

Určovanie Curieho teplôt a magnetického fázového stavu Fe a Fe-Ti minerálov z meraní teplotných zmien ich magnetickej susceptibility

OTO ORLICKÝ

Geofyzika, š. p., Brno, závod Bratislava, Geologická 18, 825 52 Bratislava

Doručené 7. 12. 1987

Исследование точек Кюри и магнитного фазового состояния железо и железо-титановых минералов по изменению их магнитной восприимчивости с температурой

Измерение точек Кюри, рентгеновая дифракция и спектроскопия Мессбауера были использованы для анализа чистых магнетитов, гематитов, синтетических маггемитов, мартита, ильменитов и сульфидов. Форма χ - t кривых показала, что изучаемые магнетиты содержат мультидоменные зёрна. По точкам Кюри было обнаружено, что главным магнитным компонентом в пробе из лок. Гелливара, которая была по рентгеновским и мессбауеровским анализам определена как гематит, является магнетитом. Гематиты из локалит Градиште и Эйповице, ильмениты и сульфиды изменяют их магнитное фазовое состояние влиянием температуры и последующего охлаждения. Магнетит является главным продуктом изменения маггемита по точкам Кюри в течении его нагревания в вакууме или воздухе.

The determination of Curie temperatures and magnetic phase state of the Fe and Fe-Ti minerals on the base of the change of their magnetic susceptibility with the temperature

Curie temperature measurements, including X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy were applied for the analyses of quasi pure magnetites, hematites, synthetic maghemites, martite, ilmenites and sulphides. Magnetites under study contain multi-domain grains on the base of the shape of their χ - t curves. Magnetite is present as a main magnetic component in the sample from Gellivara on the base of T_c , though hematite was only determined by the X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy in this sample. Hematites from Hradište and Ejpovice localities, ilmenites as well as sulphides changed their magnetic-phase state during heating and cooling processes. Magnetite on heating in air as well as in vacuum on the base of χ - t curves is supposed to be the main product of alteration of the maghemite.

V ostatnom čase sa vo viacerých prácach poukázalo na výrazný vplyv premien magnetických minerálov v horninách na ich magnetické a paleomagnetické vlastnosti (Orlický, 1986, 1986a, 1986b, 1987). Výsledky prezentované v uvedených prácach boli dosiahnuté štúdiom mineralogickej frakcie prítomnej vo vybraných kvartérnych, neogénnych a vrchnopermských vulkanických horninách. Lenže mineralogické zloženie predstavuje v horninách obvykle široké spektrum tuhých roztokov magnetických minerálov s ďalšími minerálmi, čo prirodzene veľmi sťažuje dosiahnuť vierohodný obraz o nositeľoch magnetizmu v horninách.

Na objektívnejšiu interpretáciu výsledkov meraní magnetických a paleomagnetických vlastností hornín nestačí poznať iba momentálne kvalitatívne zloženie nositeľa magnetizmu, ale treba poznať i jeho magnetický stav a v priaznivých prípadoch i históriu premien, ktoré mohol minerál od obdobia jeho pôvodného vzniku prekonať. Vieme, že hlavnými nositeľmi magnetizmu a paleomagnetizmu v horninách sú Fe a Fe-Ti zlúčeniny. Poznatky nasvedčujú, že tieto zlúčeniny za zmenených teplotných podmienok a zmien obsahu kyslíka alebo iných chemických komponentov v prostredí podliehajú chemickým premenám a zmenám ich magnetického stavu. Z najjednoduchších magnetických oxidov železa sa napr. Fe_3O_4 v oxidačných podmienkach mení najskôr na $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a potom pri teplotách nad 350°C na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. V oblastiach s horúcou klímou dochádza k martitizácii, k vzniku pseudomorfóz hematitu po magnetite (Betshtin, 1955), pričom sa výrazne menia jeho pôvodné magnetické vlastnosti (χ a RMP). Hematit napr. vzniká v širokom rozmedzí teplôt. Pri vysokých teplotách taktiež nie je stálym minerálom. V redukčnom prostredí pri vysokej teplote sa stáva vysoko magnetickým

— mení sa na magnetit.

V paleomagnetickej praxi sa však väčšinou adekvátne neberú do úvahy možné premeny minerálov pri interpretáciách nameraných výsledkov.

V predkladanom článku prezentujeme výsledky meraní Curieho teplôt (T_c), teplotných zmien magnetického stavu a výsledky analýz Mössbauerovej a rtg spektroskopie niektorých minerálov pochádzajúcich z mineralogických zbierok a troch vzoriek maghemitov synteticky pripravených inými autormi.

Experimentálna časť

Systém na meranie Curieho teplôt, ktorý sme použili, pozostáva:

1. Zo striedavého mostíka KLY-2 na meranie magnetickej susceptibility vyrábaného Geofyzikou, š. p., Brno.
 2. Z elektrickej piecky, do ktorej sa ukladá ampulka z kremenného skla s meranou vzorkou. Piecka je obklopená chladiacim plášťom, ktorý zabráňuje unikaniu tepla do okolitého prostredia a prehrievaniu meracieho systému. Chladiaci plášť pozostáva z nádoby z kremenného skla, v ktorej prúdi voda. Nútený obeh vody v plášti zabezpečuje ultratermostat.
 3. Z termočlánku Pt-PtRh na indikovanie zmeny teploty meranej vzorky. Termočlánok je zabudovaný v priestore elektrickej piecky, kam sa vkladá meraná vzorka.
 4. Z elektrického automaticky riadeného príkonového zdroja pripojeného na sieťové napätie. Zdroj privádza prostredníctvom jednofázového transformátora (220 V/24 V) elektrický príkon na nemagnetickú piecku.
 5. Z digitálneho voltmetra MT-100 na meranie termoelektrického napätia termočlánku Pt-PtRh.
- V súčasnosti je aparatura prispôbená na úplne automatizované meranie Cu-

rieových teplôt (T_c) vzoriek. Riadenie celého meracieho procesu, vykreslenie termomagnetickkej krivky a vyhodnotenie T_c bude riadiť počítač Geomix, vyrábaný v š. p. Geofyzika Brno.

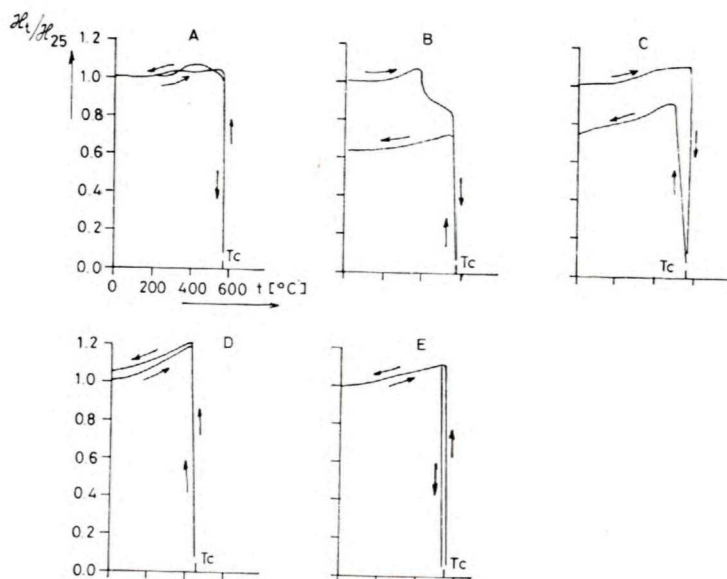
Meranie T_c je realizované na práškovej vzorke horniny objemu cca 0,25–0,50 cm³. Vzorke sa vkladá buď do otvorenej ampulky z kremenného skla (merania za prítomnosti vzdušného kyslíka), alebo je zatavená do ampulky z kremenného skla, v ktorej je pred zatavením vytvorené vysoké vákuum (merania za neprítomnosti kyslíka). Vzorky do vakuovanej ampulky z kremenného skla zatavil Bobek — sklársky technik Elektrotechnického ústavu SAV Bratislava.

Predmetná vzorka je v elektrickej nemagnetickej pecku kontinuálne vyhrievaná od laboratórnej teploty do cca 750 °C

(vyhriatie do 750 °C trvá cca 75 minút). Priebežne s krokom cca 10–15 °C sa meria zmena magnetickej susceptibility (χ) vzorky. Po ukončení vyhrievania sa vzorka plynule ochladzuje a opäť sa meria zmena χ až do laboratórnej teploty. Závislosť zmeny χ od teploty je zobrazená na obr. 1–4.

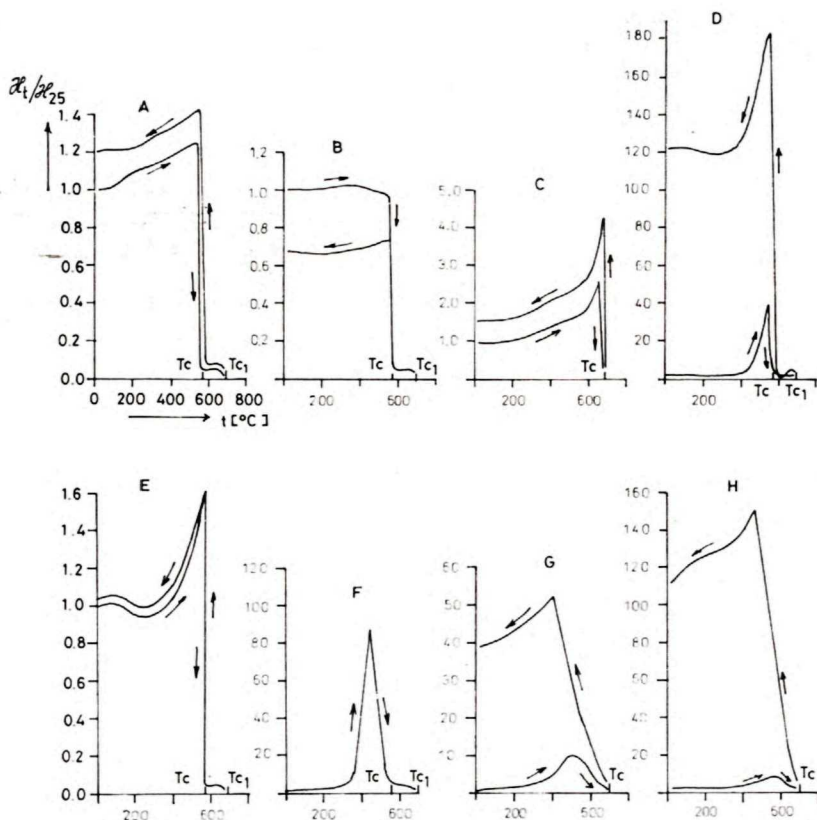
Z obrázkov vidieť, že okrem detegovania T_c minerálu môžeme z termomagnetických kriviek vypožorovať fázové zmeny nositeľov magnetizmu.

Zmenu fázového stavu vybraných minerálov sme sledovali aj metódou postupného vyhrievania a ochladzovania vzorky s krokom 50 až 100 °C (obr. 5). Vzorke sa v nemagnetickej peci zohreje na príslušnú teplotu a po vychladnutí na laboratórnu



Obr. 1. Termomagnetické krivky magnetitu. A — Gellivara, B — Sobotín, C — Priesečnice, D, E — Kokava (A, B, C, D — vzorka meraná na vzduchu, E — vzorka meraná vo vákuu), χ — magnetická susceptibilita, χ_{25} — pri izbovej teplote, χ_t — pri teplote t , T_c — Curieova teplota, $\rightarrow$ vyhrievanie vzorky, $\leftarrow$ chladnutie vzorky.

Fig. 1. Thermomagnetic curves of magnetite. A — Gellivara, B — Sobotín, C — Priesečnice, D, E — Kokava (A, B, C, D — the samples measured in the air, E — the sample measured in the vacuum), χ — magnetic susceptibility, χ_{25} — at room temperature, χ_t — at the temperature t , T_c — Curie temperature, $\rightarrow$ heating of the sample, $\leftarrow$ cooling of the sample.



Obr. 2. Termomagnetické krivky hematitu. A, B — Gellivara, C — Minas Gerais, D, E, H — Hradište u Kadane, F, G — Ejovice (A, D, E, F — vzorky merané vo vákuu, B, C, G, H — vzorky merané na vzduchu, E — opakované meranie), T_c — Curieova teplota magnetitu, T_{c1} — Curieova teplota hematitu.

Fig. 2. Thermomagnetic curves of hematite. A, B — Gellivara, C — Minas Gerais, D, E, H — Hradište u Kadane, F, G — Ejovice (A, D, E, F — the samples measured in the vacuum, B, C, G, H — the samples measured in the air, E — repeated measurements), T_c — Curie temperature of the magnetite, T_{c1} — Curie temperature of the hematite.

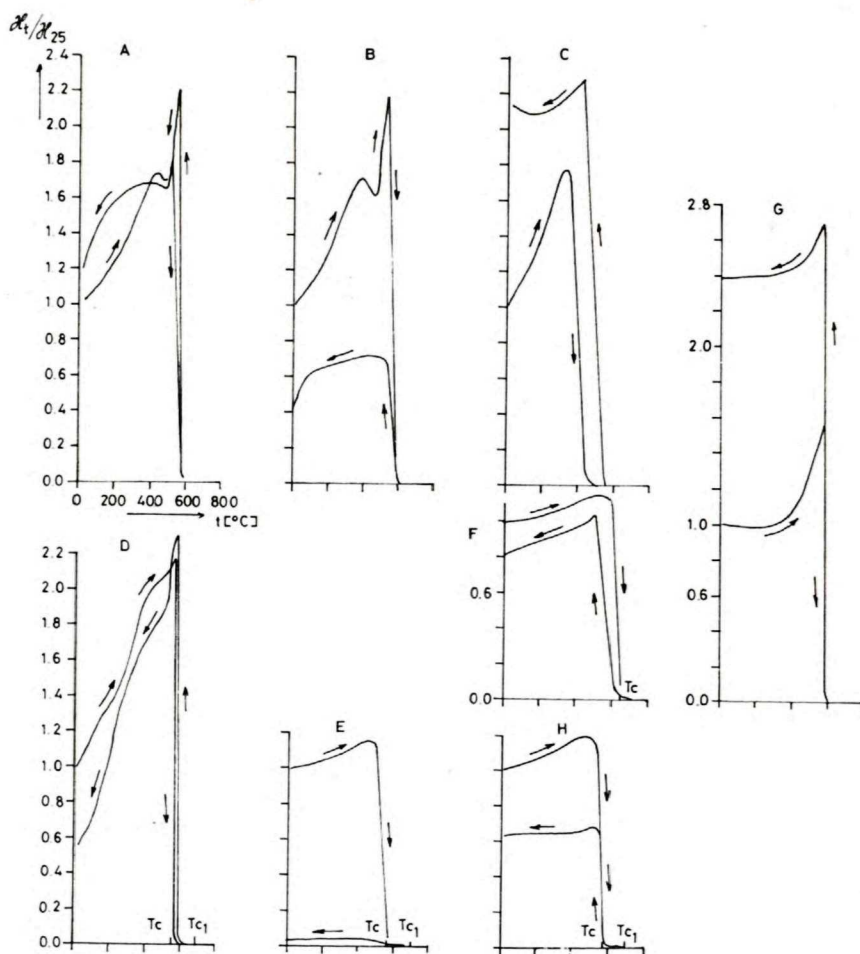
teplotu sa zmeria jej χ . Okrem práškových vzoriek možno fázové zmeny magnetickej frakcie sledovať aj na pevných vzorkách hornín. (Vo všetkých študovaných mineráloch sa zisťovala merná susceptibilita χ — susceptibilita na 1 gram látky.)

Stručná charakteristika skúmaných minerálov a základné výsledky

Magnetit — Fe_3O_4 . Študovali sme vzorky zo štyroch lokalít (obr. 1): Gellivara

(Švédsko) $\chi = 425\,384 \times 10^{-6}$ [SI], Sobotín $\chi = 658\,305 \times 10^{-6}$ [SI], Přísečnice — skarn $\chi = 459\,788 \times 10^{-6}$ [SI], Kokava — skarn $\chi = 298\,105 \times 10^{-6}$ [SI].

Magnetit lokality Gellivara bol analyzovaný röntgenovou difrakčnou analýzou (Toman, Geologický ústav SAV Bratislava). Vo vzorke Fe_3O_4 je prítomné malé množstvo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (obr. 6). Vzorky lokalít Sobotín a Přísečnice boli analyzované Mössbauerovou spektroskopiou (Lipka, 1986). Vzorka lokality Sobotín zodpovedá



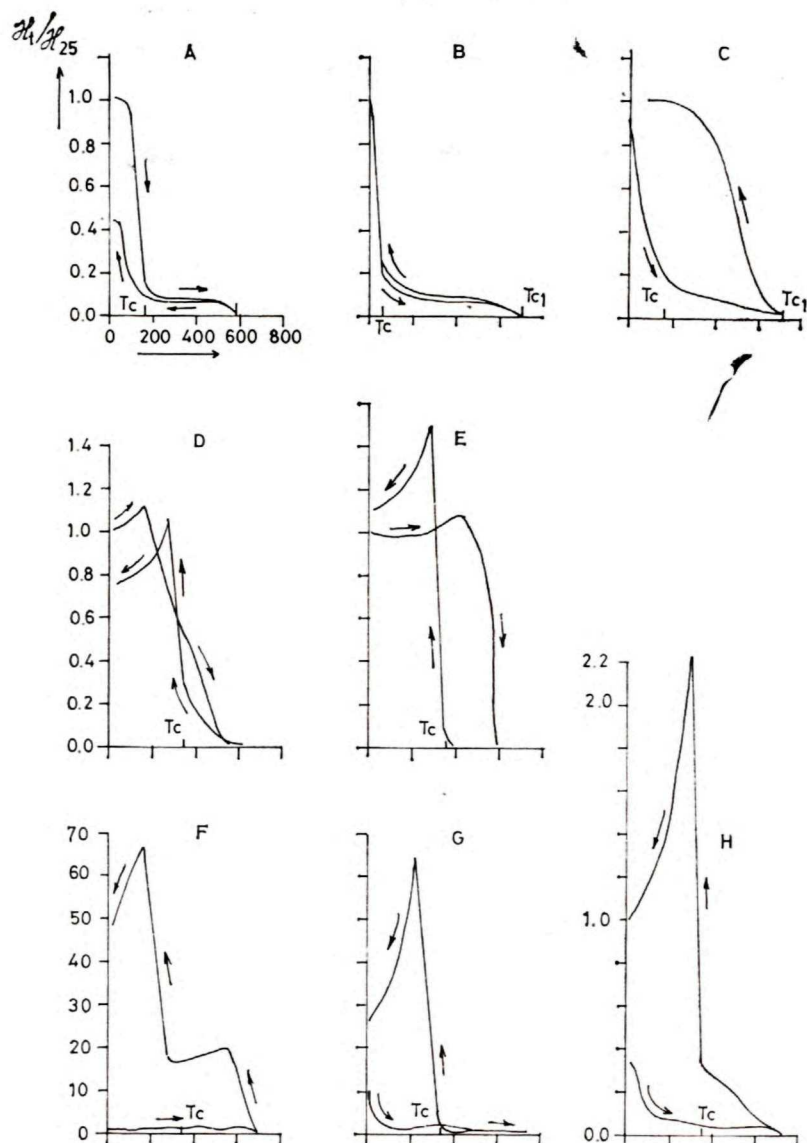
Obr. 3. Termomagnetické krivky syntetického maghemitu a martitu. A, B, C — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$; D, G — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -č. 236 — PRCHZ; E, H — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -č. 647—649; F — martit (A, B, E, F, G — vzorky merané na vzduchu, C, D, H — vzorky merané vo vákuu), T_c — Curieova teplota magnetitu, T_{c1} — Curieova teplota hematitu, (A — vyhrievanie iba 30 minút).

Fig. 3. Thermomagnetic curves of synthetic maghemite and martite. A, B, C — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$; D, G — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -no. 236 — PRCHZ; E, H — $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -no. 647-649; F — martite (A, B, E, F, G — the samples measured in the air, C, D, H — the samples measured in the vacuum), T_c — Curie temperature of the magnetite, T_{c1} — Curie temperature of the hematite (A — heating 30 minutes only).

magnetitu s nízkym stupňom nestechiometrie. Vzorka z lokality Prísečnice zodpovedá takmer stechiometrickému Fe_3O_4 (obr. 7). Paramagnetický dublet v strede spektra s relatívnou plochou 14,6 % môže

zodpovedať vysokosubstituovanému feritu, prípadne pyritu.

Z obr. 1 vidieť, že všetky vzorky okrem vzorky z lokality Kokava vykazujú T_c zodpovedajúce magnetitu. Vzorka z lokality



Obr. 4. Termomagnetické krivky ilmenitu a sulfidov. A, B — FeTiO_3 Jizerská lúka, C — FeTiO_3 vrastený v pegmatite, Dolné Bory, D — pyrotín Staré Ransko, E — pyrotín Zlaté hory, F — pyrotín + sfalerit + chalkopyrit Staré Ransko, G — markazit, H — pyrit + sfalerit (A — vzorka meraná vo vákuu, B, C, D, E, F, G, H — vzorky merané na vzduchu), T_c — Curieova teplota ilmenitu (alebo pyrotínu pre vzorky sulfidov), T_{c1} — Curieova teplota hematitu.

Fig. 4. Thermomagnetic curves of ilmenites and sulphides. A, B — FeTiO_3 Jizerská lúka, C — FeTiO_3 intergrown in pegmatite, Dolné Bory, D — pyrrhotite Staré Ransko, E — pyrrhotite Zlaté hory Mts., F — pyrrhotite + sphalerite + chalkopyrite Staré Ransko, G — markazite, H — pyrite + sphalerite (A — the sample measured in the vacuum; B, C, D, E, F, G, H — the samples measured in the air), T_c — Curie's temperature of the ilmenite (of pyrrhotite for the samples of sulphides), T_{c1} — Curie temperature of the hematite.

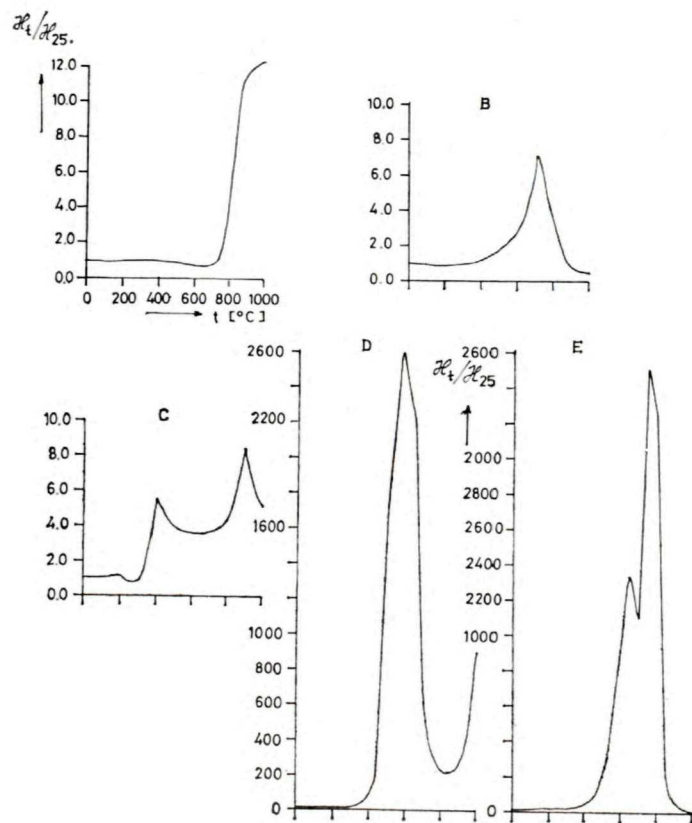
Kokava obsahuje podľa mineralogického opisu okrem magnetitu aj pyrotín a granát. Pyrotín sa na termomagnetickej krivke vzorky neprejavil. Vzorka z lokality Kokava vyhrievaná v prostredí vzdušného kyslíka vykazuje jednu diskretnú $T_c \approx 450^\circ\text{C}$. Pri vyhrievaní vzorky vo vákuu však vykazuje T_c blízku magnetitu. Pri teplotách 370 až 550°C vo vzorke z lokality Sobotín klesá χ . Tento efekt je pravdepodobne odrazom premeny $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na hematit. Röntgenová difrakčná analýza magnetitu z lokality Gellivara potvrdila prítomnosť malého množstva $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Na termomagnetickej krivke obr. 1 nie je prítomnosť hematitu detegovaná.

Magnetit vytvára tuhé roztoky s mnohými spinelidmi, ktoré môžu byť ďalej

oxidované. Podľa Pečerského et al. (1975) vytvára magnetit tuhé roztoky s hematitom, ktoré sa môžu vyskytovať v podobe homogénnych zŕn. Termomagnetické krivky takýchto tuhých roztokov vykazujú jednu diskretnú hodnotu T_c medzi 575 až 675°C .

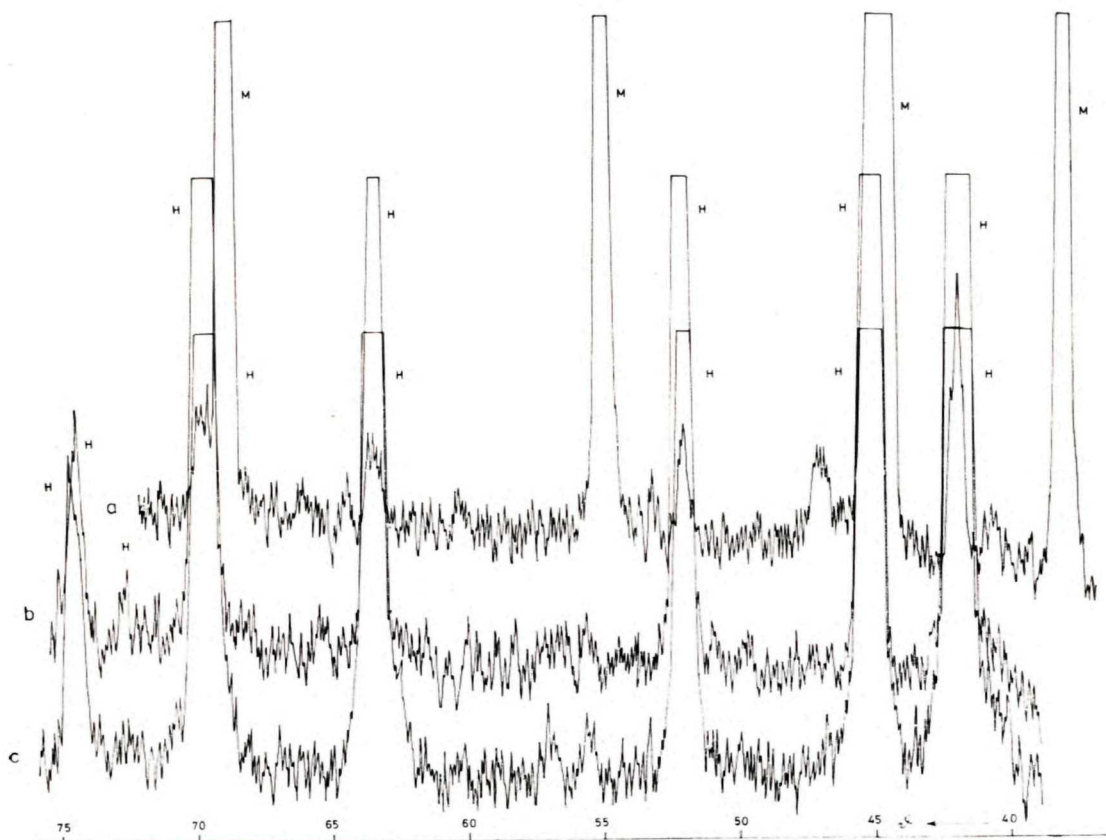
Hematit — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Skúmali sme vzorky z 5 lokalít (obr. 2): Gellivara (Švédsko) $\chi = 73\,585 \times 10^{-6}$ [SI], Minas Gerais (Brazília) $\chi = 2\,164 \times 10^{-6}$ [SI], Hradište u Kadane $\chi = 475 \times 10^{-6}$ [SI], Ejpvovice $\chi = 571 \times 10^{-6}$ [SI], Rudňany (spekularit) $\chi = 371 \times 10^{-6}$ [SI].

Výsledky rgt difrakčnej analýzy potvrdzujú, že vo vzorke z lokality Gellivara je prítomný iba $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Toman, písomná informácia). Hematit bez pozorovanej zmeny bol potvrdený aj vo vzorke, ktorá



Obr. 5. Termomagnetické krivky hematitu, ilmenitu, pyritu a markazitu, určenie zmeny magnetickej susceptibility (χ) vzorky horniny po postupnom vyhriatí a ochladnutí vzorky minerálu. A — FeTiO_3 Ekersund, B — FeTiO_3 Tefrov vrch, C — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (spekularit) Rudňany, D — pyrit, E — markazit (A, B, C — vzorky merané na vzduchu).

Fig. 5. Thermomagnetic curves of hematite, ilmenites, pyrite and markazite, the determination of magnetic susceptibility (χ) change of the samples after their consequent heating and cooling. A — FeTiO_3 Ekersund, B — FeTiO_3 Tefrov vrch hill, C — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (spekularite) Rudňany, D — pyrite, E — markazite (A, B, C — the samples measured in the air).



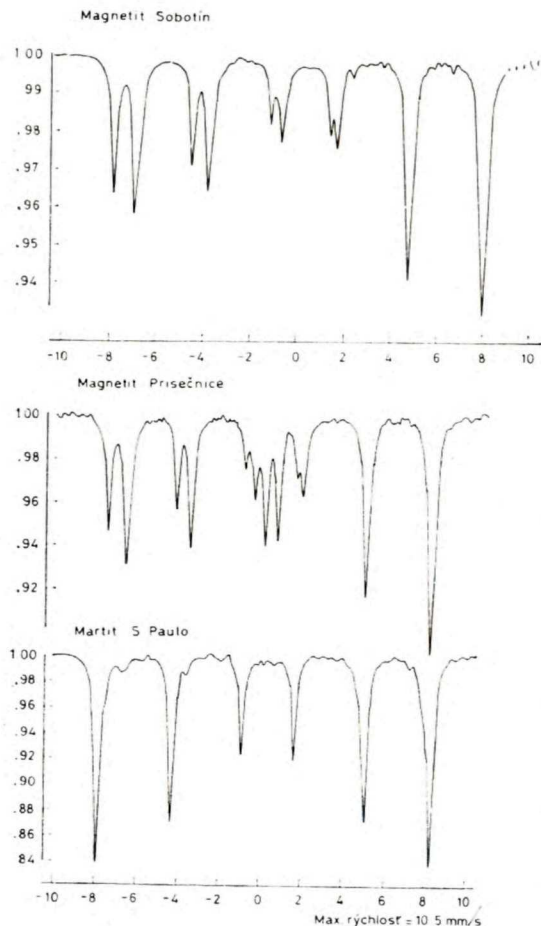
Obr. 6. Výsledky rtg difrakčnej analýzy. a — magnetit Gellivara, b — hematit Gellivara, c — hematit Gellivara po teplotnom spracovaní vzorky, M — magnetit, H — hematit.

Fig. 6. The results of X-ray diffraction analysis. a — magnetite Gellivara, b — hematite Gellivara, c — hematite Gellivara after temperature treatment of the sample, M — magnetite, H — hematite.

bola vyhriata na teplotu 750 °C, vychladnutá na laboratórnu teplotu a znovu analyzovaná (obr. 6). Podľa Lipku et al. (1986) je vo vzorke prítomný iba α -Fe₂O₃ (obr. 8). Vzorka z lokality Minas Gerais zodpovedá čistému hematitu (Lipka, písomná informácia), vzorka z lokality Hradište u Kadane obsahuje Fe iba v podobe α -Fe₂O₃ (obr. 9). Vzorky z lokalít Gellivara a Hradište u Kadane boli analyzované aj po ich vyhriatí na 750 °C a vychladnutí na izbovú teplotu. V Mössbauerových spektrách bol dominujúcou zložkou opäť

α -Fe₂O₃, avšak okrem hematitu sa vo vzorkách nachádza i magnetit s relatívnym zastúpením 15,4 % (Gellivara; obr. 8) a 17 % (Hradište u Kadane; obr. 9). Výsledky Mössbauerovej analýzy vzorky oolického hematitu z Ejpvíc (obr. 9) ukazujú, že hematit nie je vo vzorke čistý, že okrem paramagnetických zlúčenín s Fe²⁺ a Fe³⁺ iónmi môže byť v štruktúre hematitu viazaná H₂O (Lipka et al., 1986). Pri vzorke spekularitu sa jedná o čistý α -Fe₂O₃ (obr. 9).

Hematit sa v horninách považuje za se-



Obr. 7. Mössbauerove spektrá vzoriek magnetitu a martitu.

Fig. 7. Mössbauer spectra of the samples of the magnetites and martite.

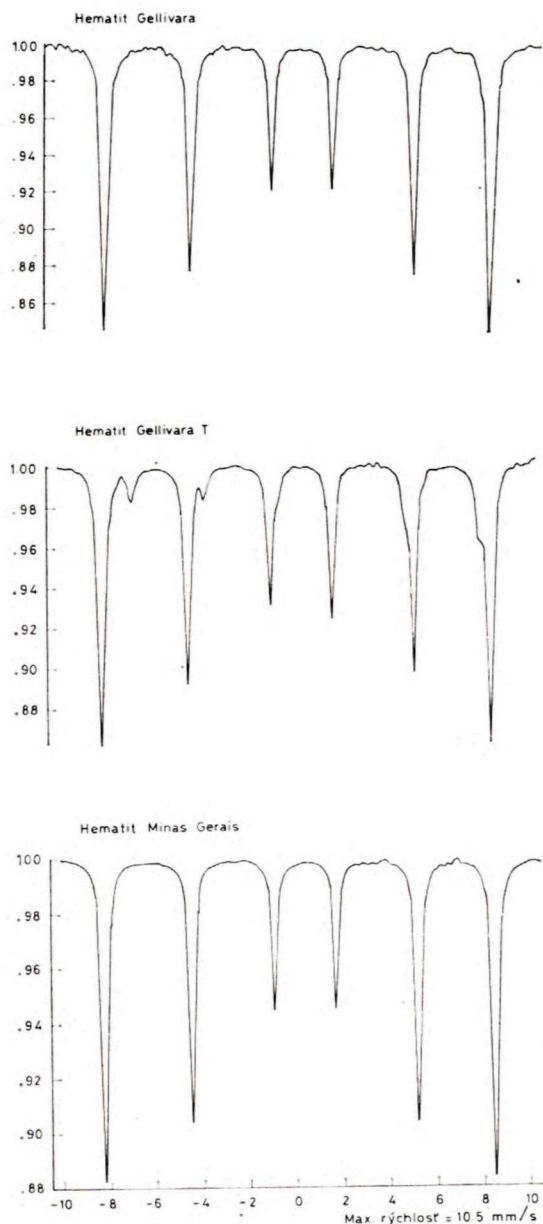
kundárny minerál. Z prehľadu o mernej magnetickej susceptibilite vidieť, že najvyššiu χ má vzorka z lokality Gellivara. Z termomagnetických kriviek vidieť, že minerál vykazuje 2 Curieove teploty — T_c zodpovedajúcu Fe_3O_4 a T_c zodpovedajúcu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a to pri meraniach vzorky vo vzdušnom kyslíku (obr. 2).

Po vyhriatí vzorky na 750°C a jej vychladnutí na vzduchu χ poklesne (premena v prospech $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), vo vákuu χ vzrastie (premena v prospech Fe_3O_4 ; obr. 2).

Vzorka z lokality Minas Gerais vykazuje pri jej meraní vo vzdušnom kyslíku iba jednu hodnotu T_c , zodpovedajúcu hematitu, a po vychladnutí vzorky mierny nárast χ . Mössbauerove spektrum potvrdzuje, že sa jedná o čistý $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Hematit lokality Hradište a oolitický hematit lokality Ejpvovice vykazujú približne zhodné, nízke hodnoty χ . Pri vyhrievaní vzorky vo vzdušnom kyslíku i vo vákuu do teploty 750°C a po vychladnutí sa v oboch vzorkách výrazne mení magnetický stav (obr. 2). Pri opakovanom meraní vo vákuu si vzorka z lokality Hradište zachovala vlastnosti zodpovedajúce stavu po jej prvom vyhriatí. Po vyhriatí vzorky lokality Hradište vo vákuu do teploty 750°C sa vo vzorke zistil magnetit s $T_c \approx 580^\circ\text{C}$ a hematit s $T_c \approx 680^\circ\text{C}$. Pri vyhrievaní vzoriek z oboch lokalít vo vzdušnom kyslíku je z termomagnetической krivky možné indikovať iba jednu diskretnú hodnotu T_c . Taktiež z termomagnetической krivky v priebehu ochladzovania vzorky nie je možné vyhodnotiť okrem $T_c \approx 680^\circ\text{C}$ (hematit) prítomnosť iného magnetického minerálu. Výsledky meraní vo vákuu svedčia v prospech vzniku magnetitu i hematitu. Za prítomnosti kyslíka pri vyhrievaní však nevylučujeme možnosť vzniku tuhého roztoku hematitu a magnetitu. V uvedených vzorkách je evidentný prechod z pôvodne paramagnetického stavu na stav feromagnetický alebo ferimagnetický.

Spekularit z lokality Rudňany je podľa výsledkov Mössbauerovej analýzy čistý $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s prítomnosťou paramagnetickej zložky s Fe^{2+} iónom. Je veľmi slabo magnetický ($\chi = 371 \times 10^{-6}$ [SI]). Pri vyhrievaní vzorky v prostredí vzdušného kyslíka a po vychladnutí nastáva zmena jeho magnetického stavu: pri teplote 400°C má χ hodnotu blízku hodnote $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lokality Minas Gerais, po vyhriatí na 900°C a vychladnutí nadobúda vzorka 8,5-krát vyš-



Obr. 8. Mössbauerove spektrá vzoriek hematitu. T — výsledky analýz po tepelnom spracovaní vzoriek (vyhriatie vzorky do 750 °C a vychladnutie na izbovú teplotu).

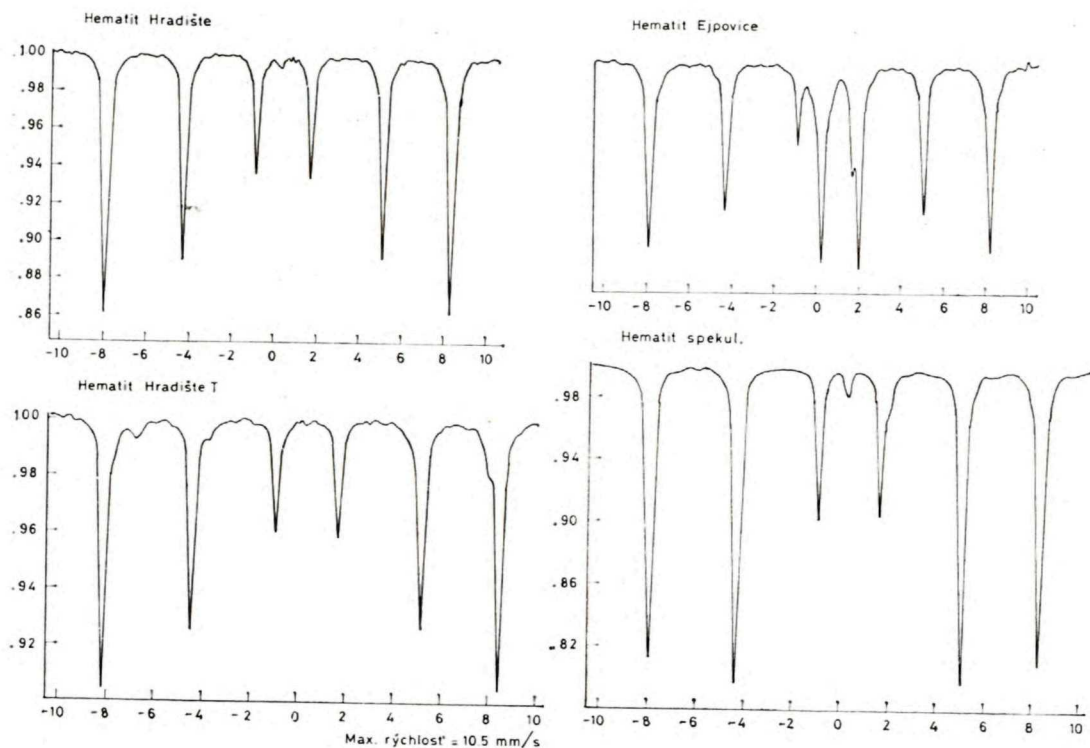
Fig. 8. Mössbauer spectra of the samples of the hematite. T — the results of the analysis after the temperature treatment of the sample (heating up to 750 °C and cooling up to room temperature).

šiu hodnotu χ , ako bola pôvodná. Ukazuje sa, že pôvodne paramagnetická zložka s Fe^{2+} iónom sa mení na fero- alebo ferimagnetickú.

Maghemit — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Mössbauerove analýzy troch synteticky pripravených vzoriek pochádzajúcich z dvoch laboratórií (obr. 3) získané z Katedry jadrovej fyziky a energetiky Elektrotechnickej fakulty SVŠT Bratislava (Lipka, písomná správa) priniesli tieto výsledky: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ — kobaltovaný $\chi = 288\,594 \times 10^{-6}$ [SI], $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-č. 236 PRCHZ}$ — kobaltovaný $\chi = 266\,816 \times 10^{-6}$ [SI], $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-č. 647-649}$ — čistý $\chi = 470\,769 \times 10^{-6}$ [SI].

Prvé dve uvedené vzorky obsahujú maghemit a cca 35 % kobaltového feritu, ktorý je vytvorený tzv. kobaltovaním na povrchu častíc maghemitu. Mössbauerova analýza vzoriek bola urobená (okrem základného merania) po zmeraní Curieho teplôt (vyhriatie vzoriek do 750 °C a vychladnutie na izbovú teplotu) vo vákuu (obr. 10). Vo vzorke č. 236 PRCHZ nedošlo takmer k žiadnej fázeovej zmene, zato výrazná zmena nastala vo vzorke $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$, v ktorej sa pozoroval prechod maghemitu na substituovaný magnetit. V strede spektra je paramagnetický dublet zodpovedajúci zlúčenine s Fe^{2+} (obr. 10).

Vzorka $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-č. 647-649}$ mala pred meraním Curieho teplôt (T_c) $\chi = 470\,769 \times 10^{-6}$ [SI], po zmeraní T_c za prístupu vzduchu bola $\chi = 8\,620 \times 10^{-6}$ [SI], po zmeraní T_c vzorky vo vákuu bola $\chi = 306\,000 \times 10^{-6}$ [SI]. Výsledky analýz pomocou Mössbauerovej spektroskopie ukázali (obr. 10), že po tepelnom spracovaní do 750 °C vo vákuu a vychladnutí na izbovú teplotu bolo vo vzorke 39 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 61 % Fe_3O_4 . Z termomagnetických kriviek na obr. 3 (E a H) vidieť, že k prudkému prechodu z ferimagnetického do paramagnetického stavu (náhly pokles magnetickej susceptibility takmer k nule) dochádza pri teplote okolo 580 °C.



Obr. 9. Mössbauerove spektrá vzoriek hematitu. T — výsledky analýzy po tepelnom spracovaní vzorky.

Fig. 9. Mössbauer spectra of the samples of the hematite. T — the results of the analysis after the temperature treatment of the sample.

Neelova (alebo Curieho) teplota hematitu sa na termomagnetickú krivku neprejavuje, alebo je tento prejav veľmi nevýrazný.

Prudký pokles magnetickej susceptibility takmer k nule nastáva vo vzorke $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ (obr. 10 A, B) a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-č. 236 PŘCHZ}$ (obr. 10 D a G) pri teplote cca 580 °C. Výnimkou sú výsledky vzorky $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ vo vákuu (obr. 10 C), kde sa prudký pokles χ pozoroval cca pri 420 °C, avšak pri chladnutí vzorky k prudkému vzrastu χ dochádza opäť pri teplote okolo 580 °C.

Vo vzorkách $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-č. 236 PŘCHZ}$ dochádza k prudkému nárastu χ po tzv. Hopkinsonovu teplotu, vo vzorke

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-č. 647-649}$ je tento nárast χ veľmi pozvoľný (obr. 3).

Zdá sa, že vyhodnotenie Curieho teplôt maghemitov z prevedených meraní nie je reálne, lebo podľa Staceyho a Banerjeeho (1974) pri teplotách nad 350 °C maghemit konvertuje na hematit. Výsledky analýz však ukazujú, že pri termomagnetických meraniach vzniká vo vákuu z maghemitu prednostne magnetit spolu s podradnejšie sa vyskytujúcim hematitom. Pri vyhrievaní vzorky maghemitu na vzduchu asi prednostne vzniká hematit, paralelne však vzniká magnetit.

Maghemit je silne magnetickým minerálom. Podobne ako magnetit má obrátenú spinelovú štruktúru. Termodynamické

ky je metastabilný. Podľa Staceyho a Banerjeeho (1974) sa pri teplotách nad 350 °C mení na stabilnejší hematit s romboedrickou štruktúrou.

Maghemit vzniká nízko teplotnou oxidáciou magnetitu v rozsahu teplôt 150–250 °C. Proces prebieha tak, že Fe^{2+} ióny difundujú na povrch zrna, oxidujú a vznikajú Fe^{3+} ióny. V kryštálovej mriežke vznikajú vakancie. Vzorec pre maghemit (Stacey, Banerjee, 1974) je $\text{Fe}^{3+}_{8/3} \square_{1/3}\text{O}_4$ (kde $\square$ znázorňuje vakancie). Ak je v počiatčnom zrne magnetitu malé množstvo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, prebiehajú dva konkurujúce si procesy. Okrem pomalej premeny magnetitu na maghemit prebieha autokatalytický rast hematitu, ktorý sa v tomto zmiešanom kryštáli stáva dominujúcim. V prípade nahromadených puklín v pôvodnom magnetite sa tvoria zárodky $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tak, že výsledkom oxidácie je zmes magnetitu, maghemitu a hematitu.

Premena maghemitu na hematit je závislá od prítomnosti iných substituentov v mriežke (napr. Mg, Mn, Al). Experimenty nasvedčujú, že prítomnosť substituentov zvyšuje teplotu kryštalografickej premeny a znižuje T_c . Všeobecne sa pozorovalo, že maghemit s prítomnosťou substituentov je oveľa rezistentnejší na premenu ako čistý minerál (Stacey, Banerjee, 1974).

Na základe sledovania zmien maghemitu s teplotou v prostredí plynného hélia, keď $\frac{2}{3}$ maghemitu zostávali nezmenené, považuje Aharoni et al. (in Stacey, Banerjee, 1974) maghemit za mechanickú zmes dvoch odlišných zlúčenín (A a B): $\text{A-Fe}_{5/3}\square_{1/3}\text{O}_4$; $\text{B-H}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (hydrogén, ferit).

Podľa Pečerského et al. (1975) pri náhrevoch vo vákuu sa maghemit redukuje na magnetit a nemení sa na hematit.

Ďalších autorov (Kushiro, 1960; Banerjee, 1969 in Stacey, Banerjee, 1974) viedli výsledky pokusov k názoru, že prechod maghemitu na hematit má monotropickú

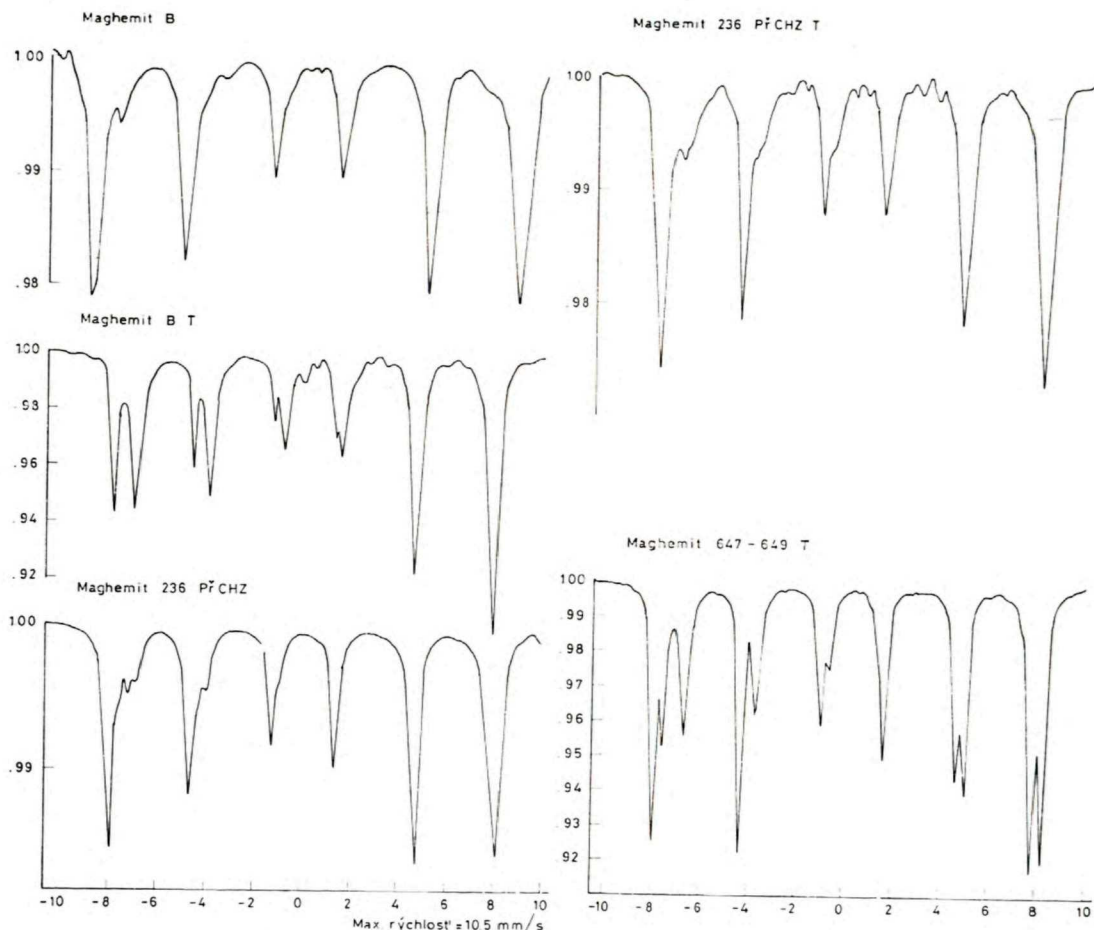
povahu, že proces môže prebiehať pri takmer ľubovoľných teplotách i pri izbovej teplote. Početné efekty a nečistoty, ktoré ovplyvňujú prechod maghemitu na hematit, celý problém tak výrazne komplikujú, že sa kvantitatívne nedá objasniť.

Z magnetického a paleomagnetického hľadiska je veľmi dôležitý poznatok, že ak nachádzame prípady koexistencie maghemitu a hematitu v hornine, hematit je dôsledkom oxidácie maghemitu. Horniny, ktoré obsahujú maghemit, majú sekundárne komponenty NRMP chemického pôvodu. Extrapoláčne metódy rôznych autorov (Brown, Jonson, 1962; Banerjee, Bartholin, 1970 in Stacey, Banerjee, 1974) poskytujú hodnotu $T_c \approx 750$ °C. Maghemitu sa zložením blížila i niektoré oxidované magnetity.

Martit. Podľa Mössbauerovej analýzy 1 vzorky z lokality Sao Paulo z Brazílie ($x = 10\,263 \times 10^{-6}$ [SI]; obr. 3) je jej hlavnou zložkou hematit (cca 76,8 %). Vo vzorke je prítomný i magnetit a možno pripustiť i prítomnosť maghemitu (obr. 7; Lipka et al., 1986).

Daná vzorka vykazuje jednu diskretnú $T_c \approx 660$ °C. Je pravdepodobné, že sa jedná o tuhý roztok magnetitu a hematitu.

Pri martitizácii sa podľa reakcie $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ magnetit mení na hematit. Tento druh premeny možno očakávať v oblastiach s horúcou klímou v povrchovej časti horúcich lávových prúdov vulkanických hornín. Martitizácia magnetitu je lokálne zistená i v hydrotermálnych a metamorfovaných ložiskách. Pri atmosferickom vetraní napr. vulkanických hornín s prítomnosťou titanomagnetitov dochádza k ich odmiešaniu a oxidácii s veľmi pestrým vývojom medziproduktov, pričom môže postupne vznikáť magnetit, ilmenit, rutil (alebo anatas) a hematit. Magnetit sa pri vetraní môže ďalej meniť, väčšinou prednostne na maghemit, za priaznivých podmienok i na hematit.



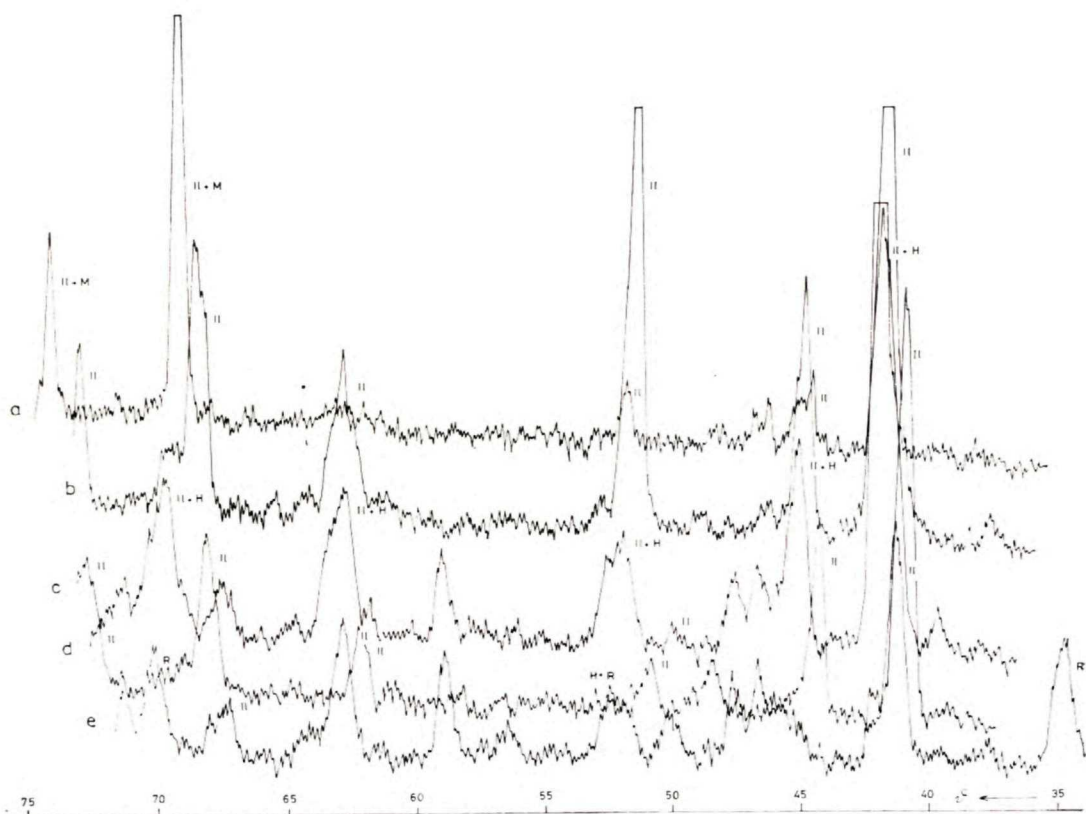
Obr. 10. Mössbauerove spektrá vzoriek syntetického maghemitu. T — výsledky analýzy po tepelnom spracovaní vzorky.

Fig. 10. Mössbauer spectra of the samples of synthetic maghemite. T — the results of the analysis after the temperature treatment of the sample.

Ilmenit — FeTiO_3 . Ilmenit z rýžovísk Jizerská lúka vykázal $\chi = 277\,395 \times 10^{-6}$ [SI], vrastený v pegmatite (Dolné Bory) $\chi = 753 \times 10^{-6}$ [SI], z Ekersundu (Nórsko) $\chi = 2\,266 \times 10^{-6}$ [SI], z Tefrovho vrchu $\chi = 387 \times 10^{-6}$ [SI] (obr. 4). Vo vzorke ilmenitu z lokality Jizerská lúka je podľa Tomana (písomná informácia) prítomný aj magnetit (obr. 11), podľa Lipku et al. (1986) zase zmes hematitu, maghemitu a substituovaného magnetitu (obr. 12). Mössbauerovo spektrum z lokality Dolné

Bory zodpovedá ilmenitu (obr. 12). Vzorky z lokalít Ekersund a Tefrov vrch boli analyzované pred a po tepelnom účinku do teploty $1\,000^\circ\text{C}$ v prostredí vzdušného kyslíka (obr. 11). Z röntgenových difrakčných záznamov vidieť, že v oboch vzorkách sa pred tepelným účinkom zistil iba ilmenit. Po vypálení na vzduchu do teploty $1\,000^\circ\text{C}$ a vychladnutí na laboratórnu teplotu je vo vzorkách prítomný aj hematit a rutil (obr. 11).

Termomagnetické krivky študovaných



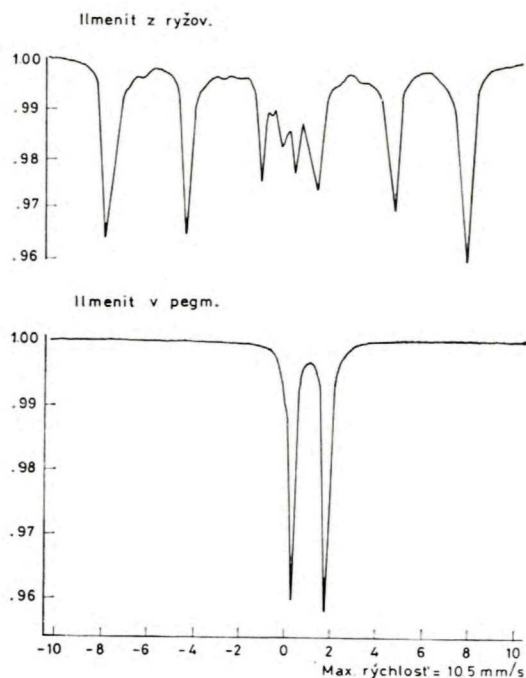
Obr. 11. Výsledky rtg difrakčnej analýzy ilmenitu. a — Jizerská lúka, b — Ekersund, c — Ekersund po vypálení, d — Tefrov vrch, e — Tefrov vrch po vypálení, H — hematit, Il — ilmenit, M — magnetit, R — rutil.

Fig. 11. The results of X-ray diffraction analysis of the ilmenite. a — Jizerská lúka, b — Ekersund, c — Ekersund after heating treatment, d — Tefrov vrch, e — Tefrov vrch after heating treatment, H — hematite; Il — ilmenite, M — magnetite, R — rutile.

ilmenitov poukazujú na kvalitatívnu odlišnosť jednotlivých vzoriek. Ilmenit z Jizerskej lúky pri meraní vo vákuu i vzdušnom kyslíku vykazuje 2 Curieove teploty. Pri meraní vo vákuu $T_c \approx 160^\circ\text{C}$, $T_{cl} \approx 580^\circ\text{C}$, pri meraní vo vzdušnom kyslíku $T_c \approx 100^\circ\text{C}$, $T_{cl} \approx 690^\circ\text{C}$. Po vyhriatí na 750°C a ochladzovaní sa vzorka kvalitatívne nemení (obr. 4). Podobný charakter má i termomagnetická krivka lokality Dolné Bory ($T_c \approx 260^\circ\text{C}$, $T_{cl} \approx 690^\circ\text{C}$). Po vyhriatí na 750°C a ochladzovaní vzniká

vo vzorke iba jeden magnetický minerál — hematit — s $T_c \approx 690^\circ\text{C}$ (obr. 4). Z obr. 5 vidieť, že po vyhriatí vzorky FeTiO_3 nad 750°C a jej vychladnutí vznik hematitu výrazne ovplyvní magnetický stav. Podobne dochádza k vzniku hematitu pri vyhriatí FeTiO_3 lokality Tefrov vrch na teplotu od 400 do 700°C . Pri vyšších teplotách pozorovať pokles χ .

Ilmenit je pri izbovej teplote paramagnetikum. Spontánna magnetizácia čistého ilmenitu je takmer nulová. Pridávaním he-

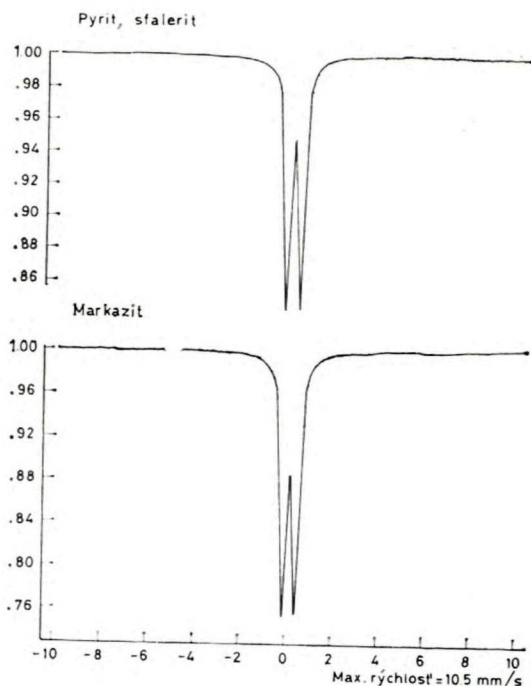


Obr. 12. Mössbauerove spektrá vzoriek ilmenitu.

Fig. 12. Mössbauer spectra of the samples of the ilmenite.

matitu vzniká hematitovo-ilmenitový tuhý roztok a spontánna magnetizácia sa zvyšuje. Pri čistom ilmenite nie je možné očakávať vznik termoremanentnej (TRMP) alebo chemickej (CRMP) remanentnej magnetickej polarizácie. Ak ho však sprevádza na titán chudobný magnetit, pri vyhriatí nad 575°C a ochladzovaní pod túto teplotu môže za prítomnosti magnetického poľa nadobudnúť TRMP, pri vyhriatí a ochladzovaní pod uvedenou teplotou zase CRMP. Podobne vzniká TRMP v hematitovo-ilmenitových tuhých roztokoch.

Z paleomagnetického hľadiska je veľmi dôležité, že v hematitovo-ilmenitových tuhých roztokoch pri približne rovnocennom zastúpení hematitu a ilmenitu v roztoku vzniká samoreverzná RMP.



Obr. 13. Mössbauerove spektrá vzoriek sulfidov.

Fig. 13. Mössbauer spectra of the samples of the sulphides.

Sulfidy. Vzorky z 5 lokalít (obr. 4, 5) vykazujú hodnoty χ : pyrotín Staré Ransko $42\,270 \times 10^{-6}$ [SI], pyrotín Zlaté hory $43\,448 \times 10^{-6}$ [SI], pyrotín, sfalerit a chalkopyrit Staré Ransko $33\,524 \times 10^{-6}$ [SI], pyrit a sfalerit 41×10^{-6} [SI], markazit 81×10^{-6} [SI].

Analyzované boli iba vzorky pyritu (so sfaleritom) a markazit. Pyrit a sfalerit zodpovedá zloženiu FeS_2 kubickej kryštalografickej modifikácie, markazit tiež zloženiu FeS_2 romboedrickej kryštalografickej modifikácie (na základe vyhodnotenia Mössbauerových spektier; obr. 13; Lipka et al., 1986).

Veľmi zvláštnou skupinou minerálov z hľadiska premien sú Fe sulfidy. Pred vyhodnotením ich Curieových teplôt si vopred všimnime závislosť magnetickej

susceptibility (χ) pôvodne paramagnetických minerálov — pyritu ($\chi = 41 \times 10^{-6}$ [SI]) a markazitu ($\chi = 81 \times 10^{-6}$ [SI]) od teploty (obr. 5). Vidieť, že po vyhriatí vzoriek v prostredí vzdušného kyslíka nad 400°C (pyrit) a nad 450°C (markazit) a ich vychladnutí na laboratórnu teplotu zaznamenávame výrazný nárast χ pyritu s maximom pri 560°C spôsobený postupnou premenou FeS_2 na magnetit (tento typ premeny opísal Orlický a Lexa, 1987). Markazit má maximálnu hodnotu χ pri teplote 750°C . Z obr. 5 vidieť, že veľkosť χ vychladnutej vzorky je závislá od toho, na akú teplotu bola vzorka vyhriata. Napr. po vyhriatí markazitu na 760°C a vychladnutí na laboratórnu teplotu získala vzorka extrémne vysokú $\chi = 202\,000 \times 10^{-6}$ [SI].

Z obr. 4 vidieť, že počas kontinuálneho vyhrievania vzorky pyritu a markazitu v prostredí vzdušného kyslíka nenarastá χ , ale, naopak, postupne klesá. Pri kontinuálnom vyhrievaní vzorky pyrotínu so sfaleritom a chalkopyritom nenastávajú takmer žiadne zmeny χ . Netypické termomagnetické krivky sú registrované pri kontinuálnom vyhrievaní v prostredí vzdušného kyslíka vzoriek pyrotínu z lokalít Staré Ransko a Zlaté hory. Curieove teploty vymedzené termomagnetickou krivkou nezodpovedajú pyrotínu, ale sú blízke magnetitu. Termomagnetické krivky vymedzujúce T_c pyrotínu sú zistené až po vyhriatí vzoriek do 750°C a spätnom chladnutí vzorky (obr. 4). Termomagnetické krivky pri chladnutí vzorky podobne vymedzili T_c zodpovedajúcu pyrotínu i pri vzorke ďalšieho pyrotínu, pyritu a markazitu. Je pravdepodobné, že pri vyhriatí študovaných sulfidov FeS a FeS_2 do teploty 750°C (vyhrievanie trvá cca 50 minút) a ich vychladnutí vzniká v nich prednostne pyrotín. Pri vyhrievaní vzorky pyrotínu cca $5^\circ\text{C}/\text{min}$. však termomagnetická krivka už počas vyhrievania vymedzu-

je Curieho teplotu cca 320°C (zodpovedajúcu pyrotínu) podobne ako pri chladnutí vzorky. Vo vzorkách pyrotínu so sfaleritom a chalkopyritom a pyritu so sfaleritom je Curieovými teplotami indikovaná i prítomnosť hematitu (okrem pyrotínu pri ochladzovaní vzoriek od teploty 750°C).

V prírode nachádzame obvyčajne sulfidy s pozvoľným narastaním koncentrácie vakancií. Ak sulfid vzniká ochladzovaním horniny, pri cca 300°C nastávajú súčasne dva procesy. Pri prvom dochádza k degradácii usporiadania, vznikajú prechodné fázy $\text{Fe}_{1-x}\square_x\text{S}$, ktoré sú charakterizované výsledným magnetickým momentom v pôvodne antiferomagnetickom mineráli. Pri druhom paralelnom procese sú rôzne chemické fázy homogenizované tak, že vzniká výsledná chemická zlúčenina s určitou koncentráciou vakancií. Za niektorých podmienok môže dochádzať k samoreverzii RMP (Stacey, Banerjee, 1974).

Záver

V článku sú prezentované výsledky merania Curieových teplôt a zmien magnetického stavu Fe oxidov, ilmenitov a Fe sirnikov.

Výsledky štúdia poukázali, že niektoré hematity (z lokalít Hradište u Kadane a Ejpovic), ilmenity lokality Dolné Bory, Ekersund, Tefrov vrch, sulfidy (pyrit a markazit) pri ich vyhriatí za opísaných podmienok a vychladnutí na laboratórnu teplotu prechádzajú z pôvodne paramagnetického na fero-alebo ferimagnetický stav.

Ďalej sme poukázali na premeny magnetitov a na zmeny magnetického stavu hematitov (z lokalít Hradište u Kadane a Ejpovice), ilmenitov a sulfidov (FeS_2) vplyvom tepelného účinku v prostredí vzdušného kyslíka i vo vákuu.

Výsledky sú získané štúdiom izolovaných minerálov. Ak však zvažujeme, že

v horninách je väčšina zo študovaných minerálov bežným nositeľom magnetizmu a paleomagnetizmu a že minerály spolu s horninami sa v priebehu ich vzniku i počas ďalšieho pretrvávania až doteraz nachádzajú vo veľmi variabilných podmienkach podmieňujúcich ich premeny, výsledné magnetické a paleomagnetické charakteristiky sú odrazom premien minerálov a zmien ich magnetického stavu.

Literatúra

- Betechtin, A. G. 1955: Mineralógia. Bratislava, SNTL.
- Lipka, J. et al. 1986: Mössbauerova spektroskopia vulkanických hornín, IV. etapa. Manuscript — Katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT Bratislava.
- Orlický, O. 1986: Paleomagnetizmus intravulkanických až subvulkanických intruzívnych hornín z oblasti stredného Slovenska. *Miner. slov.*, 18, 35—50.
- Orlický, O. 1986a: Paleomagnetizmus a petromagnetické vlastnosti intruzívnych hornín z oblasti Slanských vrchov. *Miner. slov.*, 18, 349—360.
- Orlický, O. 1986b: Paleomagnetism of selected Plio-Quaternary volcanic rocks of Methana peninsula and small volcanic centers in NW Aegean Arc in Greece. *Zbor. geol. Vied.*, 20, 82—102.
- Orlický, O. 1987: Magnetické a paleomagnetické vlastnosti ako dôsledok premien minerálov v horninách. *Miner. slov.*, 19, 45—59.
- Orlický, O., Lexa, J. 1987: Štúdium magnetických a paleomagnetických vlastností premenených hornín vrhu LX-15 z oblasti Kremnických vrchov. *Miner. slov.*, 19, 339—351.
- Pečerskij, D., Bagin, V. J., Brodskaja, S. U., Šaronova, Z. V. 1975: Magnetizmus i uslovija obrazovaniya izveržennych gornych porod. Moskva, Nauka.
- Stacey, F. D., Banerjee, S. K. 1974: The physical principles of rocks magnetism. Amsterdam — London — New York, Elsevier.
- Soffel, H. C., Deutsch, E. R., Appel, E., Eisenach, P., Petersen, N. 1982: The domain structure of synthetic stoichiometric TM 10-TM 75 and Al-, Mg-, Mn- and V-doped TM 62 titanomagnetites. *Physics Earth Planet. Interiors*, 30, 336—346.

The determination of Curie temperatures and magnetic phase state of the Fe and Fe-Ti minerals on the base of the change of their magnetic susceptibility with the temperature

In recent years much effort in paleomagnetism has been directed towards the detection of the carriers of the magnetism in the rocks. There has not been available a simple method for the detection of magnetic minerals in our laboratory up to the present.

We constructed an accessory (apparatus) combined to the KLY-2 kappa bridge (produced by the Geophysical Institute Brno) which has been employed for the determination of the Curie temperatures (T_c) of magnetic minerals. Several results concerning the detection of magnetic minerals of volcanic rocks were published by Orlický in last years (1986a, 1986b, 1987, 1987a). There were recognised some experimental difficulty due to the fact that the carriers of the magnetism represent very large spectrum of heterophase solid solutions in natural rock samples. Hence it seems reasonable to study quasi pure magnetic minerals coming from mineralogical collec-

tions. The Fe and Fe-Ti minerals (magnetites, hematites, maghemites, martite, ilmenites and sulphides) were studied. The mineralogical composition of these material were tested by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy (Figs. 6—13) as well as by magnetic measurements. Schematic curves of magnetic susceptibility (χ) versus temperature are shown in figs. 1—5. We can see that there are various shapes of χ -t curves on the figs. 1—5.

There are conspicuous differences between the shapes of χ -t curves of single-domain (SD) and multi-domain (MD) grains according to Soffel et al. (1982). While in true titanomagnetites of MD magnetic grains should be approximately constant over rather extended positive temperature interval (except a characteristic low-temperature peak close to the isotropic point of MD magnetite), SD magnetic grains exhibit a pronounced variation of

κ with temperature.

An conspicuous variation of κ with temperature can be affected also by the presence of the impurities (cation-substitutes) and vacancies in the crystalline lattice. Chemical formula for the maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is $\text{Fe}^{3+}_{8/3}\square_{1/3}\text{O}_4$. The most iron — deficient sulphide is pyrrhotite, which may be represented by $\text{Fe}_{0.875}\square_{0.125}\text{S}$ ($\square$ = cation vacancy).

All samples of the magnetites (Fig. 1), the magnetite which is present in the hematite from the loc. Gellivara (Fig. 2) and the martite from Sao Paulo (Fig. 3) have exhibited a multi-domain behaviour in view of the above mentioned considerations.

The conspicuous variation of κ with temperature of other hematites, maghemites and pyrrhotites is still a matter of dispute. The typical increase of κ with temperature of synthetic maghemites (Fig. 3) is characteristic for SD grains behaviour. But there is not clear which portion of the influence is created by a substitutes (the grains of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — No 236 PŘCHZ are covered by the cobalt on their surface), vacancies in the crystalline lattice, or if it is a matter only of single-domain structure.

The results of the analyses of the samples from Hradište locality can serve as an example of conspicuous change of magnetic phase state (Fig. 2). This sample is hematite, according to Mössbauer analyses (Fig. 8). Original specific magnetic susceptibility (κ) is very low ($\kappa = 475 \times 10^{-6}$ (SI)). But after heating to 700 °C and cooling to room temperature $\kappa = 61\,000 \times 10^{-6}$ SI κ -t curves show that there is an increasing of the κ within 400–530 °C, and abrupt decreasing of the κ within 530–575 °C during heating in air, or in vacuum. An alteration of material to magnetite occurs within 400 to 530 °C temperature interval. Abrupt decreasing of κ (530–575 °C) corresponds to blocking temperature and T_c of the magnetite. Other part

of the κ -t curve up to cca 680 °C corresponds to present hematite in the sample.

We can see a peculiar shape of κ -t curve and very sharp peak of κ on the curve during cooling, as well as on the curves κ -t during repeated measurements of the same sample (Fig. 2). Conspicuous peak of κ about 550 °C should be corresponds to the Hopkinson effect.

Similar changes of magnetic-phase-state has been detected for oolitic hematite from Ejpo-vice (Fig. 2), for ilmenites (Figs. 4, 5 except of ilmenite from Jizerská lúka locality), as well as for sulphides (Figs. 4, 5).

Maghemite is thermomagnetically metastable mineral. It converts to the more stable rhomboedral hematite structure on heating to temperature above 350 °C in air, or to the magnetite on heating up to 600 °C in vacuum.

The κ -t curves show that as well as in vacuum (Fig. 3) magnetite on heating in air, is supposed to be the main product of maghemite alteration.

Peculiar behaviour of κ -t curves show pyrrhotites and FeS_2 sulphides during their heating (Figs. 4, 5). Pyrrhotite is mostly pronounced only during cooling of the sulphide. (But the T_c of the sample corresponds to the pyrrhotite — $T_c \approx 320$ °C also during heating, if the time of heating is about 5 °C/min.) The following explanation can be accepted: it is usual in nature to find quenched sulphide with a gradation of vacancy concentration. When annealed at temperatures of the order of 300 °C, two processes occur simultaneously. First, the disordered vacancies in the intermediate $\text{Fe}_{1-x}\square_x\text{S}$ phases approach ordered arrangement, producing a net ferrimagnetic moment in previously antiferromagnetic materials. Second, the different chemical phases are homogenized to produce a single chemical composition with a common vacancy concentration (Stacey, Banerjee, 1974).