

ОДНОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕРРИМАГНИТНЫХ ЗЕРЕН КАК ПРИЧИНА L-ОБРАЗНОЙ ФОРМЫ ДИАГРАММ АРАИ–НАГАТА

© 2020 г. В. П. Щербakov¹, *, С. К. Грибов¹, Н. А. Афиногенова¹, В. А. Цельмович¹

¹ГО “Борок” ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН, п. Борок, Ярославская область, Россия

*E-mail: shcherbakovv@list.ru

Поступила в редакцию 31.01.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 23.04.2020 г.

Эксперименты по определению палеонапряженности геомагнитного поля B_{anc} методом Телье по базальтам коллекций Берд (юра) и Паравакар (мел), отобранных на северо-востоке Армении в 2006 г., показали аномальное поведение диаграмм Арай–Нагата, выражающееся в резком спаде интенсивности естественной остаточной намагниченности (NRM) при нагреве образцов до температуры около 400°C, которое сопровождается очень слабым приобретением парциальных термоостаточных намагниченностей (pTRMs) на этом температурном отрезке. Последующее увеличение температуры приводит к обратному явлению — неожиданно резкому увеличению интенсивности pTRMs при почти отсутствующем уменьшении NRM, что создает L-образную форму диаграммы Арай–Нагата. Аналогичное явление резкого спада при терморазмагничивании обнаружено и для остаточной намагниченности насыщения $M_{rs}(T)$. Нами выполнен ряд магнитоминералогических экспериментов, на основе которых мы полагаем, что, в соответствии с гипотезой (см. [Kosterov, Prevot, 1998]), резкий спад $M_{rs}(T)$ и NRM(T) обусловлен переходами доменной структуры из метастабильной конфигурации в более стабильную, которые инициированы процессами одно- и гетерофазного окисления первичных титаномагнетитов при лабораторном нагреве образцов до умеренных температур.

Ключевые слова: Метод Телье, L-образные диаграммы Арай–Нагата, метастабильность.

DOI: 10.31857/S0002333720050105

ВВЕДЕНИЕ

Основным методом определения палеонапряженности древнего геомагнитного поля (B_{anc}) на вулканических породах служит метод Телье [Thellier, 1959]. Необходимым условием для выполнения этой задачи является наличие прямолинейного участка на диаграмме Арай–Нагата [Nagata, 1963], по которому и определяется B_{anc} . Однако нередко диаграммы Арай–Нагата имеют два или больше таких квазипрямолинейных участков, что делает крайне затруднительным или даже невозможным оценку надежности такого определения, в связи с чем такие данные обычно отбраковываются. Экстремальным случаем такого аномального поведения образцов является L-образная форма диаграмм Арай–Нагата (рис. 1), обнаруженная нами на образцах армянских базальтов, когда при выполнении на них экспериментов Телье сначала происходит резкий спад естественной остаточной намагниченности (NRM) при температуре $T < 400^\circ\text{C}$ при очень слабом приобретении парциальных термоостаточных намагниченностей (pTRM), что приводит к невероятно высоким формальным определениям B_{anc} . Впер-

вые подобное явление было исследовано в работе [Kosterov, 1998] на юрских базальтах Лесото (Южная Африка), содержащих титаномагнетиты (ТМ) со структурами магнетит-ильменитового распада. Авторы этой работы предположили, что зафиксированный ими резкий спад интенсивности NRM при $T < 400\text{--}460^\circ\text{C}$ явился результатом трансформации доменной структуры (ДС) псевдоодоменных (ПОД) зерен магнетита при переходе ее из метастабильной в более стабильную конфигурацию за счет релаксации напряженного состояния магнитных зерен в процессе последовательных нагревов, выполняемых при процедуре Телье. Отметим, однако, что, в отличие от образцов из Лесото, диаграммы Арай–Нагата армянских образцов показывают намного более радикальные отклонения от классической формы. Действительно, если в образцах Лесото начальный крутой наклон диаграмм (NRM, pTRM) сменяется при $T \approx 400^\circ\text{C}$ пусть и невысоким, но все же достаточным ощутимым наклоном, то в наших экспериментах Телье диаграммы (NRM, pTRM) испытывают резкий излом при $T \approx 400^\circ\text{C}$ в силу того, что при увеличении температуры нагревов выше 400°C резкий спад NRM сменяется быстрым ростом ин-

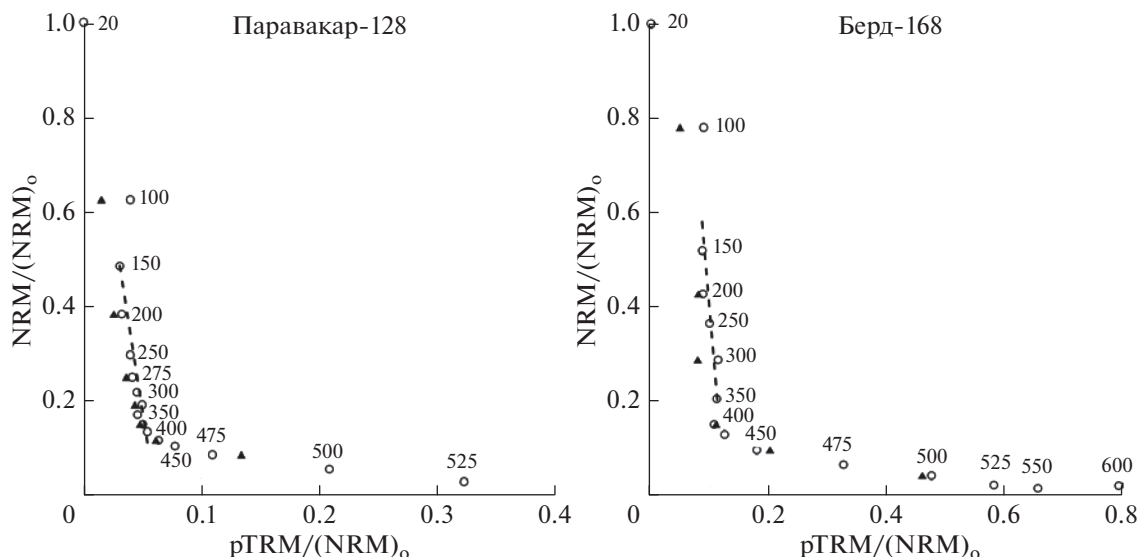


Рис. 1. Диаграммы Арай–Нагата образцов 128 коллекции Паравакар (слева) и 168 коллекции Берд (справа). Полые кружки представляют положение репрезентативных точек при каждом цикле первичного нагрева в эксперименте Телье, цифры у кружков – температуры нагревов, залитые треугольники – положение “check-points”. Пунктирная прямая аппроксимирует экспериментальные данные в температурном интервале, по которому делалась оценка палеонапряженности древнего геомагнитного поля.

тенсивности $pTRM$ при очень малом или даже практически остановившемся спаде NRM , что и приводит к возникновению характерной L -образной формы диаграмм Арай–Нагата.

Для выяснения возможных причин такого поведения кривых Арай–Нагата $NRM(pTRM)$ нами был проведен ряд петрографических и магнито-

минералогических исследований на базальтовых образцах, отобранных французско-российской экспедицией [Шербакова, 2007] на северо-востоке Армении в 2006 году из разрезов вблизи сел Берд (породы позднеюрского возраста) [Большаков, 1980] и Паравакар (верхний мел) [Большаков, 1981]. Места отбора коллекций показаны на рис. 2.

ОБЪЕКТЫ, АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На каждом образце из обеих коллекций с использованием трехкомпонентного термомагнитометра конструкции Буракова–Виноградова (ИФЗ РАН, Россия) проводилась общепризнанная для определения палеонапряженности процедура Телье [Thellier, 1959] в версии Коэ [Coe, 1967] с включением процедуры “check-points” [Coe, 1978; Prévot, 1983]. Параллельно на дублях свежих и термообработанных образцов выполнялся целый комплекс минералогических и магнитных исследований. Определение элементного состава минералов отдельных зерен, а также получение их микроизображений осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе “Tescan Vega II LMU” (TESCAN, Чехия), оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (Inca Oxford Instruments, Англия). На ряде образцов с целью лучшей визуализации структур распада в ТМ проводилось селективное травление поверхности аншлифов соляной кислотой. Рентгенодифрактометрическое исследование вещества породы, а также специально отсепариро-

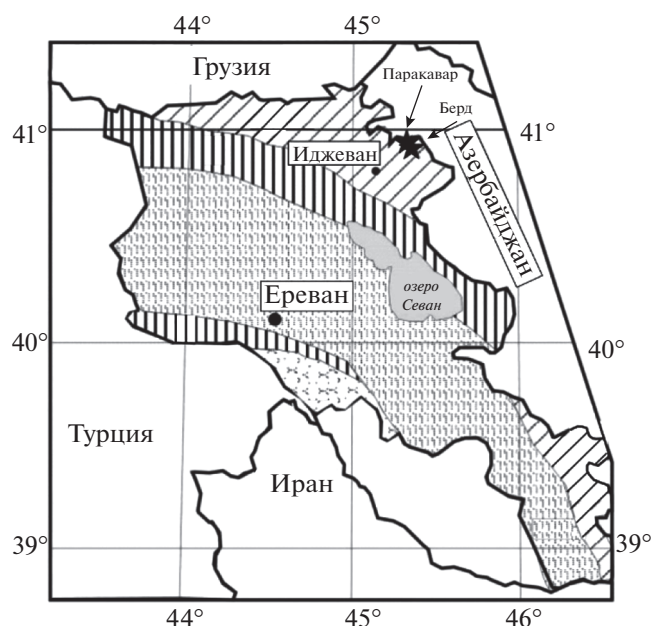


Рис. 2. Карта мест отбора образцов коллекций Берд и Паравакар (по работе [Shcherbakova, 2009]).

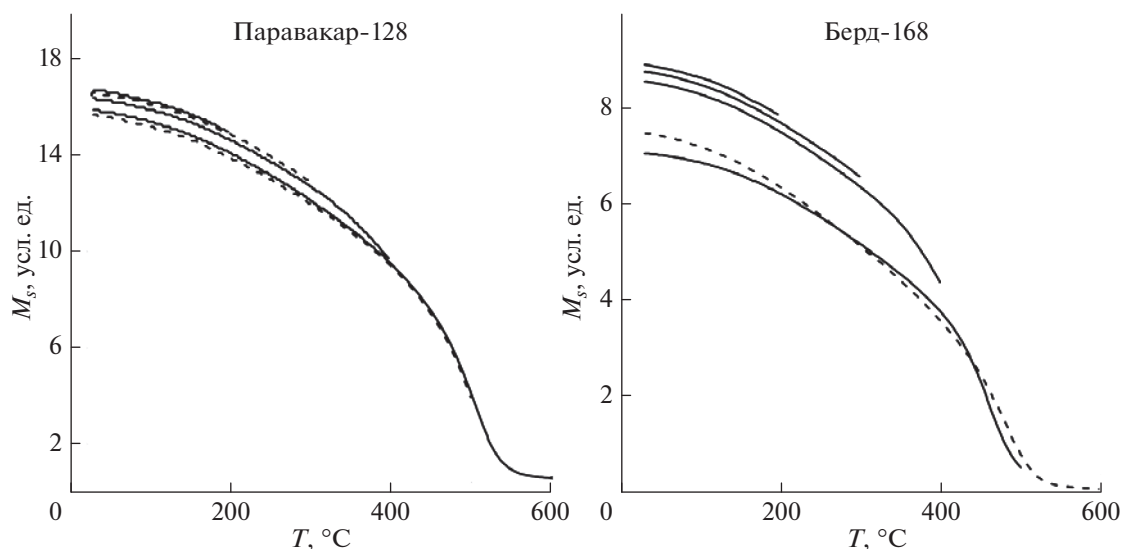


Рис. 3. Кривые намагниченности насыщения в поле 0.45 Тл в ходе дискретных нагревов исходных образцов. Слева – образец 128 коллекции Паравакар, справа – образец 168 коллекции Берд.

ванной магнитной фракции осуществлялось на порошковом дифрактометре STADI-MP (STOE, Германия) с монохроматизированным $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучением. Петли гистерезиса индуктивной намагниченности M_{si} как исходных, так и отожженных образцов снимались при комнатной (T_0) и повышенных температурах во внешних магнитных полях до ± 0.9 Тл на приборе VFTB (Petersen Instruments, Германия). По полученным кривым определялись намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность насыщения (M_{rs}), коэрцитивная сила (B_c) и остаточная коэрцитивная сила (B_{cr}) образцов и рассчитывались характеристические параметры M_{rs}/M_s и B_{cr}/B_c , по которым с использованием критерия Дэй [Day, 1977] проводилась оценка ДС зерен. Термостабильность ферромагнетиков породы оценивалась по изменениям в кривых терморазмагничивания $M_{si}(T)$, снятых на магнитных весах (установка ТАФ-1 конструкции Виноградова; ОРИОН, Россия) в постоянном магнитном поле 0.45 Тл в режиме дискретных нагревов исходных образцов до последовательно возрастающих температур с шагом 100°C. Температуры Кюри T_c образцов определялись по минимуму первой производной термокривой $M_s(T)$, снятой на свежем образце при нагреве до 600°C [Fabian, 2013]. Дополнительно, в ходе непрерывных нагревов регистрировались кривые разрушения безгистерезисной остаточной намагниченности ARM(T) и остаточной намагниченности насыщения $M_{rs}(T)$, созданной в поле 0.25 Тл.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Характерные примеры девиантных диаграмм Арай–Нагата, для которых формальное определение палеонапряженности приводит к совершенно неправдоподобным оценкам, представлены на рис. 1. Конкретно, по низкотемпературному интервалу $T = (20–400)^\circ\text{C}$ образец 128 коллекции Паравакар дает $B_{anc} = 423$ мкТл, а для образца 168 коллекции Берд получено $B_{anc} = 370$ мкТл. Резкий перелом этих диаграмм при $T \approx 400^\circ\text{C}$ можно было бы попытаться связать с тем, что основным носителем быстро убывающей NRM(T) является магнитоминералогическая фаза с температурой Кюри $T_c \approx 400^\circ\text{C}$. Однако данные термомагнитного анализа по кривым последовательных нагревов $M_s(T)$, полученным в поле 0.45 Тл (рис. 3), опровергают это предположение, указывая на наличие в образце только фазы с $T_c = 525–553^\circ\text{C}$ в коллекции Паравакар и $T_c = 533–554^\circ\text{C}$ в коллекции Берд. Незначительный (до 16%) спад в интенсивности этих кривых при увеличении максимальной температуры нагрева естественно связать с однофазным (ОФ) окислением ТМ зерен, определяющих магнитные свойства породы.

На рис. 4 представлены кривые температурного разрушения NRM(T), ARM(T) и $M_{rs}(T)$, снятые на свежих дублях образцов 128 и 168 рассматриваемых коллекций. Как видно, эти кривые показывают такой же резкий спад при нагреве, как и репрезентативные точки на соответствующих диаграммах Арай–Нагата на рис. 1. Для сравнения, на рис. 4 также показана нормированная кривая $M_s(T)$ исходных образцов. Обращает на себя внимание то, что, в отличие от выпуклой кривой

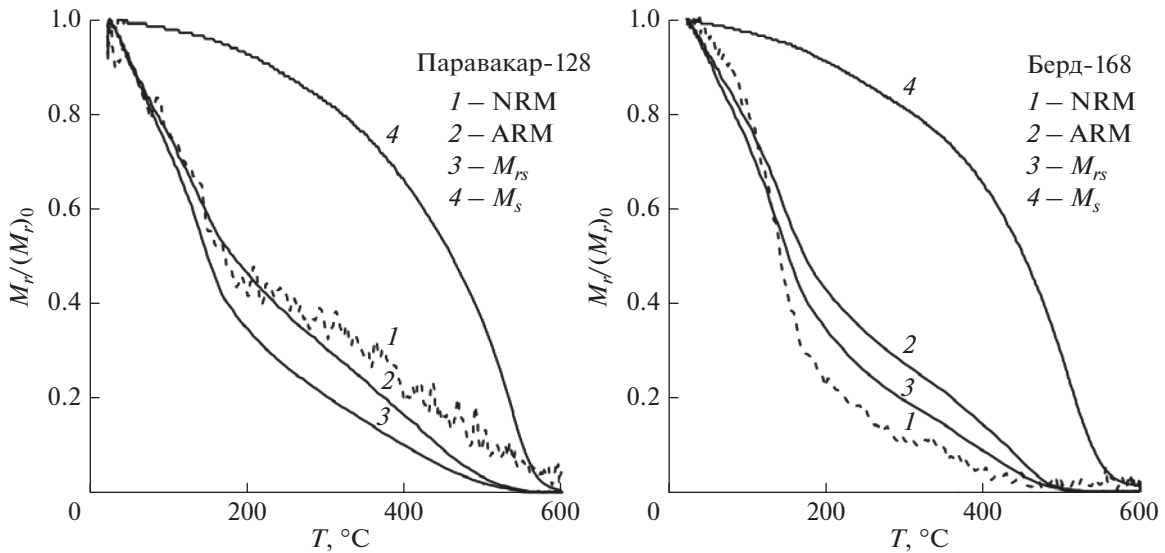


Рис. 4. Температурные зависимости разных видов намагниченности свежих образцов 128 коллекции Паравакар (слева) и 168 коллекции Берд (справа).

$M_s(T)$, термокривые $M_{rs}(T)$, $NRM(T)$ и $ARM(T)$ имеют вогнутую форму, при этом величина соответствующих намагниченностей (кроме $NRM(T)$ для образца 128) падает почти до нуля уже при 500°C , то есть задолго до достижения температуры Кюри. Подобие термокривых свидетельствует о том, что разрушение намагниченностей $M_{rs}(T)$, $NRM(T)$ и $ARM(T)$ обусловлено одними и теми же причинами.

Микрозондовый анализ подтвердил, что магнитная фракция исходных образцов обеих коллекций состоит преимущественно из крупных катион-дефицитных ТМ зерен (рис. 5). Разумеется, в образцах обнаруживаются и значительно более мелкие зерна ТМ, но, как показали данные микрозондирования, их состав идентичен с крупными частицами. Согласно результатам пересчета данных электронно-зондового анализа, ферримагнитные зерна базальтов представлены титаномагнетитом со средним содержанием ульвошпинелевого компонента $x \approx 0.46$ в образцах коллекции Паравакар и $x \approx 0.64$ в образцах коллекции Берд с незначительным вхождением в структуру элементов-примесей Al, Mg и Mn (не превышающих соответственно 2.1, 0.8, 1.3 ат. % (по коллекции Паравакар) и 1.2, 0.9, 2.4 ат. % (по коллекции Берд)). С учетом изоморфного примесного замещения расчетная средняя температура Кюри оказалась равна $\sim 215^\circ\text{C}$ по образцам коллекции Паравакар и $\sim 40^\circ\text{C}$ по образцам коллекции Берд (расчет T_c проводился с использованием эмпирической зависимости [Richards, 1973], а также данных работы [Глевасская, 1983]). Расхождение между расчетными и экспериментально измеренными T_c существенно и указывает на высокую

степень ОФ окисления ТМ фракции в природных условиях (с учетом результатов ее рентгеноструктурного анализа (см. ниже) $z > 0.7$, согласно диаграмме Нишитани–Коно [Nishitani, 1983]). О высокой степени однофазного окисления титаномагнетитовых частиц говорит и наличие многочисленных микротрещин (рис. 5), не привязанных к кристаллографическим плоскостям ТМ и разбивающих крупные зерна на блоки микронных размеров. В то же время микрофотографии шлифов гретых на воздухе (при 600°C в течение 10 мин) образцов обеих коллекций показывают, что поверхность зерен ТМ покрыта ламелями, что свидетельствует о наличии процесса гетерофазного окисления шпинельной фракции породы при лабораторной термообработке до столь высоких температур.

Судя по размерам частиц (рис. 5), титаномагнетитовые зерна в образцах должны быть представлены смесью многодоменных (МД) и ПОД частиц. Стандартная оценка ДС по диаграмме Дзя (рис. 6) согласуется с этим предположением. Интересно отметить, что по мере увеличения температуры прогрева исходных образцов репрезентативные точки на этой диаграмме сдвигаются вправо, в сторону увеличения “многодоменности”. Это связано с тем, что величина B_c падает быстрее B_{cr} с ростом текущей температуры образца (рис. 7). Последнее обусловлено, очевидно, часто наблюдающимся ростом магнитной восприимчивости к образцов при нагреве, поскольку для МД образцов гистерезисные характеристики связаны известными соотношениями (см., например, [Stacey, 1974]):

$$B_{cr} = B_c(1 + N\kappa), \quad (1)$$

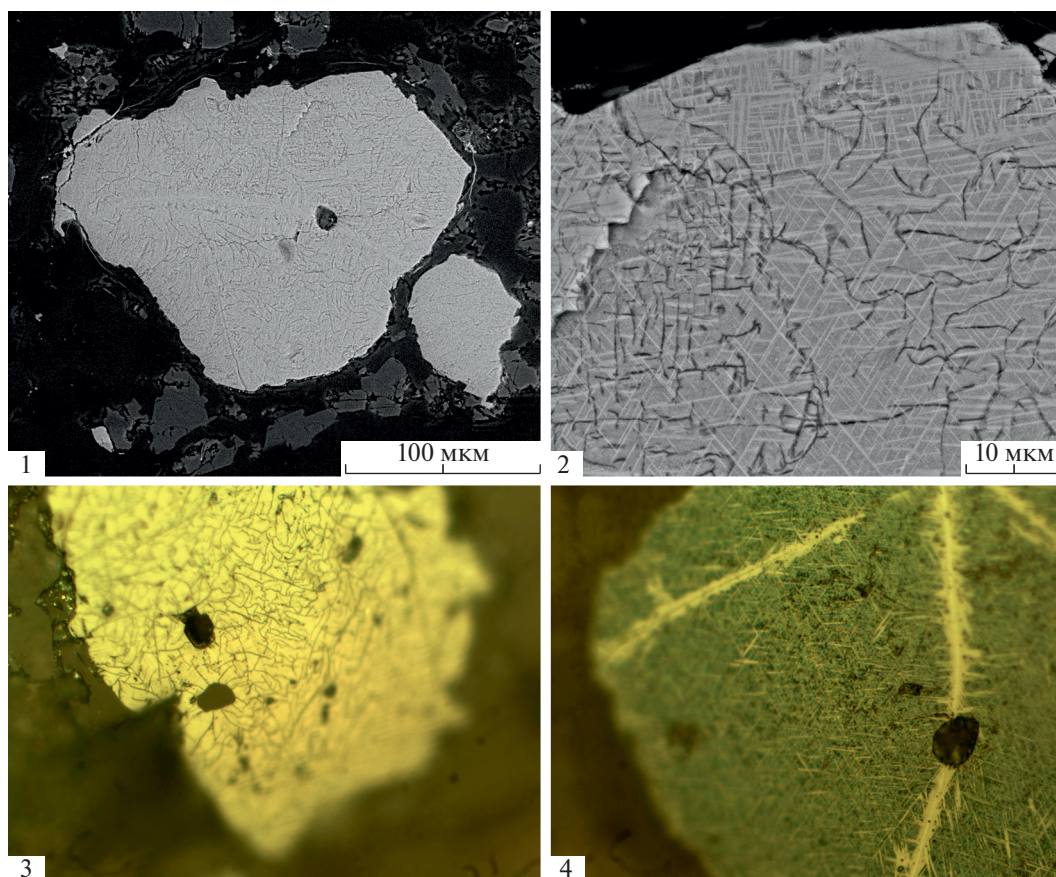


Рис. 5. Микрофотографии поверхности аншлифов образцов 128 коллекции Паравакар (верхний ряд) и 168 коллекции Берд (нижний ряд): 1, 3 – в исходном состоянии, 2, 4 – гретые до 600°C.

$$M_{rs} = B_c / N, \quad (2)$$

где N – размагничивающий фактор образца. Справедливость соотношения (2) была проверена на наших исходных образцах путем измерения петель магнитного гистерезиса при повышенных температурах 100, 150, 200...500°C. Результаты этих измерений (рис. 8) демонстрируют прекрасное совпадение температурного хода кривых $M_{rs}(T)$ и $B_c(T)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вообще говоря, L -образная форма диаграмм Араи–Нагата могла бы быть вызвана просто окислением *in situ* содержащихся в породе титаномагнетитов, что выразилось бы в метастабильности исходного магнитного состояния ТМ зерен. В таком случае при лабораторном нагреве образца даже до относительно невысоких $T < 400^\circ\text{C}$ может произойти серия переходов ДС в более стабильные состояния, что приведет к значительному разрушению его естественной остаточной намагниченности, как это и наблюдается в экспериментах Телье (рис. 1). Однако тот факт, что тер-

мокривые $\text{ARM}(T)$ свежих образцов рассматриваемых коллекций ведут себя аналогично термокривым $\text{NRM}(T)$ (рис. 4), противоречит этому предположению, поскольку обработка образца переменным магнитным полем убывающей амплитуды при образовании ARM заведомо выводит его из метастабильного состояния, приводя доменную конфигурацию в стабильное нулевое состояние [Белоконь, 1973]. Исходя из этих фактов, следует принять, что наблюдаемый эффект обусловлен другими особенностями магнитных свойств изучаемых образцов.

Как показывает рис. 4, зависимость $M_{rs}(T)$ с хорошей точностью ведет себя аналогично зависимостям $\text{NRM}(T)$ и $\text{ARM}(T)$. А поскольку разрушение $M_{rs}(T)$ определяется спадом коэрцитивной силы в ходе нагрева образца, то этот факт, по всей вероятности, означает, что быстрое разрушение NRM и ARM при нагреве также определяется этим процессом. Такое заключение отнюдь не является тривиальным, поскольку обычно спад этих видов остаточной намагниченности связывается с их разблокировкой выше блокирующей температуры T_b , которая определяется не только

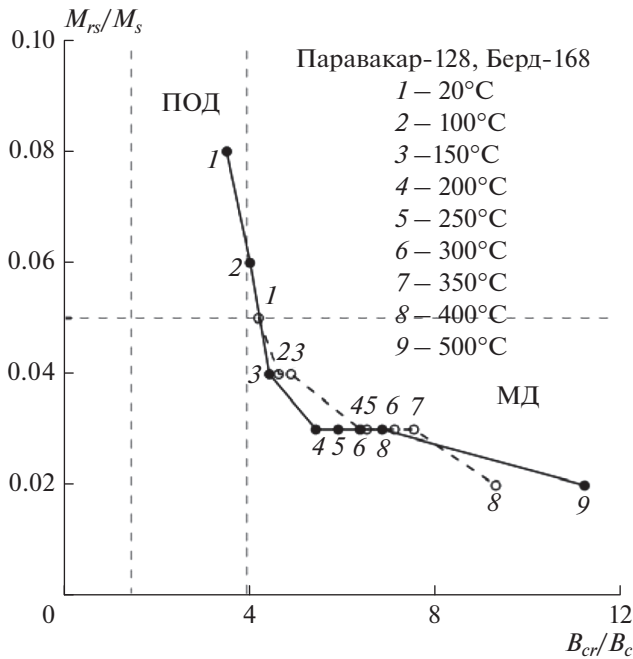


Рис. 6. Движение репрезентативных точек на диаграмме Дэй [Day, 1977] для свежих образцов 128 коллекции Паравакар (залитые кружки) и 168 коллекции Берд (полые кружки). Точки на диаграмме представляют собой гистерезисные параметры M_{rs}/M_s и B_{cr}/B_c , измеренные непосредственно при повышенных температурах. Температуры прогрева указаны в легенде к рисунку. ПОД и МД – области псевдооднодоменных и многодоменных частиц соответственно.

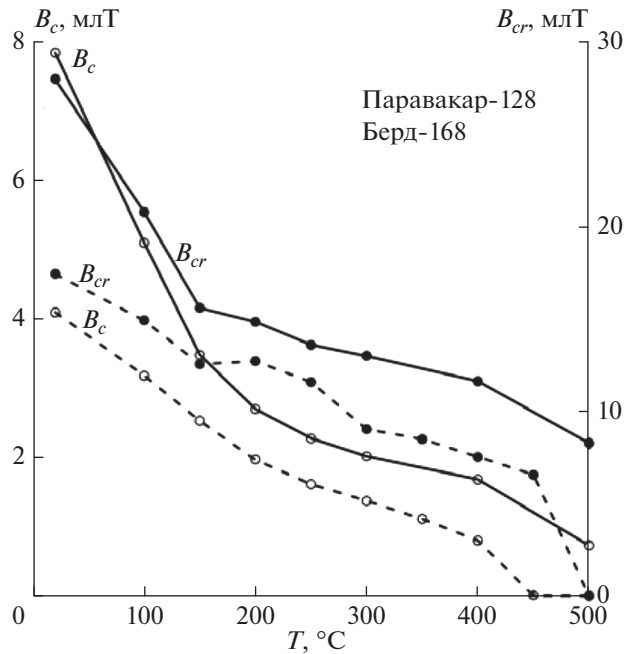


Рис. 7. Зависимости $B_{cr}(T)$ и $B_c(T)$ по измерениям петли магнитного гистерезиса, выполненным на свежих образцах непосредственно при температуре прогрева. Сплошные линии – образец 128 коллекции Паравакар, пунктирные линии – образец 168 коллекции Берд.

и не столько величиной B_c , сколько величиной заблокированного объема V_b согласно известной формуле [Нагата, 1965; Dunlop, 1997; Shcherbakov, 2005]:

$$\kappa T_b = V_b B_c / 2 \ln(tf_0). \quad (3)$$

Здесь: κ – константа Больцмана; $t \approx 100$ с – характерное время опыта; $f_0 \approx 10^9$ с⁻¹ – частота попыток преодоления потенциального барьера, препятствующего перевороту магнитного момента.

Иными словами, в случае обычного, термофлуктуационного механизма приобретения NRM и ARM подобия кривых терморазмагничивания $M_{rs}(T)$, NRM(T) и ARM(T) быть не должно. Для проверки этого утверждения мы выполнили эксперименты Телье и сняли термокривые $M_{rs}(T)$, TRM(T) и ARM(T) на сантиметровых кубиках, взятых из образцов армянских базальтов, прошедших предварительную лабораторную термообработку путем прогрева до 650°C. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 9.

Как и следовало ожидать, диаграммы Арай–Нагата после термообработки образцов демонстрируют заметно более линейную зависимость TRM(pTRM). Соответственно, термокривые

$M_{rs}(T)$, TRM(T) и ARM(T) имеют выпуклую или близкую к прямолинейной форму, что контрастирует с экстремально вогнутыми кривыми на рис. 4. Сопоставление поведения этих кривых на рис. 4 и 9 убедительно показывает, что если разрушение NRM(T) и ARM(T) в случае аномального, L-образного поведения диаграмм Арай–Нагата контролируется спадом коэрцитивной силы в ходе нагрева образцов, то в случае “нормального” вида диаграмм Арай–Нагата, полученных на предварительно термообработанных образцах, это не так. В то же время поведение термокривых $M_{rs}(T)$ и $B_c(T)$ остается подобным, как это видно из рис. 10, подтверждая гистерезисную природу M_{rs} и в этом случае.

Переходя к обсуждению механизма резкого спада кривых NRM(T) в ходе нагрева исследованных образцов до умеренных температур, еще раз подчеркнем следующие факты.

1. В образцах, демонстрирующих L-образные диаграммы Арай–Нагата, спад термокривых NRM(T) и ARM(T) при нагреве до умеренных температур пропорционален спаду кривой $M_{rs}(T)$ (рис. 4).

2. В образцах с “нормальными” диаграммами Арай–Нагата отсутствует подобие термокривых TRM(T) и $M_{rs}(T)$ (рис. 9).

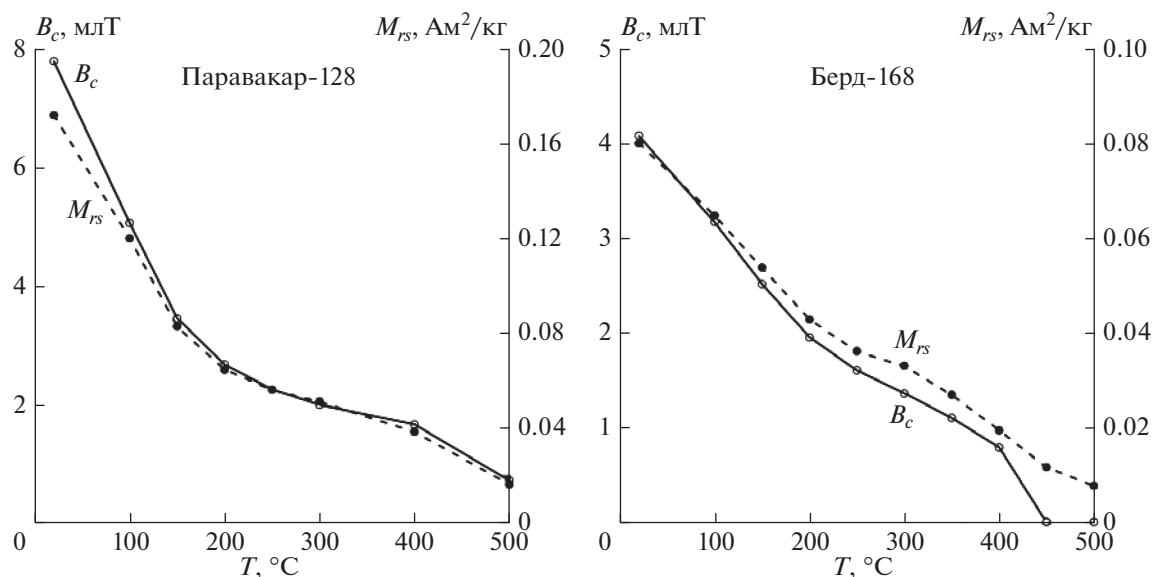


Рис. 8. Зависимости $M_{rs}(T)$ и $B_c(T)$ по измерениям петель магнитного гистерезиса, выполненным на свежих образцах непосредственно при температуре прогрева. Слева – образец 128 коллекции Паравакар, справа – образец 168 коллекции Берд.

3. Спад $M_{rs}(T)$ во всех случаях пропорционален спаду коэрцитивной силы $B_c(T)$.

Из сказанного можно сделать следующие выводы.

I. Поскольку коэрцитивная сила – гистерезисный параметр и ее величина определяется процессами движения доменных границ и поворота вектора намагниченности, то пропорциональность термокривых $M_{rs}(T)$, $\text{NRM}(T)$ и $\text{ARM}(T)$ при нагреве образцов до умеренных температур однозначно говорит о том, что разрушение $\text{NRM}(T)$ и $\text{ARM}(T)$ в ходе нагрева контролируется теми же процессами, что и спад $M_{rs}(T)$, то есть гистерезисными процессами.

II. В то же время можно с уверенностью утверждать, что в образцах с “нормальными” диаграммами Арай–Нагата разрушение ARM и NRM (или лабораторной TRM) при термообработке контролируется спектром блокирующих температур, как это и должно быть при термофлуктуационном механизме образования этих видов остаточной намагниченности.

Что касается физической природы резкого спада коэрцитивной силы с соответствующим разрушением остаточных намагниченностей разного вида, то этот вопрос требует более глубокого изучения, хотя в первом приближении можно полагать, что в нашем случае он отражает активацию процесса однофазного окисления ТМ частиц при лабораторных нагревах образцов до умеренных температур. Это предположение подтверждается и данными рентгенофазового анализа специально отсепарированной магнитной фракции базальтов.

На рис. 11 представлены типичные примеры трансформации “шпинелевого” дифракционного профиля в области отдельно стоящего брэгговского рефлекса 511 от выделенных проб обеих коллекций. Легко видеть, что уже в исходном состоянии магнитные фракции характеризуются широкими асимметричными дифракционными пиками, отвечающими, согласно выполненным нами расчетам, разбросу параметров кубической элементарной ячейки (a_0) от 0.8352 до 0.8398 нм и от 0.8348 до 0.8387 нм соответственно для свежих образцов коллекций Берд и Паравакар. Подобный профиль рентгеновской дифракционной линии фактически указывает на суперпозицию составляющих шпинельной фазы, отвечающих непрерывному по объему зерен исходных ТМ спектру степени их однофазного окисления, что и обуславливает существенно заниженные значения a_0 относительно титаномагнетитовых с расчетными x , полученными по данным микронзондирования. В этом случае, согласно диаграмме Нишитани–Коно [Nishitani, 1983], температура Кюри образца будет соответствовать высокоокисленным ($z > 0.7$) магнитным фазам, о чем было указано выше (раздел Результаты).

Существенно, что при лабораторном нагреве этих образцов происходит перераспределение дифракционной интенсивности рефлексов в сторону больших углов рассеяния, что указывает на увеличение вклада составляющих шпинельной фазы с меньшим периодом a_0 , свидетельствующее об однофазном доокислении исходных ТМ зерен. Напомним, что процесс окисления ТМ но-

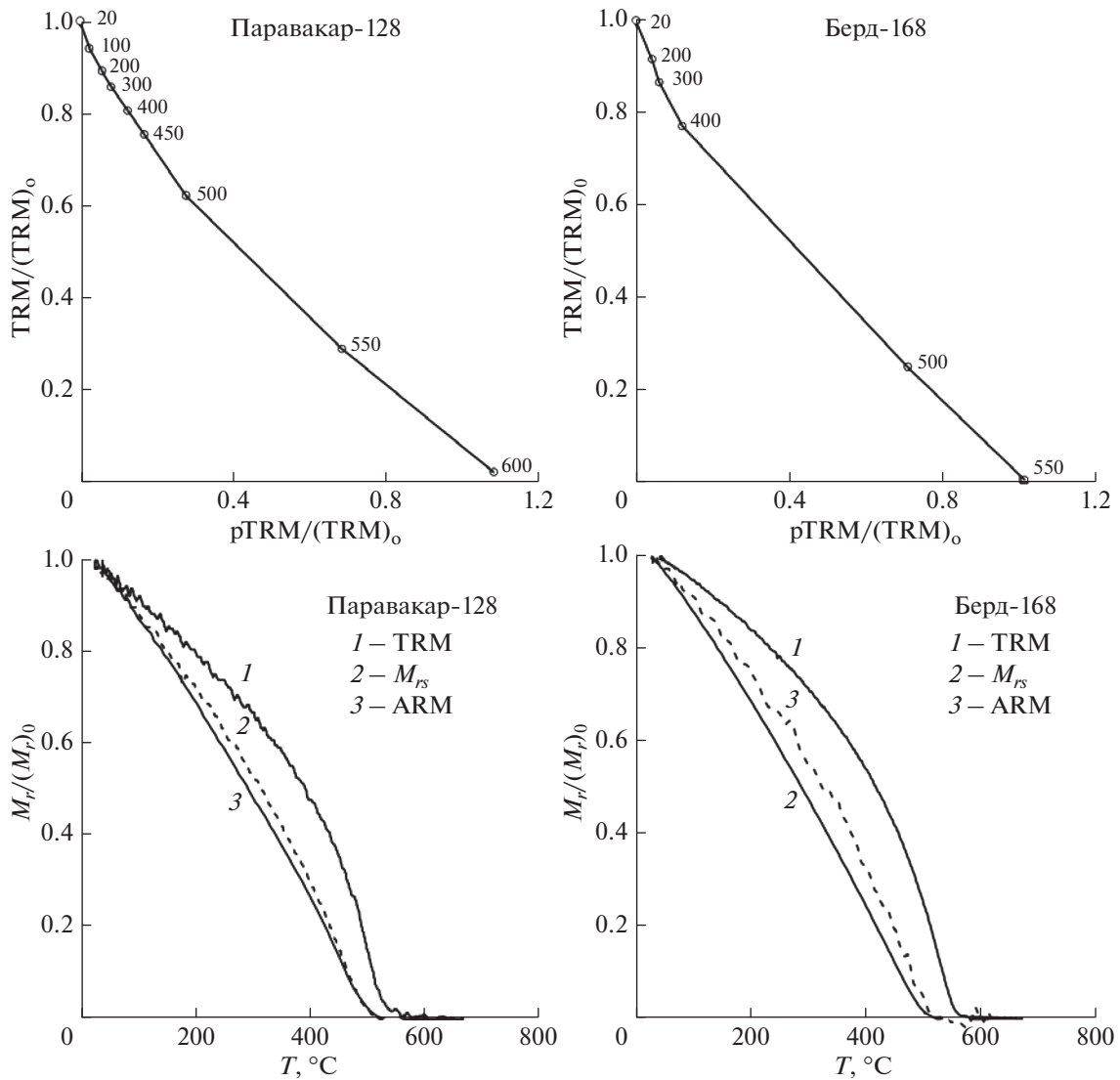


Рис. 9. Диаграммы Арай–Нагата (верхний ряд) и зависимости TRM(*T*), ARM(*T*) и $M_{rs}(T)$ (нижний ряд) предварительно термообработанных образцов 128 коллекции Паравакар (слева) и 168 коллекции Берд (справа).

сит диффузионный характер и его начальные стадии характеризуются существенно неоднородным распределением катионных вакансий по объему зерна в силу того, что коэффициент диффузии вакансий D катастрофически, на несколько порядков величины, падает с ростом их концентрации [Щербаков, 1986; Гареев, 1990]. По этой причине после приповерхностного окисления ТМ до степени окисления $z \approx 1$ процесс диффузии вакансий вглубь зерна резко тормозится и при комнатной температуре время окисления ТМ частиц даже микронного размера может превысить возраст Земли. Как результат такого неоднородного распределения вакансий, в зерне развиваются сильные упругие напряжения, что за счет высокой магнестрикции титаномагнетита ве-

дет к значительному росту коэрцитивности зерен [Petersen, 1987; Fabian, 2020].

Однако в силу закона Аррениуса величина D экспоненциально возрастает с температурой, инициируя в ходе лабораторного нагрева перераспределение вакансий. В результате этого происходят выравнивание их концентрации внутри зерен ТМ и соответственно релаксация остаточных напряжений в поверхностном окисленном слое, что должно приводить к уменьшению характеристик магнитной жесткости. Именно это явление и было зафиксировано нами после прогревов свежих образцов до температур 100, 150 и 200 °C в ходе магнитометрических измерений, выполненных при комнатной температуре (рис. 12). Следует отметить также, что наблюдаемое при воздействии более высоких температур возраста-

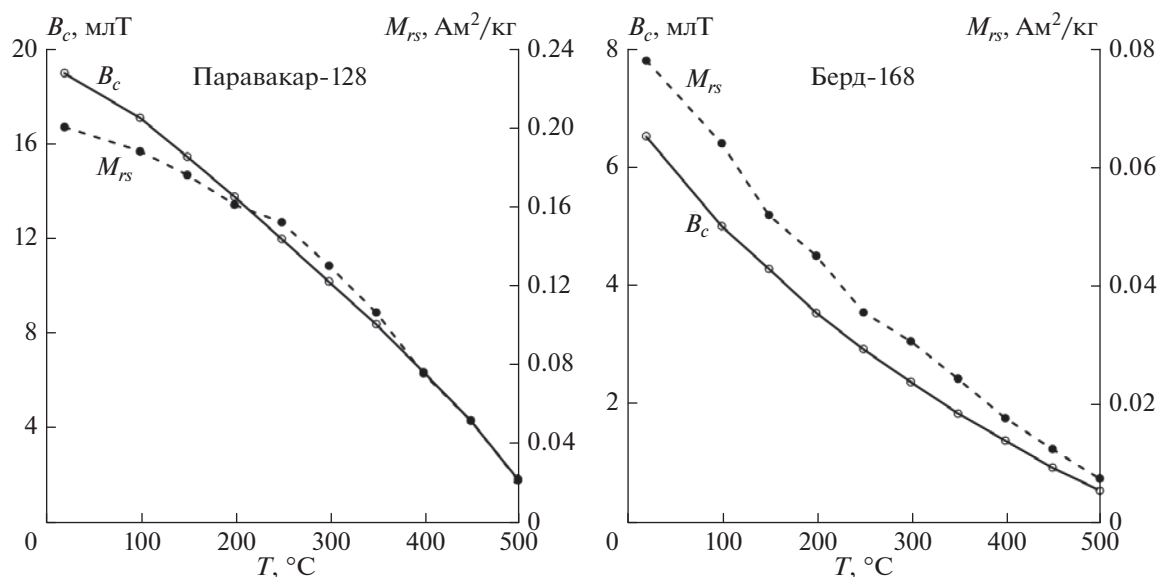


Рис. 10. Зависимости $M_{rs}(T)$ и $B_c(T)$ по измерениям петель магнитного гистерезиса, выполненным на предварительно термообработанных образцах при текущей температуре последующего прогрева. Слева – образец 128 коллекции Паравакар, справа – образец 168 коллекции Берд.

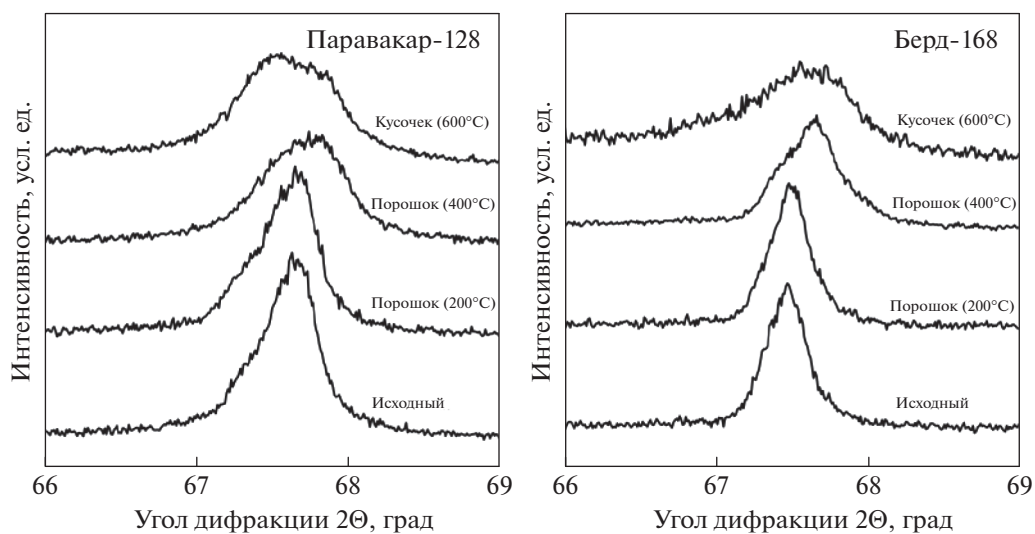


Рис. 11. Фрагменты дифрактограмм (область “шпинелевого” рефлекса 511) магнитной фракции образца 128 коллекции Паравакар (слева) и образца 168 коллекции Берд (справа) в виде кусковой или порошкообразной проб в исходном состоянии (снизу) и после выдержки в течение 10 мин при разных температурах.

ние данных параметров, очевидно, следует относить за счет объемного доокисления частично магнетитизированных исходных ТМ и их последующего структурного преобразования и связанных с этими процессами уменьшением эффективного размера зерен титаномагнетитов и появлением (при прогревах образцов до 600°C) магнетитовой фазы, что подтверждается результатами электронной микроскопии (рис. 5) и рентгеноструктурного анализа (относительное

увеличение в “шпинелевом” профиле дифрактограмм вклада со стороны меньших углов дифракции (т.е. более высоких (магнетитовых) значений параметра кристаллической решетки) (рис. 11)).

Таким образом, наши данные подтверждают гипотезу о том, что резкий спад величины $NRM(T)$ на диаграммах Араи–Нагата при $T < 400^\circ\text{C}$ может быть следствием трансформаций ДС за счет релаксации напряженного состояния магнитных зерен при по-

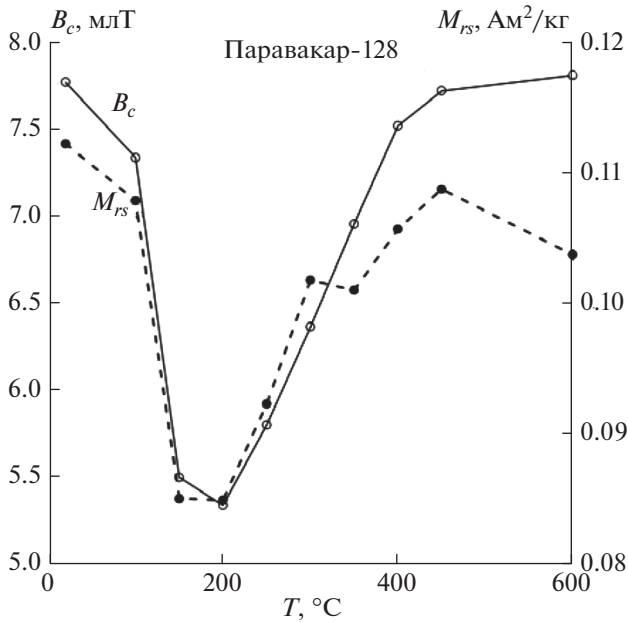


Рис. 12. Зависимости $M_{rs}(T)$ и $B_c(T)$ по измерениям петель магнитного гистерезиса, выполненным на свежем образце 128 коллекции Паравакар при комнатной температуре после предварительного нагрева и последующего охлаждения от указанных температур. Аналогичные кривые для свежего образца 168 коллекции Берд имеют сходный характер.

следовательных нагревах исходных образцов в экспериментах Телье [Kosterov, 1998].

Относительно роста интенсивности рТМ при остановившемся спаде NRM при выполнении на исследованных образцах процедуры Телье определения палеонапряженности логично предположить, что данное явление обусловлено возникновением новых носителей остаточной намагниченности в процессе наложенного гетерофазного окисления титаномагнетитов (рис. 5, фото 2, 4) в ходе последовательных нагревов, сопровождающихся резким увеличением числа зерен с высокими блокирующими температурами.

ВЫВОДЫ

1. Выявленная картина поведения $M_{rs}(T)$ и $NRM(T)$ на армянских базальтах, а также изменения с температурой параметров магнитного гистерезиса B_c и M_{rs} согласуются с гипотезой из работы [Kosterov, 1998] о том, что резкий спад $M_{rs}(T)$ и $NRM(T)$ обусловлен переходами ДС из метастабильной конфигурации в более стабильную, происходящими при лабораторном нагреве образцов до умеренных температур. Но в добавление к этому наши эксперименты говорят о том, что механизм таких переходов связан не просто с ростом температуры, но инициирован процессами одно-

и гетерофазного окисления первичных титаномагнетитов.

2. При экспериментах Телье по определению палеонапряженности следует отбраковывать базальтовые образцы, имеющие значительную степень однофазного окисления содержащейся в породе титаномагнетитовой фракции и демонстрирующие большую вогнутость диаграмм Арай–Нагата, поскольку они с высокой вероятностью могут относиться к классу образцов с L -образной диаграммой Арай–Нагата и, следовательно, давать заведомо ошибочные результаты независимо от того, определяется палеонапряженность по низко- или высокотемпературной части этой диаграммы. Эффективным критерием принадлежности образцов к этому классу служит сравнение термокривых $NRM(T)$ и $M_{rs}(T)$: в случае их подобия образцы должны отбраковываться.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-05-00215 и госзадания ИФЗ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белоконь В.И., Кочегура В.В., Шолло Л.Е. Методы палеомагнитных исследований горных пород. Л.: Недра. 1973. 248 с.
- Большаков А.С., Солодовников Г.М. О напряженности геомагнитного поля в поздней юре // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1980. № 11. С. 74–86.
- Большаков А.С., Солодовников Г.М. О напряженности геомагнитного поля в позднемеловое время // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1981. № 10. С. 58–68.
- Глевасская А.М. Магнитные минералы и магнетизм вулканитов. Киев: Наук. Думка. 1983. 208 с.
- Нагата Т. Магнетизм горных пород. М.: Мир. 1965. 348 с.
- Щербаков В.П., Грибов С.К. Теория окисления титаномагнетитовых зерен при коэффициенте диффузии, резко зависящем от степени окисления // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1986. № 4. С. 105–112.
- Щербакова В.В., Щербаков В.П., Жидков Г.В., Павлов В.Э., Виноградов Ю.К. Определение палеонапряженности на породах Армении мелового и юрского возрастов (предварительные результаты). Палеомагнетизм и магнетизм горных пород; теория, практика, эксперимент. Материалы семинара. Борок. 18–21 октября 2007 г. М.: ГЕОС. 2007. С. 186–191.
- 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., Grommé 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 // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1977. V. 13. № 4. P. 260–267.
- Dunlop D.J., Özdemir Ö. *Rock magnetism: Fundamentals and frontiers*, Cambridge: Univ. Press. 1997. 573 p.
- Fabian K., Shcherbakov V.P., McEnroe S.A. Measuring the Curie temperature // *Geochem. Geophys. Geosys.* 2013. V. 14. № 4. P. 947–961.
- Gapeev A.K., Gribov S.K. Kinetics of single-phase oxidation of titanomagnetite // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1990. V. 63. № 1–2. P. 58–65.
- Kosterov A. A., Prévot M. Possible mechanisms causing failure of Thellier palaeointensity experiments in some basalts // *Geophys. J. Int.* 1998. V. 134. P. 554–572.
- Nagata T., Arai Y., Momose K. Secular variation of the geomagnetic total force during the last 5000 years // *J. Geophys. Res.* 1963. V. 68. № 18. P. 5277–5281.
- Nishitani T., Kono M. Curie temperature and lattice constant of oxidized titanomagnetite // *Geophys. J. Int.* 1983. V. 74. № 2. P. 585–600.
- Petersen N., Vali H. Observation of shrinkage cracks in ocean floor titanomagnetite // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1987. V. 46. № 1–3. P. 197–205.
- Prévot M., Mankinen E., Grommé S., Lecaille A. High paleointensities of the geomagnetic field from thermomagnetic studies on rift valley pillow basalts from the Mid-Atlantic Ridge // *J. Geophys. Res.* 1983. V. 88. № B3. P. 2316–2326.
- 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 // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1973. V. 7. № 4. P. 437–444.
- Shcherbakov V.P., Fabian K. On the determination of magnetic grain-size distributions of superparamagnetic particle ensembles using the frequency dependence of susceptibility at different temperatures // *Geophys. J. Int.* 2005. V. 162. № 3. P. 736–746.
- Shcherbakova V.V., Perrin M., Shcherbakov V.P., Pavlov V.E., Ayvaz'yan A., Zhidkov G.V. Rock magnetic and paleointensity results from Mesozoic baked contacts of Armenia // *Earth Planets Space.* 2009. V. 61. P. 23–39.
- Stacey F.D., Banerjee S.K. *The physical principles of the rock magnetism*. Elsevier, Amsterdam. 1974. 195 p.
- Thellier E., Thellier O. Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé historique et géologique // *Ann. Geophys.* 1959. V. 15. P. 285–376.

Single Phase Oxidation of Ferrimagnetic Grains as a Cause of L-Shaped Arai–Nagata Diagrams

V. P. Shcherbakov^{a, *}, S. K. Gribov^a, N. A. Aphinogenova^a, and V. A. Tselmovich^a

^a*Borok Geophysical Observatory, Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Borok, Yaroslavl oblast, 152742 Russia*

**e-mail: shcherbakovv@list.ru*

The experiments on determining the geomagnetic field paleointensity B_{anc} by the Thellier method on basalts of the Berd (Jurassic) and Paravakar (Cretaceous) collections picked in the northeast of Armenia in 2006 have shown anomalous behavior of the Arai–Nagata diagrams. It manifests itself in a sharp drop in the intensity of normal remanent magnetization (NRM) under heating of the samples to about 400°C, which is accompanied by a very weak acquisition of partial thermo-remnant magnetizations (pTRMs) in this temperature interval. The further increase in temperature leads to the opposite phenomenon—to the unexpectedly sharp rise in the pTRMs intensity with almost lacking decrease in NRM, which creates an L-shaped Arai–Nagata diagram. A similar phenomenon of a steep decline during thermal demagnetization has also been established for the remanent saturation magnetization $M_{rs}(T)$. We carried out a number of the magnetomineralogical experiments based on which we believe that, consistent with the hypothesis (see (Kosterov and Prévot, 1998)), the sharp drop in $M_{rs}(T)$ and NRM(T) is caused by the transitions of the domain state from a metastable configuration to a more stable one initiated by the processes of single- and heterophase oxidation of primary titanomagnetites under the laboratory heating of the samples to moderate temperatures.

Keywords: Thellier method, Arai–Nagata L-shaped diagrams, metastability