 2900 型变梯度磁力仪上完成. 低温磁性测量在 MPMS XL 低温磁性测量系统上完成. 本次研究测量了室温饱和和等温剩磁在零场中降温 and 升温曲线. 具体做法是,样品在 300 K 时在强度为 5 T 的外场中磁化,撤消外场,测量从 300 K 冷却到 5 K 以及从 5 K 升温到 300 K 过程中的剩磁变化. XRD 分析在 D-MAX2400 型 X 射线衍射仪

上完成. 测量电压 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速率为 4°/min, 扫描范围为 5°~70°.

2 实验结果

2.1 氩气环境中磁化率随温度变化特征

图 1 是对样品 Py1 在氩气中分步加热及冷却的 χ - T 曲线. χ - T 曲线可以比较直观的反映样品加热过程中的相变和样品中所含磁性矿物的居里温度,进而确定载磁矿物的类型^[18]. 从室温到 355°C(图 1(a)), 磁化率逐渐减小,服从居里定律. 从 350~440°C, 磁化率缓慢增加(图 1(b)), 可能生成了一些软磁性矿物. 从 440°C 开始, 磁化率迅速增大, 550~560°C 时达到最大(图 1(b), (c)), 为常温时的 400 倍, 此时有刺激性气味产生, 推测为 SO₂. 磁化率从 560~590°C 迅速减小到接近零(图 1(c)), 说明在加热到 440°C 后有磁铁矿生成. 反应中的氧气可能来自黄铁矿晶体及样品架的少量的残余氧^[19]. 在 610°C 的冷却曲线上只表现出极少量的磁铁矿的信息(图 1(c)), 说明残留的氧气耗尽, 磁铁矿的生成终止, 并且生成的磁铁矿很快转化其他矿物. 但是冷却到 320°C 附近磁化率快速增大 120%, 符合磁黄铁矿的居里温度^[20], 在此冷却过程中有黄色的矿物析出, 经碳硫分析为纯度大于 99.6% 的单质硫, 这是由于黄铁矿的脱硫反应生成磁黄铁矿, 反应方程式为



S_n 表示硫的同素异型体, n 可以为 2~8^[21].

样品加热到 700°C 冷却时在 320°C 磁化率的迅速增大是典型的磁黄铁矿的特征^[7,19], 此冷却过程在 320°C 处磁化率的最大值是前一步在 320°C 处的 13 倍(图 1(d)), 说明有更多的磁黄铁矿生成. XRD 分析结果显示磁黄铁矿和未反应完全的黄铁矿共存(图 9(b)).

在氩气中对 Py2 进行 4 次最高温度为 700°C 的加热-冷却过程(图 2). 在第一次热处理的加热曲线显示有磁铁矿生成(图 2(a)), 冷却曲线只表现出磁黄铁矿的性质, 原因同氩气中分步加热. 再次加热(图 2(b)) 磁化率在 200~280°C 的减小可能对应于 λ -transition^[21,22], 即有一部分单斜磁黄铁矿转化为六方磁黄铁矿. 第三、第四次热处理过程的加热与冷却曲线基本可逆(图 2(c), (d)), 均非常明显地显示 320°C 的居里温度. 第四次热处理后的产物的 XRD 分析结果也显示磁黄铁矿和黄铁矿共存(图 9(c)).

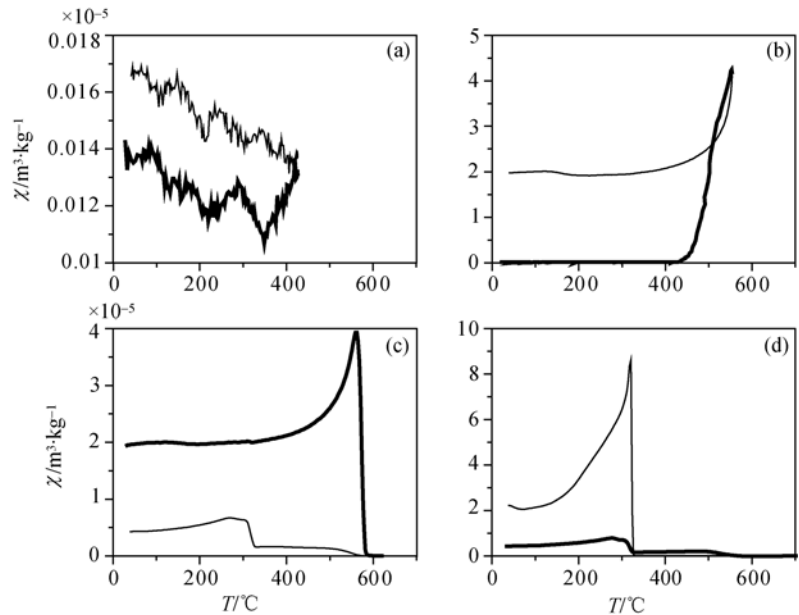


图 1 黄铁矿样品(Py1)在氩气环境加热过程中低场磁化率随温度的变化
(a)~(d)样品加热最高温度分别为 420, 550, 610, 700℃. 粗(细)线表示加热(冷却)曲线

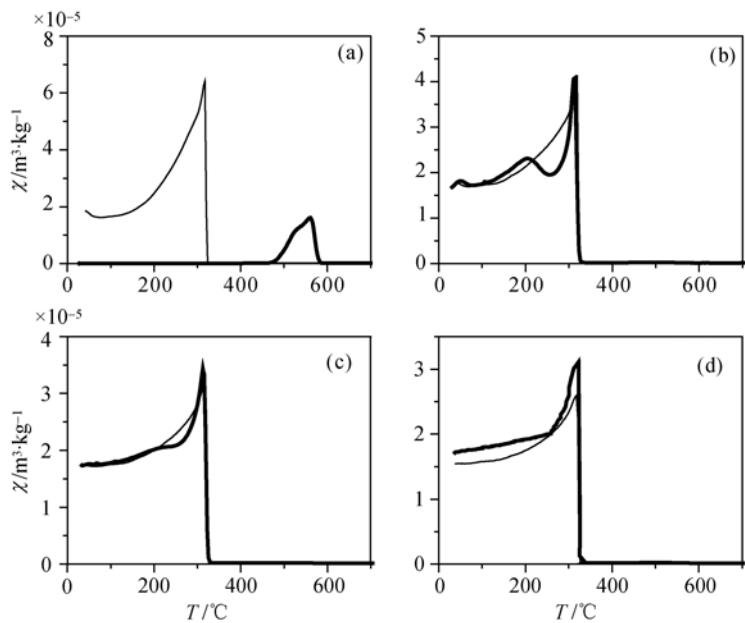


图 2 在氩气环境中对黄铁矿样品(Py2)进行 4 次反复加热-冷却过程中低场磁化率随温度的变化
每一次都加热到 700℃. (a)~(d)分别表示第一次到第四次加热与冷却. 粗(细)线表示加热(冷却)曲线

2.2 空气环境中的热磁特征及典型热转化产物的磁滞性质

图 3 为黄铁矿样品 Py3 在有氧(空气环境)条件下分步加热的 J - T 曲线. 从 400℃ 开始磁化强度迅速增

大(图 3(a)), 在 518℃ 达到峰值(图 3(b)), 说明有强磁性物质生成. 420℃ 加热后室温下的磁滞回线在 100~200 mT 即闭合, 为低矫顽力磁性组分的特征(图 4(a)), 高的矫顽力比值($B_{cr}/B_c = 2.86$)和低的剩磁比值

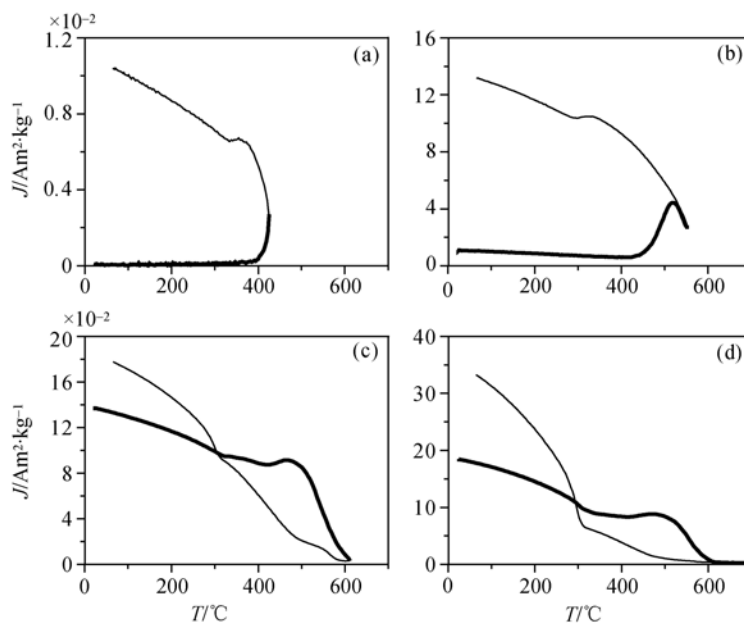


图 3 黄铁矿样品(Py3)在空气环境加热过程中磁化强度随温度的变化曲线

外加磁场强度为 1 T. (a)~(d)中样品的最高加热到温度分别是 420, 550, 610, 700℃. 粗(细)线表示加热(冷却)曲线

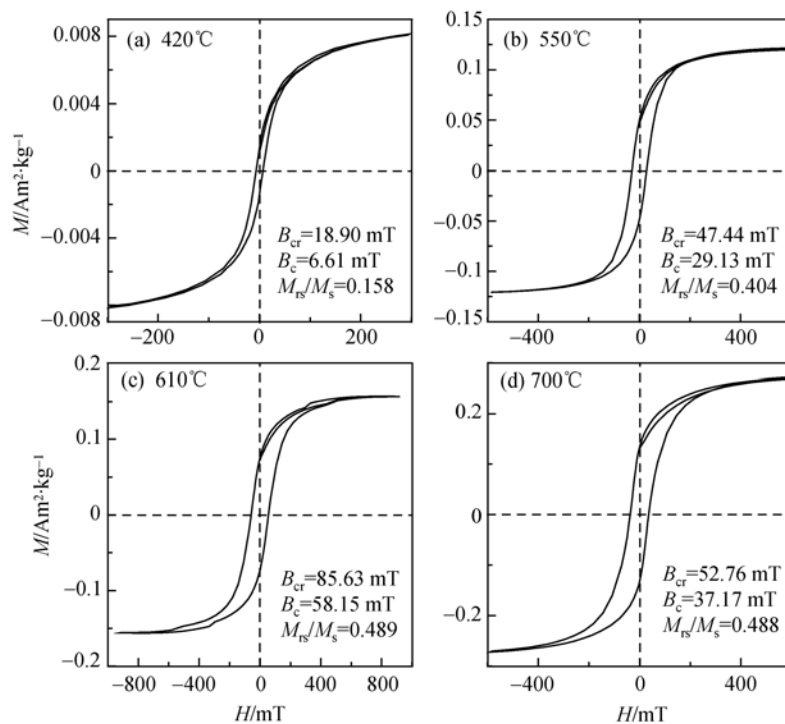


图 4 黄铁矿样品(Py3)分步加热后的产物(见图 3)的磁滞回线

(a)~(d)分别与图 3 的(a)~(d)对应

($M_{rs}/M_s = 0.158$)表明生成的磁性矿物中含有大量的 PSD 成分^[23]. 550℃加热后产物的磁滞参数($B_{cr}/B_c =$

1.63, $M_{rs}/M_s = 0.404$)表明SD磁性矿物主导^[23]. 样品再次加热到 610℃及 700℃的 J - T 曲线上(图 3(c), (d))可

以看出, 磁化强度从 420℃ 到 470℃ 缓慢增大, 从 500℃ 到 600℃ 附近迅速减小到零, 表明有磁铁矿生成. 这两步热处理产物的矫顽力明显升高, 其室温下的磁滞回线在 400~600 mT 才闭合(图 4(c), (d)). 矫顽力升高可能是由于热处理过程中新生成 SD 的磁黄铁矿和磁铁矿以及磁性颗粒之间的相互作用引起的^[24]. 磁滞参数显示样品随着加热由 PSD 向 SD 颗粒转化. 所有冷却曲线 320℃ 出现明显的拐点, 并随着温度的降低磁化强度呈现更快速增大, 这一现象在 700℃ 的冷却曲线上更为明显(图 3(d)). 加热产物的 XRD 分析结果显示磁黄铁矿和黄铁矿共存(图 9(d)).

图 5 为黄铁矿样品 Py4 在空气中反复加热的 J - T 曲线, 最高温度为 700℃. 在空气中第一次热处理过程的 J - T 曲线上, 磁化强度从 410℃ 逐渐增加, 到 510℃ 达到峰值, 接着磁化强度逐渐降低到 580℃ 减小至零(图 5(a)), 表明磁铁矿的生成. 而在冷却过程, 从 530℃ 冷却到 320℃, 磁化强度持续增大, 在 320℃ 出现明显拐点, 然后, 随着温度降低, 磁化强度快速增加(图 5(a)), 表明磁黄铁矿的生成. 第二次热处理过程的 J - T 曲线在 320℃ 和 580℃ 呈现明显的转折(图 5(b)), 冷却曲线上从 580~300℃, 磁化强度持续增加, 并在 300℃ 出现显著的转折, 然后快速增加. 第三、四、五次热处理过程(图 5(c)~(e))的加热曲线分别在

350, 370, 370℃ 左右出现转折, 表明磁黄铁矿的存在, 3 次热处理曲线在 580℃ 将至接近零, 表明了磁铁矿的存在. 然而, 第三、四次冷却曲线出现较为单一的磁铁矿的信息, 这表明冷却过程中磁黄铁矿已发生转化. 放大的第五次热处理的冷却曲线(图 5(e)插图)表现出单一的赤铁矿的奈尔温度(680℃), 并且冷却至室温时磁化强度的值很低, 符合弱磁性的赤铁矿的性质, 表明先前的黄铁矿、磁黄铁矿和磁铁矿几乎均已转变为赤铁矿. 第六次热处理过程的加热与冷却曲线都显示单一的赤铁矿的居里温度 (680℃)(图 5(f)), 这表明, 黄铁矿已经完全被转化赤铁矿. XRD 结果证实赤铁矿是此时唯一的磁性矿物(图 9(e)).

从磁滞回线来看, 从第一次到第四次热处理, 其产物在室温下的矫顽力呈现逐渐降低的特征, 磁滞回线闭合磁场也逐渐降低, 从约 500 mT 降低到约 100 mT(图 6(a)~(d)). 这与 J - T 曲线特征一致, 经过 4 次热处理后, 磁性矿物表现为单一的磁铁矿(图 5(d)). 第五次热处理产物的磁滞回线出现明显的细腰特征(wasp-waist)(图 6(e)), 这是因为该热处理产物中低矫顽力组分和高矫顽力组分共存, 并且高低矫顽力组分对磁性的贡献相当^[25,26]. 第六次热处理后的产物的磁滞回线(图 6(f))出现明显的宽大形(potbelly)特

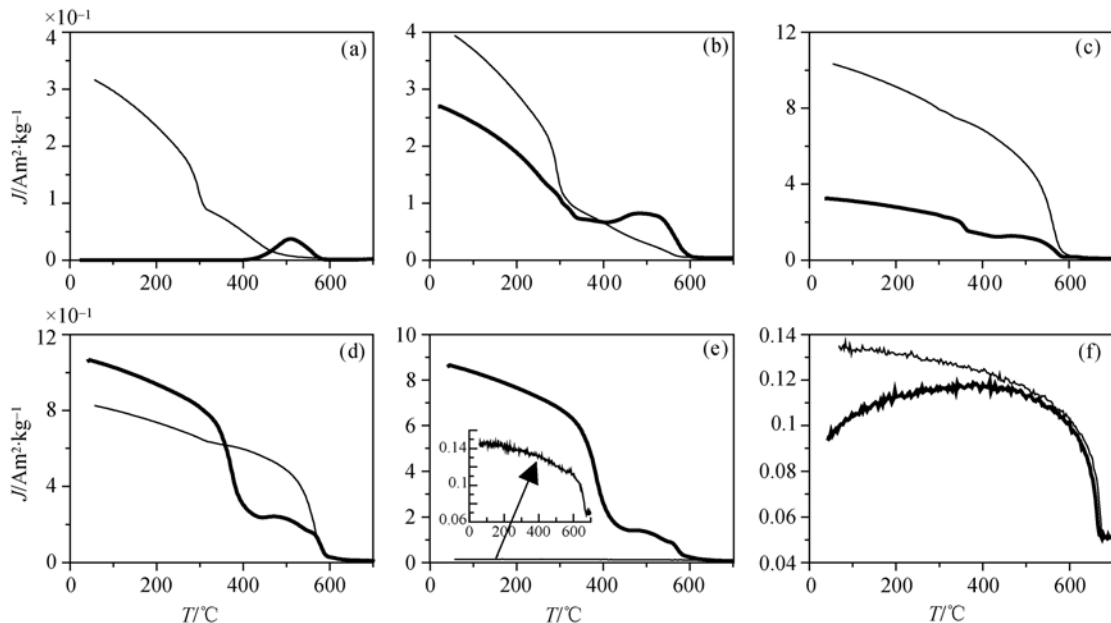


图 5 在空气环境中反复加热黄铁矿样品(Py4)到 700℃ 过程中磁化强度随温度的变化曲线

(a)~(f)分别表示第一次到第六次加热与冷却过程. 粗(细)线表示加热(冷却)曲线

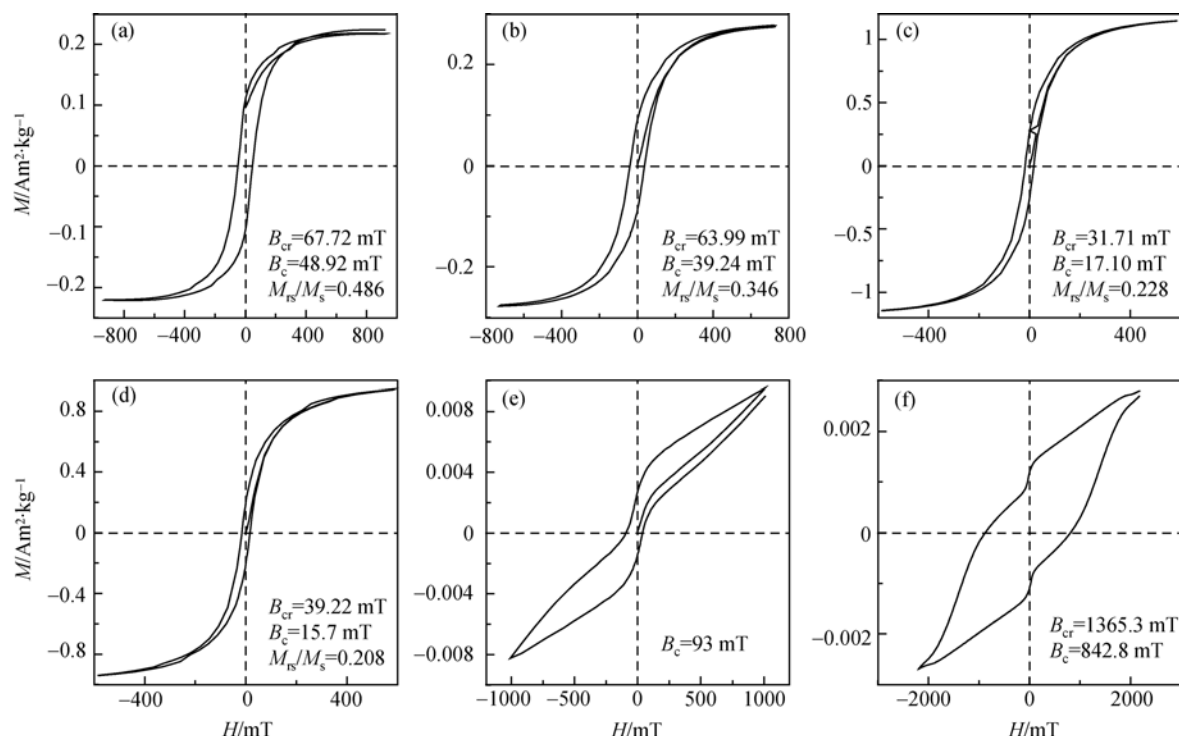


图 6 黄铁矿样品(Py4)反复加热产物(见图 5)的磁滞回线

(a)~(e)为 VFTB 测量结果, (f)为 2900 测量结果. (a)~(f)分别与图 5 的(a)~(f)对应

征^[27], 并且矫顽力高达 840 mT, 这是典型的赤铁矿的特征, 这些特征与 J - T 曲线(图 5(f))和 XRD 分析结果(图 9(e))一致.

2.3 低温磁学实验

对黄铁矿样品在氩气和空气中反复加热的产物进行了低温磁性测量(图 7). 黄铁矿在氩气环境下经过 4 次最高温度为 700℃ 的加热-冷却过程的产物在 34 K 出现明显的转换点(图 7(a)), 即所谓的 34 K 转换, 这是典型的磁黄铁矿在低温下的磁性特征^[22], 并与 χ - T 曲线的特征(图 2(d))和 XRD 分析结果(图 9(c))一致. 而在空气中经过 6 次最高温度为 700℃ 的加热-冷却过程的产物在 250 K 附近出现明显的转换点(图 7(b)), 这对应于赤铁矿的 Morin 转换^[28], 并与 J - T 曲线的特征(图 5(f))和 XRD 分析结果(图 9(e))一致.

2.4 FORC 图

FORC 图可以用来区分磁性矿物的磁畴状态, 矫顽力以及颗粒之间的相互作用^[24]. 黄铁矿在氩气中经过 4 步分步加热的产物(图 1(d))和经过 4 次最高温

度为 700℃ 的反复加热-冷却过程的产物(见图 2(d))的 FORC 图都主要表现了平均矫顽力较低的(低于 60 mT)闭合等值线特征(图 8(a), (b)), 这表明在氩气中加热后生成的磁黄铁矿由单畴(SD)颗粒主导^[29]. 在空气中环境中分步加热的产物(图 3(d))的 FORC 图(图 8(c))显示, 空气中热处理后的产物的矫顽力有所增加, 综合磁滞回线(图 4(d))和 XRD 结果(图 9(d))推测, 是由 SD 的磁黄铁矿和磁铁矿的混合造成. 而在空气中反复加热后产物(见图 5(f))的 FORC 图(图 8(d))显示其矫顽力分布大幅增加, 而且 FORC 图的分布明显的分为高、低矫顽力 2 个区域, 高矫顽力区闭合等值线峰值处的 B_c 值高达 1400 mT, 这说明黄铁矿样品在空气中反复加热后最终产物为赤铁矿, 并且被 XRD 分析结果证实(图 9(e)), 该赤铁矿的粒度为 SD. 鉴于赤铁矿的饱和磁化强度比磁铁矿和磁黄铁矿小两个量级, 只有赤铁矿含量大于 90% 时两者才可以在一个量级上比较, 因此, 图 8(d)中低矫顽力区的等值线可能反映了极少量未被完全氧化的磁黄铁矿或磁铁矿的信息.

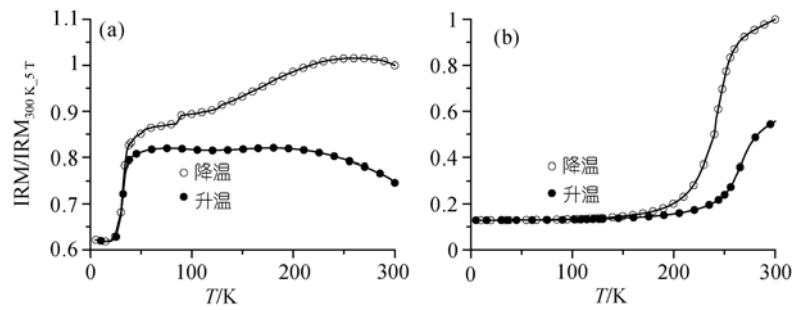


图 7 在室温和 5 T 外场条件下获得的等温剩磁在低温(5~300 K)条件下的降温 and 升温曲线(以初始值归一化)
(a)为黄铁矿样品(Py2)在氩气中 4 次反复加热产物(见图 2(d)); (b)为黄铁矿样品(Py4)在空气中 6 次反复加热产物(见图 5(f))

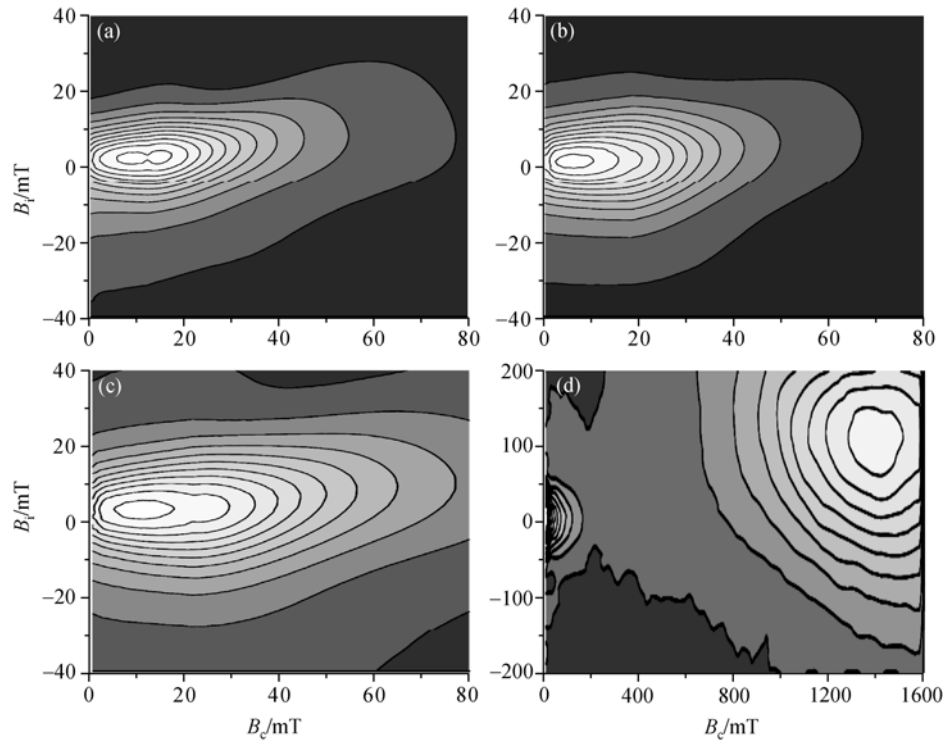


图 8 FORC 图

B_c 表示矫顽力(Coercivity distribution), B_i 表示相互作用(interaction field). (a)为黄铁矿样品(Py1)在氩气环境分步加热的产物(图 1(d)); (b)为黄铁矿样品(Py2)在氩气环境中经过 4 次最高温度为 700℃的反复加热-冷却过程的产物(图 2(d)); (c)为黄铁矿样品(Py3)在空气环境中进行分步加热-冷却过程的产物(图 3(d)); (d)为黄铁矿样品(Py4)在空气环境中经过 6 次反复加热-冷却过程的产物(图 5(d))

3 讨论与结论

3.1 磁性性质及热处理过程中的相变化

黄铁矿在热处理中表现出来的行为很复杂,不同的研究得到的结果也不尽相同. 这可能是由于实验条件的差异所致,例如加热速率、氧气浓度、压力、湿度、反应的环境、气流速度等很多因素都可能影响黄铁矿的分解与氧化^[9]. 热磁分析技术提供了一个详

细和实时检测黄铁矿在热处理过程中矿物相转变过程的有效手段. 基于磁化率随温度变化的研究,李海燕等^[19]认为磁黄铁矿是加热后的产物.

本次研究表明,在氩气环境下的分步加热实验中,550℃和 610℃的曲线上(图 1(b), (c))显示有大量磁铁矿生成. 550℃的冷却曲线上没有磁黄铁矿信息. 而 610℃的冷却曲线上磁化率没有沿加热曲线返回,且只体现出极少量的磁铁矿信息,磁化率在 320℃的

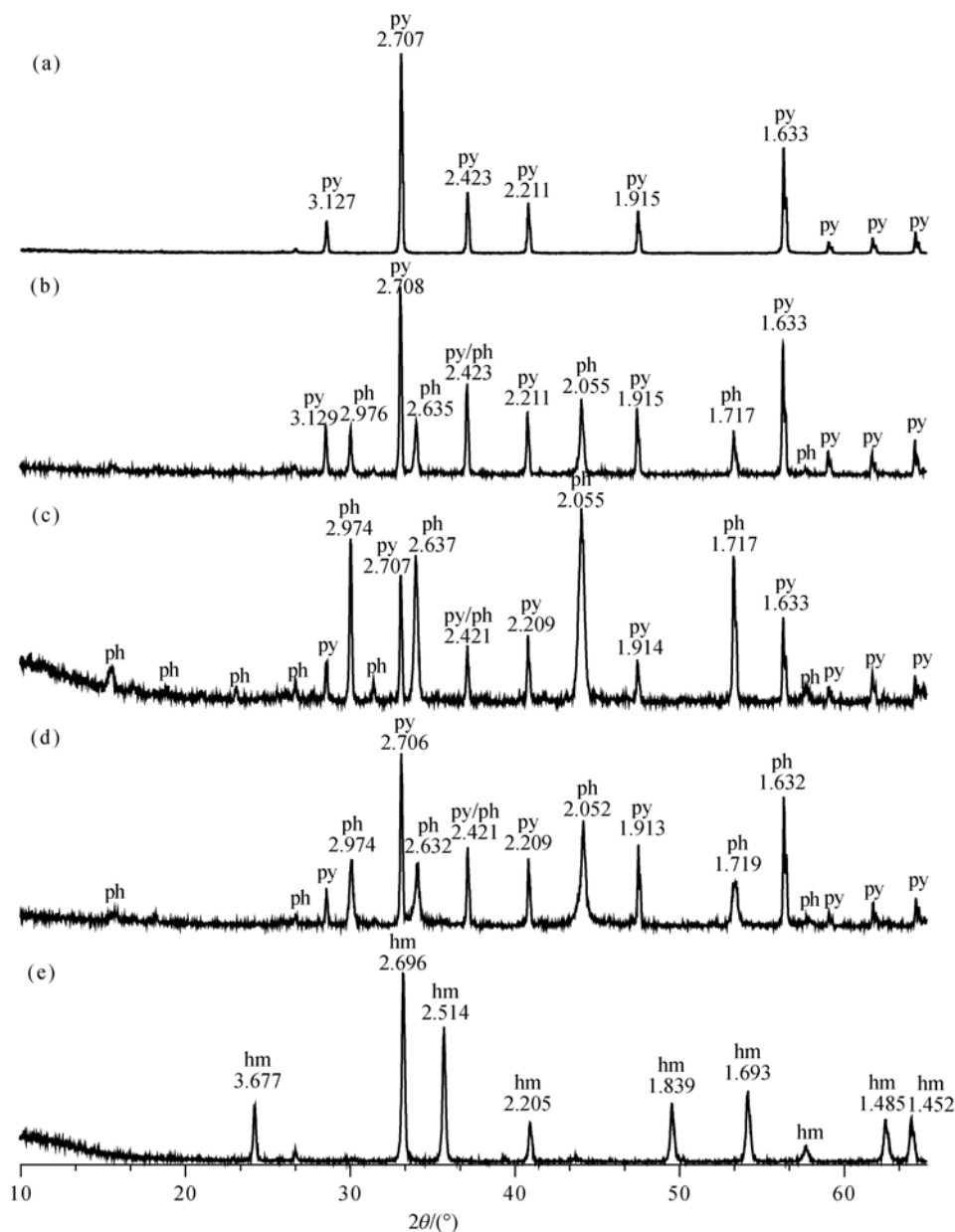


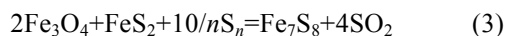
图 9 X 射线粉晶衍射图谱

(a)为天然黄铁矿; (b)为黄铁矿样品(Py1)在氩气环境中分步加热到 700℃的产物(图 1(d)); (c)为黄铁矿样品(Py2)在氩气中经过 4 次反复加热到 700℃的产物(图 2(d)); (d)为黄铁矿样品(Py3)在空气环境中进行分步加热-冷却过程的产物(图 3(d)); (e)为黄铁矿样品(Py4)在空气环境中 6 次反复加热-冷却过程的产物(图 5(d)). 图中 py, ph 和 hm 分别表示黄铁矿、磁黄铁矿和赤铁矿. 图中数字表示主要衍射峰的(d)值

增大显示了磁黄铁矿的生成, 可以推测磁铁矿转化为磁黄铁矿, 这个阶段磁黄铁矿也可能由黄铁矿的脱硫反应生成. 李海燕等^[19]认为磁黄铁矿是由于新生成的磁铁矿与析出的硫反应生成磁黄铁矿, 且提出反应方程式



这个阶段仍有未反应的黄铁矿存在(图 9(b)), 由于黄铁矿也是强还原剂, 我们认为这个阶段反应为下列过程:



加热到 700℃ 的曲线上(图 1(d))体现出极少量的磁铁矿信息, 冷却时显示的大量磁黄铁矿的生成来源于黄铁矿的分解. 因此在有少量残余氧气存在的还原环境中, 黄铁矿优先与氧气反应生成磁铁矿, 消耗完氧气后磁铁矿与黄铁矿反应生成磁黄铁矿^[21], 磁铁矿完全反应后, 黄铁矿脱硫生成磁黄铁矿. 实验中磁黄铁矿的热磁曲线形态与李海燕等^[19]和Ferro等^[7]的相同(图 2), 但与Rochette等^[21,22]里单斜磁黄铁矿的曲线形态存在很大差异, 这可能与样品的差异有关. 在氩气环境中对黄铁矿进行 4 次反复加热的实验中(图 2), 从第二次开始每次加热与冷却的曲线基本重合, 由此表明生成磁黄铁矿在还原环境中是稳定的^[6]. 由对磁黄铁矿的FORC图上可以得到其为典型的SD颗粒. 胶黄铁矿(Fe_3S_4)没有剩磁低温转换行为. 根据热产物具有明显 30~35 K 低温转换特征, 我们认为还原环境下重复加热黄铁矿的主要产物是磁黄铁矿.

空气中分步加热的热磁曲线显示加热产物为磁铁矿与磁黄铁矿的混合物(图 3(c), (d)), 而 XRD 只显示出磁黄铁矿(图 9(c)), 这是因为生成的磁铁矿的量太少, 在 XRD 下被磁黄铁矿的信息所掩盖, 但由于其饱和磁化强度大, 在热磁曲线上能够清晰的反映出来. 因此 XRD 对矿物的主要成分可以很好的鉴定, 但其对微量的矿物无能为力, 磁学方法可以有效的鉴别矿物中极微量的磁性矿物. 因此实验中要多种有效方法联合应用.

在空气中多次重复加热黄铁矿, XRD 和岩石磁学温实验都显示出赤铁矿是其最终的氧化产物^[3,4]. 中间过程(图 5(a)~(e))显示加热生成磁黄铁矿. 在空气中磁黄铁矿不稳定, 在第 3 次和第 4 次加热的

冷却曲线显示其逐步转化生成磁铁矿. 第 5 次加热冷却和第 6 次加热与冷却过程(图 5(e), (f))均显示磁铁矿被氧化为赤铁矿. 因此氧化环境下黄铁矿分解生成磁黄铁矿, 氧化生成磁铁矿, 在重复加热的过程中磁黄铁矿向磁铁矿和赤铁矿转化, 最终全部被氧化成为赤铁矿. 相应的转化序列为: 黄铁矿→磁黄铁矿→磁铁矿→赤铁矿. FORC 图(图 8(d))显示出高矫顽力($B_c = 1400 \text{ mT}$)的赤铁矿信息, 还显示出低矫顽力区的极少量未被完全氧化的磁黄铁矿或磁铁矿的信息.

3.2 岩石磁学和地学意义

黄铁矿在自然界分布广泛. 热液和其他热机制会将其分解和氧化为亚铁磁性的磁黄铁矿^[29]、磁铁矿和反铁磁性的赤铁矿. 这些热转化矿物都具有很强的载磁能力, 可严重影响古地磁的结果. 例如, 如果含较多黄铁矿的沉积物或岩石被后期上涌或侵入的岩浆高温烘烤, 其热蚀变的产物将会记录当时的地球磁场, 可能掩盖原生剩磁信号. 如果该热事件发生的时间可以准确确定的话, 则可通过研究这些次生剩磁获得热转化时期地磁场的信息. 但是, 如果我们忽略了这些热转变矿物及其磁化信号, 这将会导致对地磁场信息错误的解释. 早期研究表明, 菱铁矿受热发生的相转变也会形成强磁性矿物, 从而严重影响甚至破坏原有古地磁记录^[11,30]. 因此, 如何识别像黄铁矿和菱铁矿等在常温下顺磁性矿物的热分解氧化产物显得尤为重要^[30,31].

此外, 来自地外的陨石样品中也发现有铁的硫化物^[13,14], 上述黄铁矿及其在不同气体环境下的热转变过程对于推测和提取行星磁场及其环境演化信息具有重要的参考意义.

致谢 唐健先生提供了实验所用的天然黄铁矿样品, 邓成龙博士对文章初稿给予了修改, 刘青松、敖红和张春霞博士在成文过程中提出了许多宝贵的建设性意见, 李欣同学在低温实验中提供了帮助, 两位审稿人对初稿提出了建设性意见, 在此一并表示衷心的感谢.

参考文献

- 1 Schippers A, Jorgensen B B. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(6): 915—922^[DOI]
- 2 胡守云, 邓成龙, Appel E, et al. 湖泊沉积物磁学性质的环境意义. *科学通报*, 2001, 46(17): 1491—1494
- 3 Jover O, Rochette P, Lorand J P, et al. Magnetic mineralogy of some granites from the French Massif Central: origin of their low-field

- susceptibility. *Phys Earth Planet Inter*, 1989, 55: 79—92[DOI]
- 4 Fegley J, Lodders K, Teriman A H, et al. The rate of pyrite decomposition on the surface of venus. *ICARUS*, 1995, 115: 159—180[DOI]
 - 5 Hong Y, Fegley J. The kinetics and mechanism of pyrite thermal decomposition. *Ber Bunsenges Phys Chem*, 1997, 101: 1870—1881
 - 6 Jørgensen F R A, Moyle F J. Phases formed during the thermal analysis of pyrite in air. *J Therm Ana*, 1982, 25: 473—485[DOI]
 - 7 Ferrow E A, Sjöberg B A. Oxidation of pyrite grains: a mössbauer spectroscopy and mineral magnetism study. *Hyp Int*, 2005, 163: 95—108
 - 8 Usher C R, Paul K W, Narayansamy J, et al. Mechanistic aspects of pyrite oxidation in an oxidizing gaseous environment: an in situ HATR-IR isotope study. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 7576—84[DOI]
 - 9 Hu G, Dam-Johansen K, Wedel S, et al. Decomposition and oxidation of pyrite. *Prog Energy Comb Sci*, 2006, 32: 295—314[DOI]
 - 10 Gillett S L. Paleomagnetism of the Notch Peak contact metamorphic aureole, revisited: pyrrhotite from magnetite+pyrite under sub-metamorphic conditions. *J Geophys Res Solid Earth*, 2003, 108(B9): EPM 9—1
 - 11 Pan Y X, Zhu R X, Banerjee S K, et al. Rock magnetic properties related to thermal treatment of siderite: behavior and interpretation. *J Geophys Res*, 2000, 105(B1): 783—794[DOI]
 - 12 石采东, 朱日祥. 铁硫化物在古地磁学和环境学中的应用. *地球物理学进展*, 2000, 15: 91—97
 - 13 Rochette P, Gattacceca J, Chevrier V, et al. Magnetism, iron minerals, and life on Mars. *Astrobiology*, 2006, 6(3): 423—436[DOI]
 - 14 Acton G, Yin Q Z, Verosub K L, et al. Micromagnetic coercivity distributions and interactions in chondrules with implications for paleointensities of the early solar system. *J Geophys Res*, 2007, 112: B03S90[DOI]
 - 15 Deng C L, Zhu R X, Jackson M J, et al. Variability of the temperature-dependent susceptibility of the Holocene eolian deposits in the Chinese loess plateau: a pedogenesis indicator. *Phys Chem Earth*, 2001, 26(11-12): 873—878[DOI]
 - 16 Deng C L, Zhu R X, Verosub K L, et al. Paleoclimatic significance of the temperature-dependent susceptibility of Holocene loess along a NW-SE transect in the Chinese loess plateau. *Geophys Res Lett*, 2000, 27(22): 3715—3718[DOI]
 - 17 Liu Q S, Deng C L, Yu Y, et al. Temperature dependence of magnetic susceptibility in an argon environment: implications for pedogenesis of Chinese loess/paleosols. *Geophys J Int*, 2005, 161: 102—112[DOI]
 - 18 教红, 邓成龙. 磁性矿物的磁学鉴别方法回顾. *地球物理学进展*, 2007, 22: 432—442
 - 19 李海燕, 张世红. 黄铁矿加热过程中的矿相变化研究——基于磁化率随温度变化特征分析. *地球物理学报*, 2005, 48(6): 1384—1391
 - 20 Lotgering F K. On the ferrimagnetism of some sulphides and oxides. *Philips Res Rep*, 1956, 11: 190—249
 - 21 Rochette P. Metamorphic control of the magnetic mineralogy of black shales in the Swiss Alps: toward the use of “magnetic isogrades”. *Earth Planet Sci Lett*, 1987, 84: 446—456
 - 22 Rochette P, Fillion G, Mattéi J L, et al. Magnetic transition at 30-34 Kelvin in pyrrhotite: insight into a widespread occurrence of this mineral in rocks. *Earth Planet Sci Lett*, 1990, 98: 319—328[DOI]
 - 23 Dunlop D J. Theory and application of the Day plot(M_{rs}/M_s versus H_{cr}/H_c) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *J Geophys Res*, 2002, 107(B3): EMP 4
 - 24 Roberts A P, Christopher R P, Kenneth L V. First-order reversal curve diagrams: a new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *J Geophys Res*, 2000, 105(B12): 28461—28475[DOI]
 - 25 Deng C L, Zhu R X, Verosub K L, et al. Mineral magnetic properties of loess/paleosol couplets of the central loess plateau of China over the last 1.2 Myr. *J Geophys Res*, 2004, 109, (B1): B01103[DOI]
 - 26 Roberts A P, Cui Y, Verosub K L. Wasp-waisted hysteresis loops: mineral magnetic characteristics and discrimination of components in mixed magnetic systems. *J Geophys Res*, 1995, 100(B9): 17909—17924[DOI]
 - 27 Tauxe L, Mullender T A T, Pick T. Potbellies, wasp-waists and superparamagnetism in magnetic hysteresis. *J Geophys Res*, 1996, 101: 571—583[DOI]
 - 28 Morin F J. Magnetic susceptibility of $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ with added titanium. *Phys Rev*, 1950, 78: 819—820[DOI]
 - 29 Roberts A P, Liu Q, Rowan C J, et al. Characterization of hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite($\alpha\text{-FeOOH}$), greigite(Fe_3S_4), and pyrrhotite(Fe_7S_8) using first-order reversal curve diagrams. *J Geophys Res*, 2006, 111(B12S35)
 - 30 潘永信, 朱日祥, 刘建明. 菱铁矿氧化过程中化学粘滞剩磁特征及其古地磁学意义. *中国科学 D 辑: 地球科学*, 2000, 30(1): 59—65
 - 31 Shi C D, Zhu R X, Suchy V, et al. Identification and origins of iron sulfides in Czech loess. *Geophys Res Lett*, 2001, 28(20): 3903—3906[DOI]