

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИСКУССТВЕННОЙ CRM И pTRM МЕТОДОМ ТЕЛЬЕ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ТИТАНОМАГНЕТИТА

© 2020 г. В. И. Максимочкин¹, *, Р. А. Грачев¹, А. Н. Целебровский¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва, Россия

*E-mail: maxvi@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 27.06.2019 г.

Принята к публикации 30.12.2019 г.

Изучена искусственная химическая остаточная намагниченность (CRM), полученная на базальтовой породе из рифтовой зоны Красного моря, содержащей в исходном состоянии титаномагнетит с температурой Кюри 203–208°C. CRM образовывалась путем отжига образцов при температуре 355°C в течение 4.5–350 ч в магнитном поле индукцией 100 мкТл. Термомагнитный анализ показал, что с ростом времени отжига протекает процесс однофазного окисления, степень которого нарастает и достигает максимального значения после 110 ч отжига. Выявлено, что последующий нагрев образцов до 600°C в среде аргона приводит к гомогенизации однофазно-окисленного титаномагнетита. При увеличении времени отжига до 350 ч начинается процесс его окислительного распада. CRM, а также CRM и парциальная термоостаточная намагниченность (pTRM) исследованы с использованием процедуры Телье–Кое. Напряженность магнитного поля (B_{calc}), рассчитанная в температурном интервале 355–475°C по химической намагниченности, образованной при временах отжига 4.5, 16.5 и 40.5 ч (CRM^{4.5}, CRM^{16.5} и CRM^{40.5}), оказалась занижена на 55, 48–52 и 16–34% соответственно. Разница между расчетным полем и истинным с ростом степени однофазного окисления уменьшается. Значения B_{calc} , рассчитанные в температурном интервале 475–580°C по CRM^{40.5} и CRM¹¹⁰, соответствующих высокой степени однофазного окисления, оказались заниженными на 69–72 и 62–63%. Последний результат обусловлен минералогическими изменениями титаномагнетита при нагревах в Телье-экспериментах. Контроль минералогических изменений при определении палеонапряженности предлагается вести не только по check-point, но и по разнице в разрушении остаточной намагниченности в Телье-экспериментах и при термочистке.

Ключевые слова: титаномагнетит, палеомагнетизм, метод Телье, химическая остаточная намагниченность, термоостаточная намагниченность.

DOI: 10.31857/S0002333720030047

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование изверженных горных пород для решения задач палеомагнетизма предполагает, что естественная остаточная намагниченность (NRM) является термоостаточной (TRM). Эта намагниченность несет информацию о величине и направлении магнитного поля, в котором происходило излияние лавы и образование изверженной породы, например, базальта. Основным магнитным минералом базальтов, определяющим его магнитные свойства, является титаномагнетит. Известно [O'Reilly, 1967], что титаномагнетит базальтов в условиях дна океана может окисляться с течением времени с сохранением структуры шпинели. Такое окисление получило название однофазного. Однофазное окисление титаномагнетита приводит к образованию катионодефицитного титаномагнетита, или титано-

магнетита. При химических преобразованиях минералов в магнитном поле Земли может образовываться химическая намагниченность (CRM), свойства которой могут отличаться от свойств первичной TRM [Draeger, 2006; Максимочкин, 2015; Грибов и др., 2017]. Эта намагниченность ухудшает палеоинформативность NRM изверженных пород.

Свойства CRM сложны и зависят от особенностей магнитных минералов. В работах [Johnson, 1973; Nishitani, 1989] экспериментально было показано, что в ходе однофазного окисления на титаномагнетитовых наночастицах образуется CRM, направление которой совпадает с направлением внешнего поля, а величина и стабильность соизмерима с TRM. С другой стороны, имеются свидетельства, что при низкотемпературном однофазном окислении направление CRM определяется

направлением первичной TRM [Özdemir, 1987] и не зависит от направления поля образования в случае слабых магнитных полей. Таким образом, принимая за данность, что естественная остаточная намагниченность вулканических пород есть TRM, существует вероятность ошибочного определения величины и направления древнего магнитного поля.

Диагностирование CRM в вулканических породах является очень сложной задачей. Исследование свойств искусственно созданной в лаборатории CRM показывает, что имеются противоречивые данные о распознавании CRM и TRM в горных породах. Сходство спектров блокирующих температур для TRM и CRM титаномагнетита, отмечаемое авторами [Грибов, 2017; Draeger, 2006], делает их неразличимыми при выполнении процедуры Телье–Кое [Сое, 1967]. В тоже время, величина магнитного поля, определяемая по CRM, оказывается занижена по отношению к полю ее образования на 7–56% [Draeger, 2006; Грибов, 2017; Щербаков, 2017]. Причем, разница между расчетной и действующей при образовании CRM величиной магнитного поля уменьшается с 53–56 до 7–13% с увеличением температуры отжига с 350 до 450°C [Грибов, 2017; Щербаков, 2017]. Эти результаты были получены по CRM титаномагнетита со степенью окисления, близкой к единице. Остается неясным, как изменяются свойства CRM титаномагнетита с ростом степени его окисления, возможно ли распознать CRM и TRM на промежуточных стадиях окисления титаномагнетита. Нами [Максимочкин, 2015] было показано, что CRM частично окисленного титаномагнетита океанических базальтов можно распознать в NRM по различию спектров температур Кюри исходной TRM и вторичной CRM. Расчетное значение магнитного поля (B_{calc}), определенное методом Телье по части рTRM, наложенной на CRM при температурах ниже температуры отжига (T_{an}), оказалось близко к величине лабораторного магнитного поля (B_{lab}), а в температурном интервале выше температуры формирования CRM – примерно в 3 раза ниже B_{lab} .

Настоящая работа посвящена более детальным исследованиям свойств CRM и рTRM и их комбинации на различных стадиях окисления титаномагнетита, оценке возможности распознавания CRM и TRM в базальтах, а также анализу возможных ошибок определения палеонапряженности магнитного поля методом Телье.

2. ОБРАЗЦЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования формирования и свойств химической намагниченности в титаномагнетите проводились на образце толеитового базальта П72/4, добытого во время 30-го рейса (1980 г.) исследо-

вательского судна “Академик Курчатов” со дна рифтовой зоны юга Красного моря в области с координатами 17°56.00' с.ш. и 40°05.60' в.д. Согласно тектонической схеме [Монин, 1985] образец был отобран из базальтового ложа голоценового возраста.

Для проведения лабораторных исследований было подготовлено примерно 90 кубиков с размером ребра 1 см. Информация о фазовом и структурном состоянии ферромагнитных зерен была получена путем комплексных исследований магнитной минералогии, включающей сканирующую электронную микроскопию, рентгеноструктурный и спектроскопический анализ, а также термоманитные эксперименты и измерения параметров петель магнитного гистерезиса.

Точки Кюри (T_c) определялись по зависимости магнитной восприимчивости от температуры – $k(T)$ на воздухе и в аргоне на установке МФК1-А фирмы AGICO и по зависимости намагниченности $M(T)$ в поле индукцией 0.24 Тл на вибрационном магнитометре. Намагниченность насыщения ферромагнитных зерен (M_s) определялась по кривой намагничивания с максимальным значением магнитного поля 1.4 Тл, при этом учитывался вклад в намагниченность парамагнитной матрицы базальта, который определялся по линейной части зависимости намагниченности от поля в интервале 1–1.4 Тл. Измерение остаточной намагниченности насыщения (M_r), коэрцитивной силы (B_c) и остаточной коэрцитивной силы (B_{cr}), а также регистрация роста химической намагниченности при температуре отжига проводились на вибрационном магнитометре ВМА-1 [Максимочкин, 2003]. Остаточная намагниченность образцов измерялась ротационным магнитометром JR-6A фирмы AGICO.

Рентгеновскую дифрактометрию магнитной фракции исходных образцов проводили на порошковом дифрактометре Powder XRD (Rigaku RINT Ultima+). Химический состав отдельных магнитных зерен проводился на сканирующем электронном микроскопе: Cold-FE SEM (Hitachi S-4500), оборудованный шестью видами сигнальных детекторов вокруг камеры.

Химическая остаточная намагниченность (CRM^t) создавалась путем выдержки образцов-дублей при температуре $T_{an} = 355^\circ\text{C}$ в магнитном поле $B_{lab} = 100$ мкТл в течение времени t , при нормальном давлении кислорода. Температура во время отжига поддерживалась с точностью 1°C. Эти эксперименты, а также нагревы при проведении экспериментов Телье проводились в печи, помещенной в трехслойный экран из пермаллоя с остаточным магнитным полем менее 100 нТл. Нагрев осуществлялся путем пропускания переменного тока по бифилярной однослойной обмотке из нихромовой проволоки. Устройство имело два отсека. В пространстве первого отсека образец

нагревался до заданной температуры, выдерживался в течение 2–3 мин, после этого быстро перемещался в “холодное” пространство и охлаждался либо в отсутствии магнитного поля, либо в заданном магнитном поле, которое создавалось встроенным в отсек соленоидом. Установка позволяла одновременно нагревать 4 образца кубической формы с размером ребра 1 см³. Продолжительность нагрева, а также охлаждения составляли около 15 мин каждый. Лабораторное поле при создании рTRM в циклах Телье было направлено в ту же сторону, что и при создании CRM.

На образцах-дублях, после измерения величины CRM¹, дополнительно создавалась парциальная термоостаточная намагниченность рTRM. Для этого образец снова нагревался до T_{an} в отсутствие магнитного поля и охлаждался до комнатной температуры в магнитном поле 100 мкТл. Полученные CRM¹ и CRM¹ + рTRM исследовали методом Телье в модификации Кое [Coe, 1967] с применением процедуры check-point [Coe, 1978] для контроля химических преобразований в процессе эксперимента.

Методика проведения экспериментов Телье была такая же, как в работе [Грибов, 2017] и включала в себя парные нагревы на воздухе до последовательно возрастающих температур: первый шаг (нагрев–охлаждение) – в нулевом поле, второй – нагрев в нулевом поле, последующее охлаждение в поле B_{lab} . Для контроля минералогических изменений титаномагнетита в Телье-экспериментах выполнялись дополнительные возвратные нагревы до более низких температур для проверки величины парциальной термоостаточной намагниченности в предыдущих циклах Телье (процедуры check-point). Причем, для расчета рTRM-check-point образец нагревался до температуры текущего шага размагничивания T_i и охлаждался в отсутствие магнитного поля, далее нагревался до температуры $T_j < T_i$, для которой надо было рассчитать check-point и охлаждался до комнатной температуры в поле, далее снова нагревался в отсутствие магнитного поля до температуры T_i и охлаждался в магнитном поле для получения рTRM, соответствующей температуре T_i . В целом, каждый эксперимент Телье включал в себя 16–18 парных нагревов до последовательно возрастающих температур, вплоть до 580°C, и 8–9 возвратных нагревов. Результаты измерений в процессе выполнения процедуры Телье–Кое представлялись в виде диаграмм Араи–Нагата [Nagata et al., 1963].

В исходном состоянии и после различных времен отжига на образцах-дублях измерялись магнитные характеристики M_s , M_{rs} , B_c , B_{cr} и проводился термомагнитный анализ.

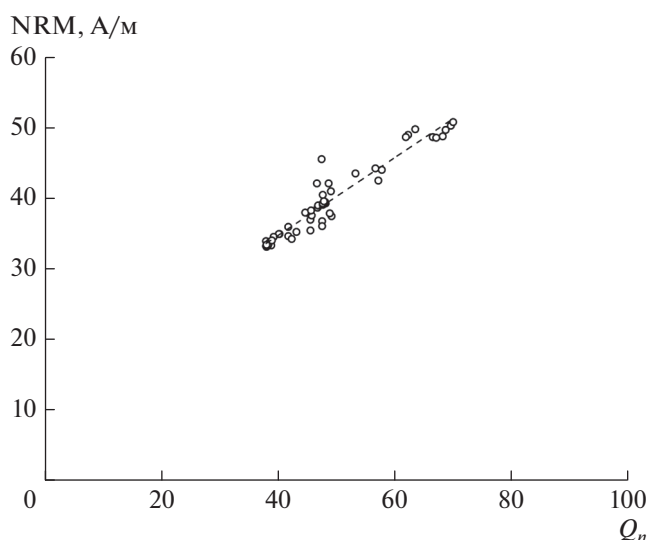


Рис. 1. Соотношение между NRM и параметром Q_n образцов-дублей базальта П72/4.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

3.1. Характеристики титаномагнетитовых зерен дублей базальта П72/4 в исходном состоянии

Естественная остаточная намагниченность дублей образца П72/4 в исходном состоянии варьировалась в пределах 33.1–50.6 А/м ($NRM_{mean} = 39.6$ А/м), магнитная восприимчивость (k) – в пределах $(1.77–2.38) \times 10^{-2}$ ед. СИ ($k_{mean} = 2.03 \times 10^{-2}$ ед. СИ), параметр Кенигсбергера (Q_n), рассчитанный по формуле $Q_n = NRM/(k \cdot H)$, где $H = 40$ А/м, – в пределах 38–70 ($Q_{n_mean} = 49$).

Зависимость NRM от Q_n , близкая к линейной (рис. 1), свидетельствует о том, что разброс естественных магнитных характеристик дублей вероятнее всего связан с небольшим отличием в размерах зерен титаномагнетита, обусловленным скоростью остывания различных участков базальта в естественных условиях.

Измерения гистерезисных характеристик и расчет отношений $B_{cr}/B_c = 1.35–1.42$, $M_{rs}/M_s = 0.25–0.29$ для дублей образца П72/4 показали, что структура ферримагнитных зерен согласно критерию Дея [Day, 1977] соответствует псевдо-однодоменному (PSD) состоянию.

Термомагнитный анализ (рис. 3, кривая I, и рис. 4, кривая I) показал, что титаномагнетитовые зерна базальтов в магнитном отношении однофазны. Значения температуры Кюри дублей образца П72/4, определенные по $k(T)$ и по $M(T)$ оказались близки ($T_c^k = 208 \pm 5^\circ\text{C}$, $T_c^M = 203 \pm 10^\circ\text{C}$).

По данным сканирующей электронной микроскопии рудная фракция образца П72/4 в состоянии NRM представлена небольшими зернами титаномагнетита (ТМ) скелетной неправильной

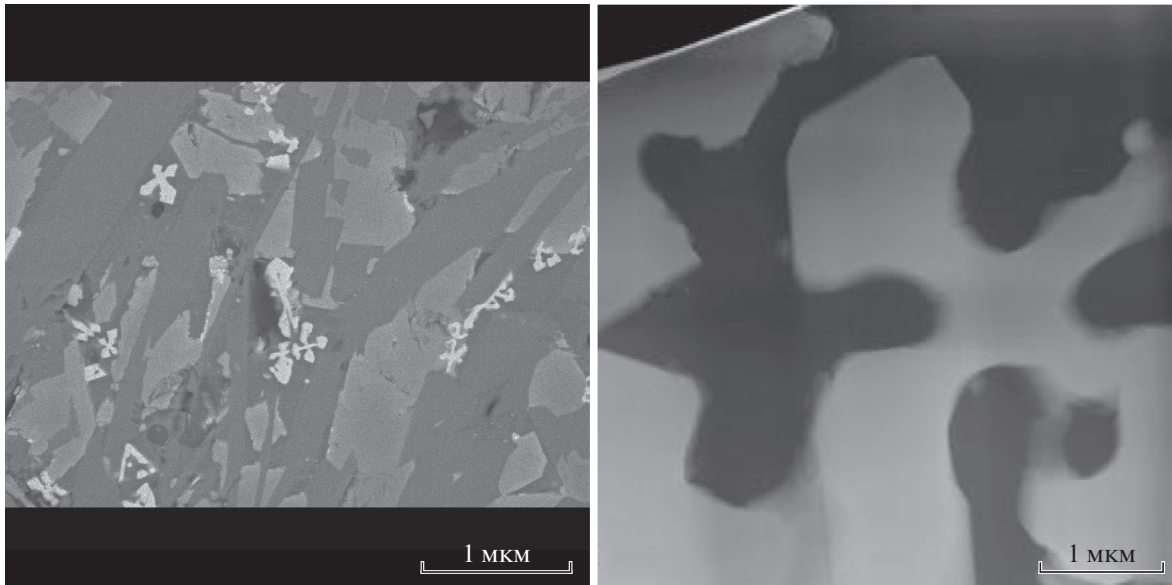


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения полированных участков образца П72/4 в обратнорассеянных электронах.

формы (рис. 2), которая указывает на высокую скорость охлаждения магмы, характерную для океанических базальтов. Зерна ТМ довольно однородны, а их максимальный размер не превышает 6–8 мкм.

Микронзондовый анализ показал, что содержание ульвошпинели в ТМ зернах образца П72/4 составляет 49.9–55.08%. Среднее значение расчетной температуры Кюри $T_c^{calc} = 193^\circ\text{C}$, определенной по содержанию Fe_2TiO_4 [Richards, 1973] с учетом примесей Mg (1.17 атом %) и Al (2.38 атом %), оказалось близко к измеренной T_c (табл. 1). Рентгеноструктурный анализ дал значение постоянной решетки титаномагнетита $a = 8.4545 \text{ \AA}$. T_c и a , определенные нами, оказались довольно близки к значению $T_c = 200^\circ\text{C}$ и постоянной решетки $a = 8.4560 \text{ \AA}$, полученным на базальте этого же номера в работе [Grigov, 2018]. Можно заключить, что титаномагнетит базальта П72/4 имеет состав,

близкий к стехиометрическому, т.е. достаточно хорошо сохранился и может быть использован для исследования влияния окисления на магнитные свойства титаномагнетита и экспериментального моделирования формирования химической остаточной намагниченности.

3.2. Влияние времени отжига при 355°C на магнитные свойства титаномагнетита

Результаты термомагнитного анализа дублей образца П72/4 после отжига в течение 4.5, 16.5, 40.5, 110 и 350 ч показаны на рис. 3, рис. 4 и в табл. 1. Видно, что с ростом времени отжига температура Кюри исходного титаномагнетита растет: после отжига при 355°C в течение 350 ч температура Кюри выросла с 203 до 497°C. На кривых $M(T)$ и $k(T)$ после отжига образцов в течение 4.5 ч можно выделить две температуры Кюри. Для времени выдержки 16.5 ч, характер зависимости $M(T)$ так-

Таблица 1. Магнитные характеристики и степень окисления титаномагнетита базальта П72/4 после различного времени отжига при 355 °C

t , ч	CRM, А/м	k_{mean} , 10^{-2} , ед. Си	B_c , мТл	B_{cr} , мТл	M_{rs} , А/м	M_s , А/м	T_c^M , °C (нагрев в воздухе)	T_c^k , °C (нагрев в аргоне)	T_c^k , °C (охлаждение в аргоне)	Z
0.0	0.0	2.03	12.8	16.9	661	2580	203	208	207	≈ 0
4.5	17.9	2.84	10.4	14.6	763	3210	265, 415	270, 423	210	0.17–0.68
16.5	24.7	3.40	9.4	14.3	784	3380	280, 442	442	223	0.22–0.79
40.5	28.4	3.50	9.9	14.6	772	3420	447	452	226	0.81
110	26.0	3.93	9.2	14.5	738	3923	477	463	216	0.93
350	—	—	10.1	16.8	747	4150	498, 570	481	360	≈ 1

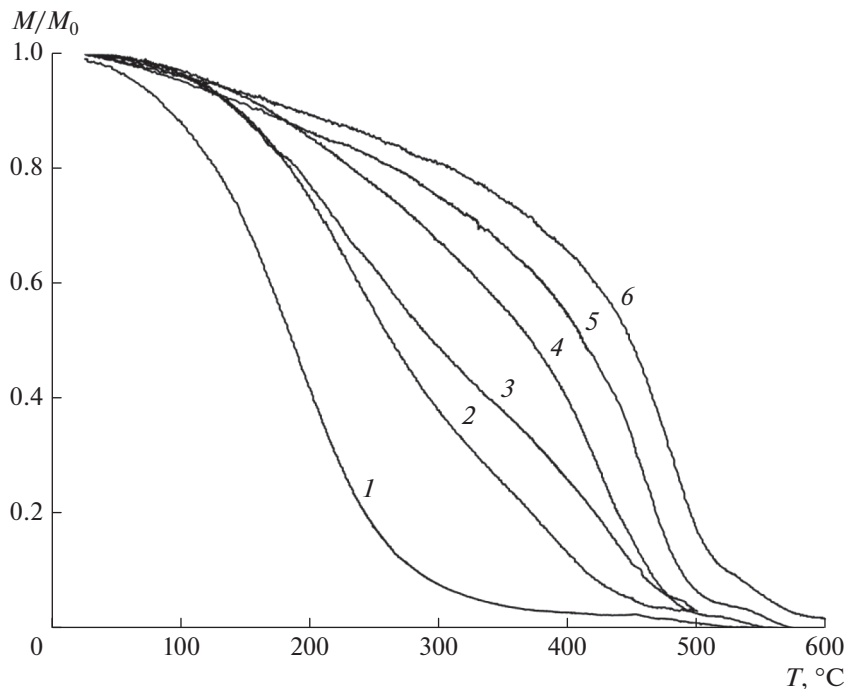


Рис. 3. Зависимость намагниченности в поле 0.24 Тл от температуры — $M(T)$ образцов базальта П72/4 в исходном состоянии и отожженных при 355°C при нормальном давлении кислорода: 1 — исходное состояние, 2 — отжиг в течение 4.5 ч, 3 — 16.5 ч, 4 — 40.5 ч, 5 — 110 ч, 6 — 350 ч.

же свидетельствует о наличии двух магнитных фаз, а зависимости $k(T)$ — о наличии одной магнитной фазы, при этом максимум Гопкинсона “размазан”. После выдержки в течение 40.5 ч на зависимостях $k(T)$ и $M(T)$ видно наличие одной магнитной фазы. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к формированию магнитной фазы с температурой Кюри $T_c \approx 570^\circ\text{C}$, близкой к T_c магнетита (кривые 5, 6 на рис. 3 и рис. 4).

Степень окисления (Z), рассчитанная по максимальным значениям T_c [Nishitani, 1982] после отжига в течение 4.5, 16.5, 40.5 и 110 ч, оказалась равна 0.68, 0.79, 0.81 и 0.93 соответственно. Результаты оценки степени окисления после 110 ч отжига довольно хорошо согласуются с данными работы [Gribov, 2018], полученными на базальтах этого же номера после 200-часового отжига при 350°C.

С ростом времени отжига наблюдается рост намагниченности насыщения, примерно в 1.5 раза. Магнитная жесткость B_c и B_{cr} после первых же нагревов до T_{an} уменьшалась на 15–20% и практически не изменялась вплоть до 110 ч. Увеличение выдержки образцов при $T = 355^\circ\text{C}$ до 350 ч привело к росту B_c и M_{rs} примерно на 5% и росту B_{cr} — на 15% (рис. 5). По-видимому, рост магнитной жесткости связан с началом структурных преобразований метастабильного титаномагнетита и может быть обусловлен, согласно работе [Shcherbakov, 2017], развитием упругих напряжений из-за

когерентного сопряжения кристаллических решеток магнитных фаз, образующихся при распаде катион-дефицитного титаномагнетита.

Отдельный интерес представляют результаты термомагнитного анализа, полученные при нагреве образцов в различной атмосфере. Было обнаружено, что после нагрева до 600°C в среде аргона температура Кюри образцов, предварительно отожженных при T_{an} в течение 110 ч и менее, уменьшалась до значения, близкого к первоначальному (рис. 4, табл. 1). После отжига при T_{an} в течение 350 ч этого эффекта не наблюдалось (рис. 4, кривая 6). Характер изменения магнитных свойств свидетельствует о том, что при термическом воздействии при T_{an} в течение 110 ч в титаномагнетите исследованных базальтов протекает процесс, в основном, однофазного окисления, который является обратимым. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Параметр элементарной ячейки $a = 8.455 \text{ \AA}$ титаномагнетита после отжига его в течение 110 ч при $T = 355^\circ\text{C}$ уменьшился до $a = 8.417 \text{ \AA}$. После последующего нагрева до 600°C в среде аргона параметр элементарной ячейки восстановился до исходного состояния $a = 8.455 \text{ \AA}$.

При увеличении времени отжига до 350 ч, начинается процесс распада однофазно окисленного титаномагнетита. В этом случае, восстановить исходное состояние титаномагнетита путем нагрева образца до 600°C в среде аргона не удастся.

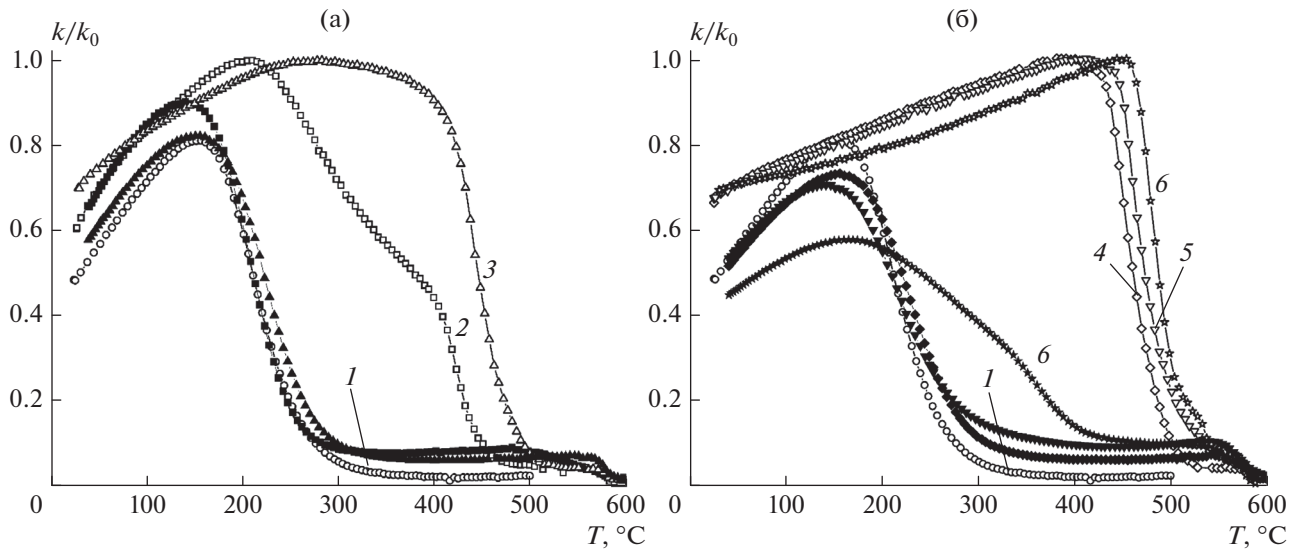


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры образцов базальта П72/4 в исходном состоянии и отожженных при 355°C и нормальном давлении кислорода: 1 – исходное состояние; 2 – отжиг в течение 4.5 ч; 3 – 16.5 ч; 4 – 40.5 ч; 5 – 110 ч; 6 – 350 ч. (Нагревы при измерении температурной зависимости магнитной восприимчивости проходили в среде аргона. Пустые значки – данные, полученные при нагреве, сплошные значки – при охлаждении).

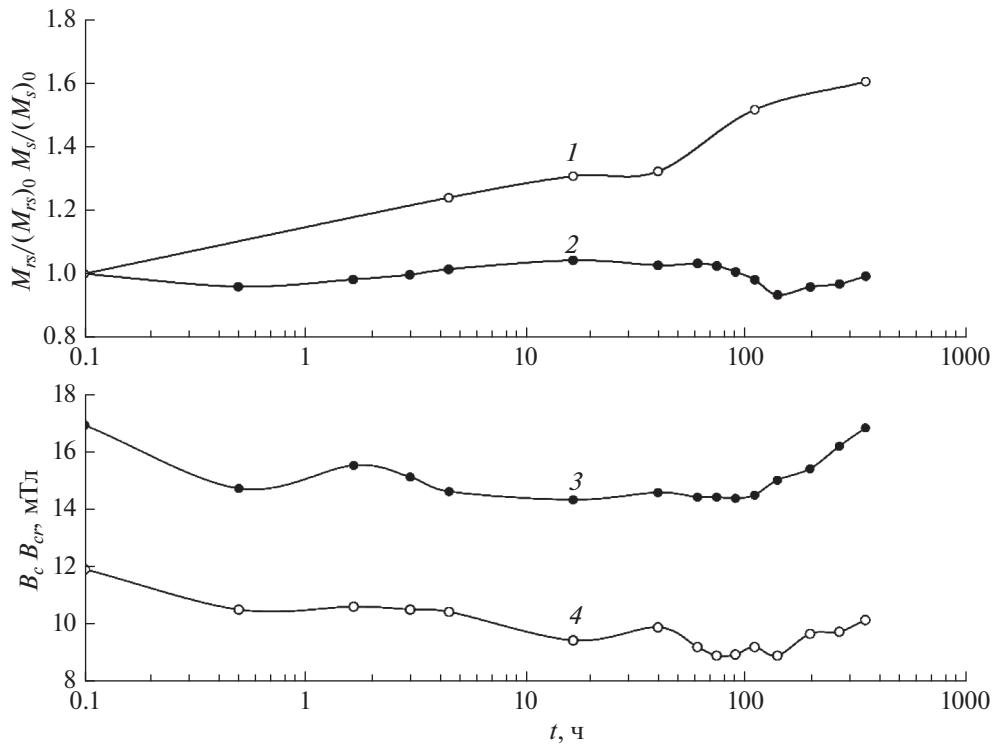


Рис. 5. Изменение гистерезисных характеристик M_s (1), M_{rs} (2), B_{cr} (3) и B_c (4) со временем отжига при 355°C образца базальта П72/4.

3.3. Приобретение CRM и эксперименты Телье

Для примера, рост химической намагниченности в течение 4.5 ч при температуре 355° в поле 100 мк Тл показан на рис. 6.

Установлено, что CRM^{4.5} всего на 27% меньше, чем CRM¹¹⁰, вклад pTRM в остаточную намагни-

ченность CRM + pTRM с ростом времени отжига уменьшается с 25% при 4.5 ч до 4% для 110 ч, величины CRM + pTRM для образцов дублей с разным временем отжига близки друг к другу.

CRM^t, образованные в результате отжига в течение $t = 4.5, 16.5, 40.5$ и 110 ч, а также комбинации CRM^t + pTRM, были исследованы по мето-

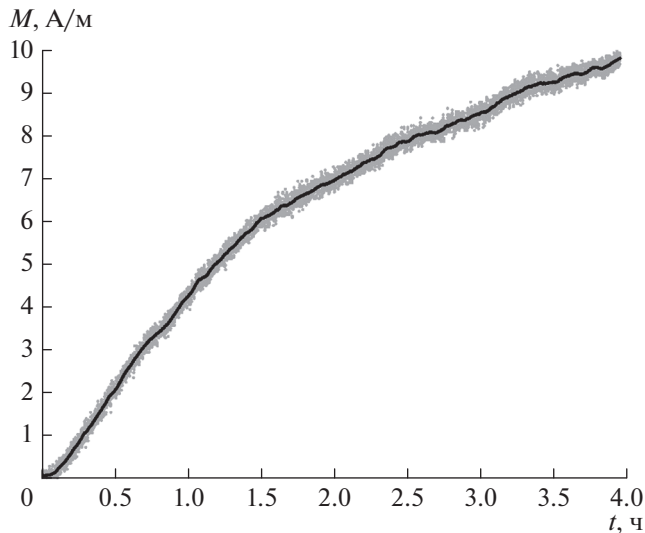


Рис. 6. Рост намагниченности со временем отжига образца базальта П72/4 при 355°C в магнитном поле 100 мкТл.

дике Телье–Кое [Сое, 1978]. Результаты в виде зависимостей CRM(T) и pTRM(T), полученные в циклах Телье, показаны на рис. 7а и 7б, и в виде диаграмм Арай–Нагаты – на рис. 8 и рис. 9.

Данные на диаграммах Арай–Нагаты можно описать двумя или тремя линейными отрезками, причем один из разрывов находится вблизи T_{an} , а второй – в интервале 485–500°C. Для времен отжига 4.5 и 16.5 ч данные на диаграммах Арай–Нагаты удовлетворительно аппроксимируются двумя линейными участками (рис. 8а, 8б и рис. 9а, 9б), причем, в конце второго участка смоделированная CRM разрушалась на 70–80%. Коэффици-

ент линейной аппроксимации (b) в интервале 30–355°C для CRM^{4.5}, составлял 0.16 (рис. 8а), для CRM^{16.5} и CRM^{40.5} (рис. 8б, 8в) – 0.4 и 0.49 соответственно.

Характер терморазмагничивания CRM+pTRM для 4.5 и 16.5 ч в циклах Телье–Кое в температурном интервале 30–355°C очень близок к характеру парциального термонамагничивания (рис. 7), коэффициент линейной аппроксимации (b) на диаграммах Арай–Нагаты составляет 0.90 и 1.03 соответственно (табл. 3), т.е. близок к единице. При температурах выше T_{an} и до 500°C, как для CRM, так и для CRM+pTRM на диаграммах Арай–Нагаты получены близкие значения коэффициента b : для времени отжига 4.5 ч – 0.446, для 16.5 ч – 0.48–0.52. При увеличении времени отжига до 40.5 ч интенсивность разрушения CRM приближается к интенсивности образования pTRM в циклах Телье: коэффициент линейной аппроксимации на диаграммах Арай–Нагаты достигает 0.85 и 0.66 для намагниченностей CRM^{40.5} (рис. 8в) и CRM^{40.5}+pTRM (рис. 9в), соответственно (см. также табл. 2). Как видно из рис. 7а и рис. 8в и 8г в конце второго интервала ($T \approx 485^\circ\text{C}$) CRM^{40.5} и CRM¹¹⁰ разрушаются всего на 50 и 25% соответственно.

При применении процедур Телье–Кое к CRM¹¹⁰ и CRM¹¹⁰ + pTRM на диаграммах Арай–Нагаты в температурном интервале T_{an} –475°C получились коэффициенты линейной аппроксимации больше единицы: 1.36 и 1.40 соответственно (табл. 2). При этом коэффициент качества оказался меньше единицы из-за малости фактора $f < 0.1$ и довольно высокой погрешности линейной аппроксимации $\sigma(b) = 0.110$ –0.166.

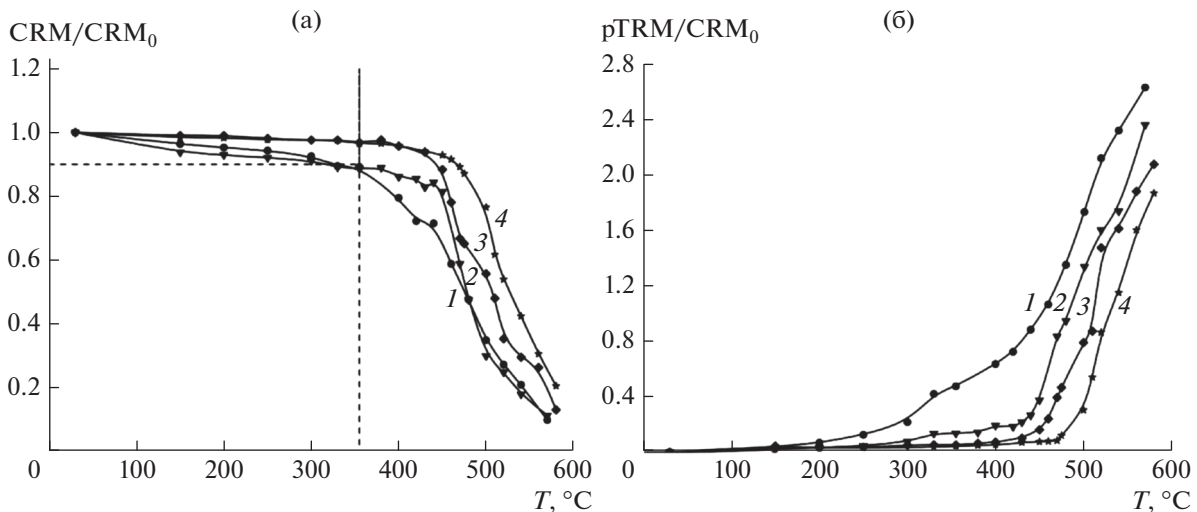


Рис. 7. Разрушение CRM (а) и образование pTRM (б) в циклах Телье с ростом температуры для состояний, полученных после отжига при 355°C в течение: 4.5 ч (1); 16.5 ч (2); 40.5 ч (3); 110 ч (4).

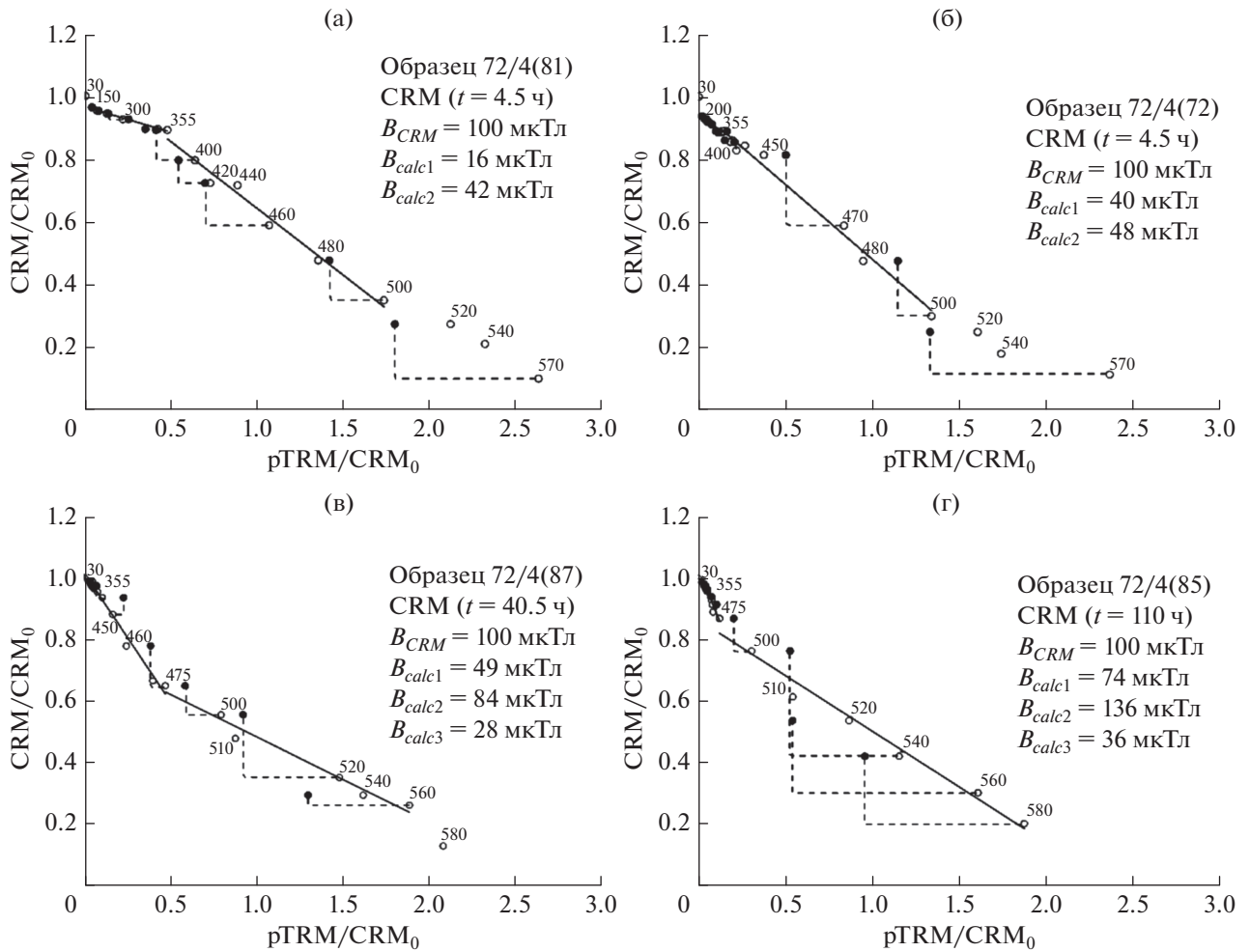


Рис. 8. Диаграммы Арай–Нагаты для CRM, полученной на образцах базальта П72/4 в результате отжига при 355°C в течение 4.5 ч (а); 16.5 ч (б); 40.5 ч (в); 110 ч (г) в магнитном поле 100 мкТл. Пустые символы – данные, полученные в циклах Телье, сплошные символы – данные check-point.

Данные на диаграммах Арай–Нагаты при $T > 500^\circ\text{C}$ для CRM^{40.5} и CRM¹¹⁰ также можно аппроксимировать линейной зависимостью с коэффициентами аппроксимации 0.283 и 0.367 соответственно, при этом наблюдаются значительные различия pTRM при проведении процедур “check-point” и в циклах Телье.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выше показано (рис. 8 и рис. 9), что данные на диаграммах Арай–Нагаты удовлетворительно описываются 2–3 линейными участками. Первый линейный участок соответствует температурному интервалу 30–355°C. В этом температурном интервале в ходе эксперимента Телье–Кое наблюдается разрушение намагниченности, хотя при образовании CRM магнитное поле было включено только при T_{an} , а охлаждение до комнатной температуры проходило в отсутствие маг-

нитного поля. Следовательно, при формировании намагниченности блокирующие температуры, соответствующие этому интервалу, не задействованы. Доля разрушенной при нагреве до T_{an} CRM^{4.5} и CRM^{16.5} составляет около 10%, а для CRM^{40.5} и CRM¹¹⁰ – 2–3% (рис. 7а). Можно предположить, что эта часть намагниченности имеет вязкую природу, которая сформировалась на ферромагнитной фракции с блокирующими температурами ниже T_{an} . Вероятно, факт наличия вязкой составляющей при формировании химической остаточной намагниченности следует учитывать при интерпретации результатов Телье-экспериментов. Величины магнитного поля, полученные при проведении процедур Телье–Кое для CRM^{4.5} и CRM^{16.5} оказались равны $B_{calc} = 16$ и 40 мТл, т.е. значительно завышены, так как в температурном интервале 30–355°C при создании состояния CRM магнитное поле отсутствовало. Конечно, здесь следует учитывать, что интегральный пара-

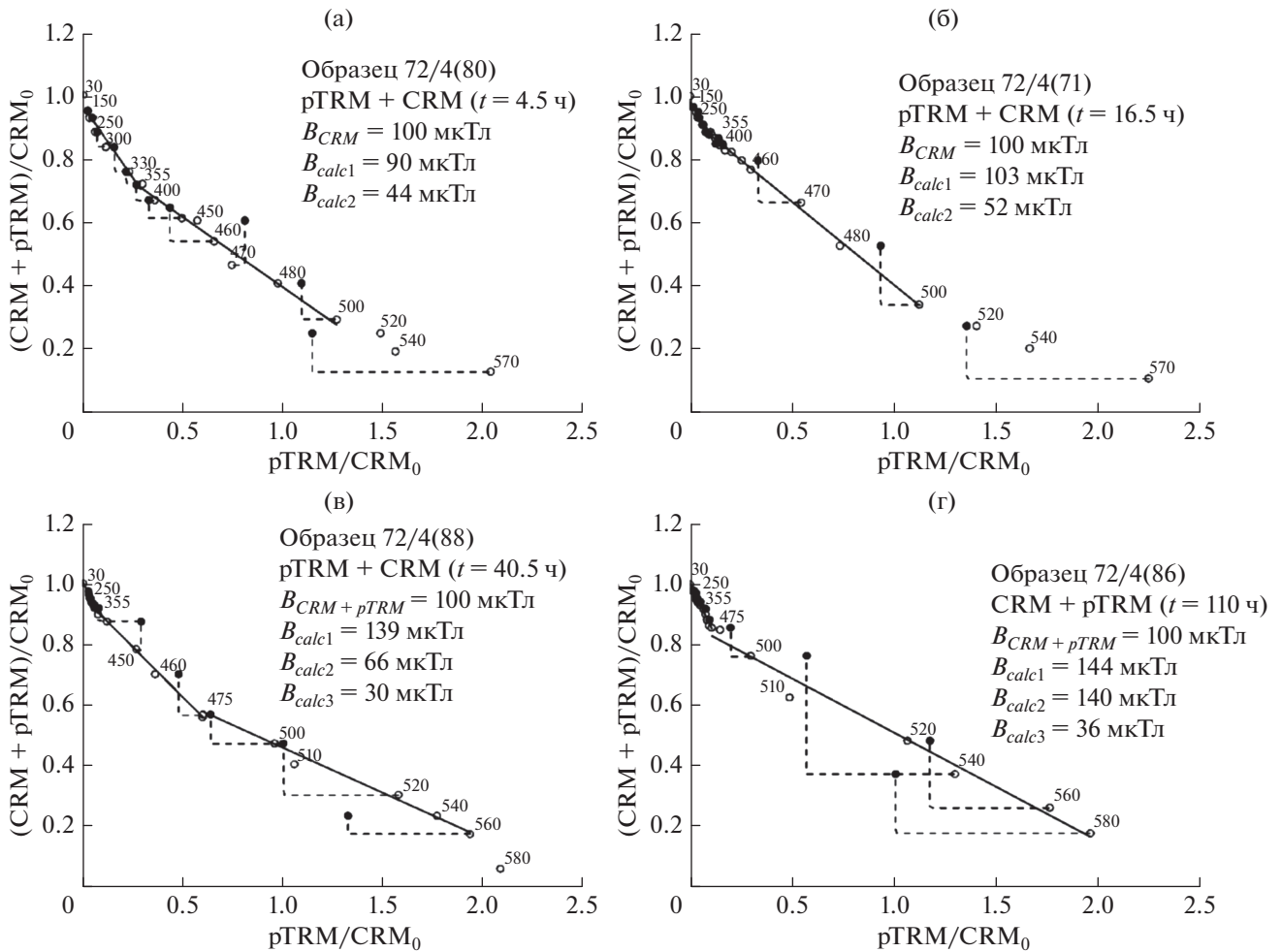


Рис. 9. Диаграммы Араи–Нагаты CRM+pTRM, полученной на образцах базальта П72/4 в результате отжига при 355°C в течение 4.5 ч (а); 16.5 ч (б); 40.5 ч (в); 110 ч (г) в магнитном поле 100 мкТл. Пустые символы – данные, полученные в циклах Телье, сплошные символы – данные check-point.

метр качества $q = bfg/\sigma$ (табл. 2) не превышал 1.2 из-за малого вклада вязкой составляющей в остаточную намагниченность, несмотря на небольшую погрешность коэффициента линейной аппроксимации (σ). В аналогичных работах [Грибов, 2017; Щербаков, 2017] для температуры отжига 400°C и выше такого эффекта не наблюдалось. Это может быть связано с особенностями протекания процесса при более высоких температурах. Для намагниченностей CRM^{40.5} и CRM¹¹⁰ вклад вязкой составляющей оказывается несущественным из-за смещения спектра блокирующих температур в область выше T_{an} . Таким образом, при наличии вязкой составляющей в NRM следует ожидать небольшое завышение B_{calc} .

Исследование намагниченностей CRM+pTRM показало, что вязкая составляющая отсутствует. Об этом свидетельствует тот факт, что величина магнитного поля, рассчитанная по термоостаточной части намагниченности CRM+pTRM, на-

пример, для времен отжига 4.5 и 16.5 ч, очень близка к лабораторному полю (табл. 2). Это можно объяснить тем, что при формировании дополнительной pTRM на фоне CRM образец нагревался до T_{an} в отсутствие магнитного поля, и при этом вязкая составляющая разрушалась. Далее, при образовании магнитного состояния CRM+pTRM, образец охлаждался в магнитном поле, при этом образовывалась дополнительная термоостаточная намагниченность с блокирующими температурами от T_{an} до комнатной температуры. Эти результаты совпадают с данными, полученными в работах других авторов [Грибов, 2017; Щербаков, 2017] на близких по происхождению и составу объектах.

Во втором температурном интервале от 355 до 480–500°C величина магнитного поля, рассчитанная по химической части намагниченностей, смоделированных при временах отжига (4.5, 16.5 и 40.5 ч), оказывается занижена на 15–55% (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения магнитного поля методом Телье по смоделированным намагниченностям в образцах базальта Красного моря П72/4

<i>t</i> , ч	№ дубля	Состояние*)	ΔT , °C	<i>N</i>	<i>q</i>	<i>g</i>	<i>f</i>	<i>b</i>	$\sigma(b)$	<i>DRAT</i> , %		<i>B_{calc.}</i> мкТл
										mean	max	
4.5	81	CRM	150–355	7	1.2	0.99	0.072	0.16	0.010	1.3	2.7	16
			355–501	8	10.0	0.97	0.543	0.42	0.023	2.6	4.3	42
4.5	80	CRM+ pTRM	30–355	7	2.7	0.91	0.284	0.90	0.090	2.5	3.9	90
			355–501	10	8.9	0.97	0.425	0.44	0.021	3.7	10.8	44
16.5	72	CRM	150–355	7	0.9	0.96	0.051	0.40	0.023	4.6	11	40
			355–501	11	14.4	0.95	0.587	0.48	0.019	2.5	6.6	48
16.5	71	CRM+ pTRM	30–355	7	1.1	0.90	0.121	1.03	0.109	3.2	7.6	103
			355–501	12	23.8	0.95	0.538	0.52	0.011	2	6.5	52
40.5	87	CRM	30–355	7	0.1	0.93	0.022	0.49	0.372	6.6	12.9	49
			355–475	8	5.2	0.91	0.317	0.84	0.047	10.1	18.1	84
			475–560	7	5.5	0.98	0.388	0.28	0.021	3.1	6.5	28
40.5	88	CRM+ pTRM	30–355	7	0.9	0.88	0.080	1.39	0.113	2.6	4.6	139
			355–475	8	13.7	0.92	0.351	0.66	0.016	5.8	14.4	66
			475–560	7	7.5	0.98	0.394	0.30	0.016	3.4	7.2	30
110	85	CRM	30–355	7	0.3	0.92	0.035	0.74	0.095	6.1	17.1	74
			355–475	8	0.7	0.91	0.094	1.36	0.166	2.1	4.4	136
			485–580	7	7.7	0.97	0.565	0.36	0.027	3.2	3.8	36
110	86	CRM+ pTRM	30–355	7	0.4	0.86	0.060	1.44	0.213	4.9	10.5	144
			355–475	8	0.9	0.90	0.082	1.40	0.110	12.3	42.9	140
			485–580	7	9.2	0.98	0.585	0.36	0.023	2.9	3.9	36

Пояснения: *t* – время отжига образца; состояние – вид смоделированной остаточной намагниченности; ΔT – температурный интервал диаграммы Араи–Нагата, по которому определялась B_{calc} ; *N* – число репрезентативных точек в этом интервале; *b* – тангенс угла наклона линии аппроксимации на диаграмме Араи–Нагата; *g*, *f*, σ , *q* – статистические параметры, характеризующие качество полученных результатов [Сое, 1978]; *g* – параметр, характеризующий однородность распределения репрезентативных точек в выбранном температурном интервале; *f* – доля исходной намагниченности, использованная для аппроксимации; $\sigma(b)$ – стандартное отклонение; $q = bfg/\sigma$ – интегральный показатель качества определения $B_{calc} = bB_{lab}$, где $B_{lab} = 100$ мкТл (удовлетворительным, согласно [Сое, 1978], принято считать $q \geq 5$); $DRAT_{mean}$ и $DRAT_{max}$ – величины среднего и максимального отклонения значений check-points TRM от линии аппроксимации в выбранном температурном интервале (удовлетворительным, согласно [Selkin, 2000], принято считать $DRAT_{mean} \leq 3.5\text{--}5\%$, $DRAT_{max} \leq 10\%$).

При этом с ростом времени отжига разница между B_{calc} и B_{lab} уменьшается. Из данных, показанных на рис. 8, можно заключить, что спектр блокирующих температур CRM сужается с ростом времени отжига или степени однофазного окисления, смещаясь в область больших температур. Уменьшение разницы между расчетным значением магнитного поля и действовавшим при формировании CRM, как отмечалось в работе [Gribov, 2018], обусловлено приближением спектра блокирующих температур CRM к спектру TRM по мере роста степени окисления. Результаты определения B_{calc} согласно критерию [Сое, 1978] следует считать надежными, так как коэффициент качества определения величины магнитного поля в этом интервале температур оказался больше пяти: $q = 5.2\text{--}23.8$. Таким образом, можно утверждать, что эксперименты Телье будут давать

заниженное значение магнитного поля, если природа NRM будет ошибочно признана термоостаточной.

При низкой степени однофазного окисления ($Z = 0.17\text{--}0.68$), в нашем случае соответствующей времени отжига 4.5 ч при T_{an} , удастся распознать химическую и термоостаточную составляющие в намагниченности CRM^{4.5}+pTRM из-за заметного вклада pTRM в результирующую намагниченность и различия в спектре их блокирующих температур. Вероятно, это обусловлено тем, что в результате термообработки в течение 4.5 ч при T_{an} остается все еще достаточное количество ферримагнетика с блокирующими температурами ниже T_{an} .

Величины магнитного поля, рассчитанные по химической составляющей намагниченности CRM^{4.5} + pTRM, т.е. при $T > T_{an}$, и по pTRM со-

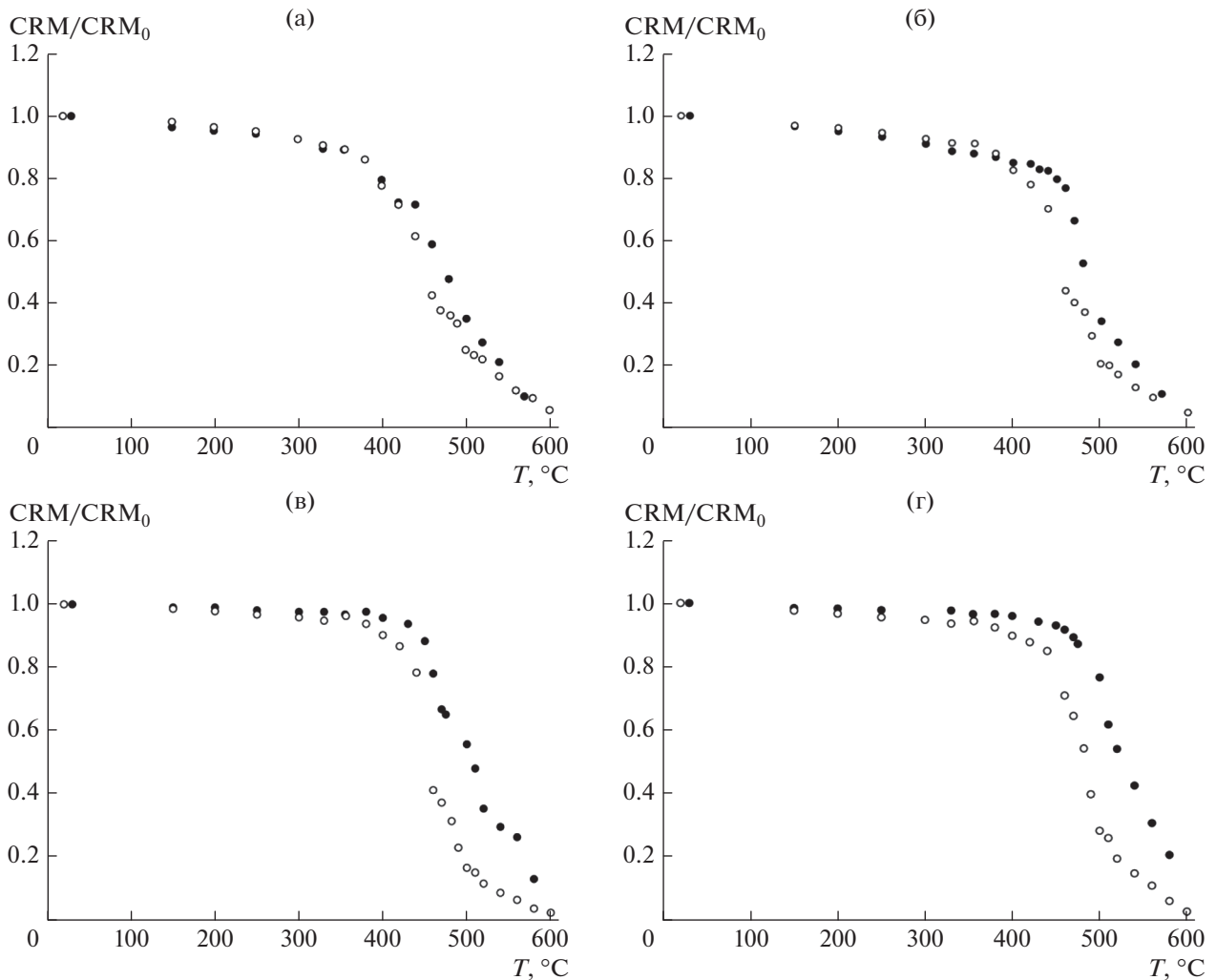


Рис. 10. Изменения химической остаточной намагниченности, образованной в результате отжига при 355°C в течение: (а) – 4.5 ч; (б) – 16.5 ч; (в) – 40.5 ч; (г) – 110 ч, при циклическом терморазмагничивании: пустые кружки – при $B = 0$, залитые кружки – в циклах Телье.

ставляющей, т.е. при $T < T_{an}$, отличаются в 2.5 раза (табл. 2). Такое различие отмечалось нами ранее [Максимочкин, 2015]. Хотя коэффициент качества определения величины магнитного поля по CRM-составляющей при $T < T_{an}$ ниже, чем при $T > T_{an}$, значение B_{calc} , рассчитанное по первому интервалу, т.е. при более низких температурах, при решении задачи определения палеонапряженности геомагнитного поля по NRM базальтов следует также считать надежным и соответствующим полю формирования базальта.

При степени окисления $Z = 0.79–0.81$ (условия отжига: $t = 16.5–40.5$ ч при T_{an}) CRM и pTRM распознать не удастся из-за малого вклада термоостаточной составляющей. Как отмечалось выше, величина палеонапряженности геомагнитного поля в этом случае может быть занижена на 16–52%.

В случае высокой степени окисления $Z = 0.93$ ($t = 110$ ч) для химической части намагниченности в температурном интервале 355–475°C расчетное значение магнитного поля оказалось завышено на 40% по сравнению с полем образования CRM, при низком коэффициенте качества $q < 1$. Для последнего температурного интервала $T > 485–500^\circ\text{C}$ значения B_{calc} , рассчитанные как по CRM¹¹⁰, так и по CRM^{40.5}, оказались значительно занижены при достаточно высоком коэффициенте качества (табл. 2).

Для выяснения причины такого результата на дублях были проведены дополнительные эксперименты по терморазмагничиванию CRM при циклических нагревах в отсутствие магнитного поля. Сравнение кривых CRM(T) в циклах Телье и при обычном терморазмагничивании в отсутствие магнитного поля показывает, что для CRM^{4.5} они близки к друг другу (рис. 10а), а наи-

большее расхождение наблюдается для CRM¹¹⁰ (рис. 10г). Это свидетельствует о нарастании неустойчивости состояния при росте однофазного окисления и окисраспаде катиондефицитного титаномагнетита при нагревах выше температуры отжига.

Таким образом, завышенное значение V_{calc} в температурном интервале 355–475°C можно объяснить интенсивным разрушением CRM, обусловленным не только ее разблокированием под действием тепловых флуктуаций, но и разрушением катиондефицитного титаномагнетита и появлением магнетитовой составляющей, спектр блокирующих температур которой оказывается выше 475°C. Низкие значения V_{calc} при $T > (485–500)^\circ\text{C}$ обусловлены тем, что при нагреве образцов до температуры равной наиболее вероятной температуре Кюри $T_c = 447^\circ\text{C}$ и $T_c = 477^\circ\text{C}$ (табл. 1) состояний CRM^{40.5} и CRM¹¹⁰, большая часть намагниченности оказывается разрушенной, а в ходе циклов Телье в температурном интервале 475–560°C наблюдается интенсивное образование парциальной термоостаточной намагниченности на вновь формируемой магнитной фазе. Об этом свидетельствуют также завышенные значения check-point, полученных после нагрева образцов до $T > 500^\circ\text{C}$ (рис. 8в, 8г и рис. 9в, 9г). Данные, полученные при $T > 475^\circ\text{C}$, нельзя использовать для оценки палеонапряженности, хотя в этом интервале температур для смоделированных намагниченностей CRM^{40.5} и CRM¹¹⁰ получается надежный коэффициент качества определения V_{calc} ($q = 5.5–9.2$, табл. 2). Из результатов этих экспериментов следует, что при высокой степени однофазного окисления распознать CRM можно по термической неустойчивости титаномагнетита.

Установлено, что с ростом степени окисления существенная часть спектра блокирующих температур CRM оказывается выше температуры, при которой начинается преобразование минерала. Для CRM¹¹⁰ это преобразование начинается уже при нагреве образца до 400°C, и рассчитать величину магнитного поля формирования CRM в этом случае практически не удается.

Таким образом, без контроля минералогических преобразований можно получить как завышенное, так и заниженное значение расчетного магнитного поля в эксперименте по методике Телье–Кое. Мы считаем, что для контроля минералогических преобразований при использовании методики Телье–Кое недостаточно проводить измерения rTRM в процедурах check-point, необходимо проводить сравнение CRM (или NRM) в циклах Телье и при циклических нагревах в отсутствие магнитного поля без образования парциальной термоостаточной намагниченности.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты экспериментального лабораторного моделирования показали, что уменьшение температуры Кюри при нагреве образцов базальтов в среде аргона до 600°C является индикатором наличия однофазно окисленного титаномагнетита. По разнице температур Кюри в исходном состоянии и после нагрева образца до 600°C в среде аргона можно оценить степень окисления титаномагнетита *in situ*.

2. Терморазрушение CRM при температурах ниже температуры отжига связано с менее стабильной вязкой остаточной намагниченностью, формируемой в титаномагнетите с течением времени наряду с химической намагниченностью.

3. При низкой степени однофазного окисления и дисперсности его по зернам титаномагнетита первичную TRM и вторичную CRM можно распознать в экспериментах Телье по различию в спектре блокирующих температур и температур Кюри.

4. При средней степени однофазного окисления титаномагнетита CRM хорошо имитирует TRM при применении методики Телье–Кое. Величина магнитного поля, определяемая методом Телье по остаточной намагниченности химической природы, если она не распознана, в этом случае может быть занижена в 1.3–2.5 раза по сравнению с истинным. Эти результаты согласуются с результатами экспериментов [Грибов, 2017; Щербаков, 2017]. Разница между расчетным и истинным значением магнитного поля уменьшается с ростом степени однофазного окисления.

5. При высокой степени однофазного окисления метод Телье не дает возможности исследовать свойства CRM из-за термической неустойчивости титаномагнетита. Заниженное в 3 раза значение V_{calc} связано с окисраспадом титаномагнетита при проведении процедур Телье–Кое выше 400°C. Распознать CRM можно по термической неустойчивости титаномагнетита. Контроль такого распада предлагается вести не только по check-point, но и по разрушению остаточной намагниченности контрольного образца при циклическом терморазмагничивании в отсутствие магнитного поля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 16-05-00144а и 20-05-00573а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Грибов С.К., Долотов А.В., Щербаков В.П. Экспериментальное моделирование химической остаточной намагниченности и методики Телье на титаномагнетит-содержащих базальтах // Физика Земли. 2017. № 2. С. 109–128.

Максимочкин В.И., Трухин В.И., Гарифуллин Н.М., Хасанов Н.А. Автоматизированный высокочувствитель-

ный вибрационный магнитометр // Приборы и техника эксперимента. М.: 2003. № 5. С. 1–5.

Максимочкин В.И., Целебровский А.Н. Влияние химической намагниченности океанических базальтов на определение палеоинтенсивности геомагнитного поля методом Телье // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика, астрономия. 2015. № 6. С. 136–143.

Монин А.С., Богданов Ю.А., Зоненшайн Л.П. Подводные исследования с обитаемых аппаратов М.: Наука. 1985 г. С. 232.

Щербаков В.П., Сычева Н.К., Грибов С.К. Экспериментальное и численное моделирование процесса образования химической остаточной намагниченности и методики Телье // Физика земли. 2017. № 5. С. 30–43.

Coe R.S. The determination of paleointensities of the Earth's magnetic field with special emphasize on mechanisms which could cause nonideal behavior in Thellier method // J. Geomag. Geoelectr. 1967. V. 19. № 3. P. 157–179.

Coe R.S., Gromme C.S., Mankinen E.A. Geomagnetic paleointensities from radiocarbon-dated lava flows on Hawaii and the question of the Pacific nondipole low // J. Geophys. Res. 1978. V. 83. № B4. P. 1740–1756.

Day R., Fuller M., Schmidt V.A. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence // Physics of the Earth and Planetary Interiors 1977. V. 13. P. 260–266.

Draeger U., Prévot M., Poidras T., Riisager J. Single-domain chemical, thermochemical and thermal remanences in a basaltic rock // Geophys. J. Int. 2006. V. 166. № 1 P. 12–32.

Gribov S.K., Shcherbakov V.P., Aphinogenova N.A. Magnetic properties of artificial CRM created on titanomagnetite-bearing oceanic basalts. Recent Advances in Rock Magnetism, Environmental Magnetism and Paleomagnetism. Springer. 2018. P. 173–194.

Johnson H.P., Merrill R.T. Low-temperature oxidation of titanomagnetite and the implication for paleomagnetism // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. № 23 P. 4938–4949.

Nishitani T., Kono M. Grain size effects on the low-temperature oxidation of titanomagnetite // Journal of Geophysics. 1982. V. 50. P. 137–142.

Nishitani T., Kono M. Effect of Low-Temperature Oxidation on the Remanence Properties of Titanomagnetites // J. Geomag. Geoelectr. 1989. V. 41. № 1. P. 19–38.

O'Reilly W., Banerjee S.K. The mechanism of oxidation in titanomagnetites: A magnetic study // Mineralogical Magazine. 1967. V. 36. P. 29–37.

Özdemir Ö. Inversion of titanomagnemites // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1987. V. 46(1–3). P. 184–196.

Richards J.C.W., O'Donovan J.B., Hauptman Z., O'Reilly W., Creer K.M. A magnetic study of titanomagnetite substituted by magnesium and aluminium // Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1973. V. 7. № 4. P. 437–444.

Selkin P.A., Tauxe L. Long-term variations in palaeointensity // Philos. Trans. R. Soc. London. 2000. V. 358. № 1768. P. 1065–1088.

Determination of the Formation Field of Artificial CRM and pTRM by the Thellier Method at Different Stages of Oxidation of Natural Titanomagnetite

V. I. Maksimochkin^a, *, R. A. Grachev^a, and A. N. Celebrowskii^a

^aFaculty of Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: maxvi@physics.msu.ru

The artificial chemical remanent magnetization (CRM) created on basaltic rock from the Red Sea rift zone obtained titanomagnetite with a Curie temperature of 203–208°C in natural state was studied. CRM was formed by annealing samples at a temperature of 355°C for 4.5–350 h in magnetic field of 100 μT. Thermomagnetic analysis showed that a single-phase oxidation process proceeds over time. It was found that subsequent heating of the samples to 600°C in argon leads to the homogenization of single-phase oxidized titanomagnetite. With an increase in the annealing time to 350 h, the process of its oxy-decay begins. CRM, as well as CRM and partial thermoremanent magnetization (pTRM) studied using the procedures Thellier-Coe. It was shown that the destruction of the remanent magnetization at a temperature range of 30–355°C is caused by a viscous remanent magnetization, whose contribution to the simulated remanent magnetization for samples annealed for 4.5 and 16.5 hours leads to 10%. The calculated magnetic field (B_{calc}) in the temperature range of 355–475°C for the chemical magnetization formed during annealing times of 4.5, 16.5 and 40.5 hours (CRM4.5, CRM16.5 and CRM40.5), was underestimated by 55, 48–52 and 16–34% respectively. The calculated magnetic field (B_{calc}) in the temperature range 475–580°C for CRM^{40.5} and CRM¹¹⁰, corresponding to a high degree of single-phase oxidation, turned out to be underestimated by 69–72 and 62–63%. The latter result is due to mineralogical changes in titanomagnetite during in the Thellier experiments heating. It is proposed to carry out control of mineralogical changes in determining paleointensity not only by the check-point procedures, but also by the difference in the destruction of the remanent magnetization in the Thellier experiments and during heat treatment.

Keywords: titanomagnetite, paleomagnetism, Thellier method, chemical remanent magnetization, thermoremanent magnetization