УДК 550.384

# ВЛИЯНИЕ ОДНОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТА В БАЗАЛЬТАХ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И НАПРАВЛЕНИЯ ДРЕВНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

© 2022 г. В. И. Максимочкин<sup>1, \*</sup>, Р. А. Грачев<sup>1</sup>, А. Н. Целебровский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, г. Москва, Россия

\**E-mail: maxvi@physics.msu.ru* Поступила в редакцию 10.07.2021 г. После доработки 06.09.2021 г. Принята к публикации 04.10.2021 г.

В работе представлены результаты изучения влияния лабораторного окисления титаномагнетита базальта П72/4 из рифтовой зоны Красного моря, несушего естественную остаточную намагниченность (NRM), на сохранность палеомагнитного сигнала. Для моделирования окисления титаномагнетита *in situ* образцы базальта отжигались в течение 0–1300 ч при температуре T<sub>an</sub> = 260°C в магнитном поле индукцией  $B_{an} = 50$  мкТл. Показано, что в процессе отжига на воздухе в титаномагнетите протекает процесс однофазного окисления: после отжига в течение 1300 ч медианная температура Кюри ( $T_c$ ) выросла с 260 до 435°С; последующий нагрев до 600°С в среде аргона приводит к гомогенизации окисленного титаномагнетита. Наличие однофазно-окисленных зерен титаномагнетита в базальтах может быть диагностировано сравнением Т<sub>с</sub> образца в исходном состоянии и после гомогенизации, а по их разнице можно оценить степень окисления. Установлено, что в результате однофазного окисления титаномагнетита в магнитном поле образуется намагниченность с температурами блокирования выше Т<sub>с</sub> исходного состояния, вклад которой в полную намагниченность увеличивается с ростом времени отжига. Диаграммы Араи-Нагаты, построенные по результатам экспериментов Телье, характеризуются изломом при температуре около  $T = 360^{\circ}$ C для всех времен отжига (12.5–1300 ч). Величина древнего магнитного поля (B<sub>calc</sub>), определенная в температурном интервале 260-360°С по остаточной намагниченности однофазно-окисленного в лаборатории титаномагнетита базальта, на (25-30)% ниже определенной по исходной NRM, независимо от степени окисления, и в пределах погрешности равна полю, действовавшему в процессе отжига. При низкой степени окисления ( $Z \sim 0.3$ ) после 100 ч отжига удается восстановить направление исходной NRM только по результатам термочистки. При больших временах выдержки (t = 400 и 1300 ч) и степени окисления Z = 0.35 - 0.69 ни один из способов магнитных чисток не позволяет восстановить направление исходной NRM.

*Ключевые слова:* титаномагнетит, палеомагнетизм, метод Телье, однофазное окисление, химическая намагниченность, температура Кюри, блокирующая температура, палеонапряженность. **DOI:** 10.31857/S0002333722020077

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В намагниченности термоостаточной природы (TRM) океанических базальтов записана в геологическом масштабе времени непрерывная информация об эволюции магнитного поля Земли. Получение этой информации сталкивается с определенными трудностями, связанными, прежде всего, с изменениями первичной TRM с течением времени за счет химических процессов в магнитных минералах – носителях естественной остаточной намагниченности (NRM).

Типичными магнитными минералами, ответственными за NRM базальтов, являются феррошпинели. Широко распространенным представителем этой группы минералов является титаномагнетит (TM) — твердый раствор магнетита (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и ульвошпинели (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>), образующийся в условиях равновесия тройной системы FeO— TiO<sub>2</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Доля титаномагнетита в базальтах обычно невелика и составляет в среднем порядка 2-3% вес.

Согласно [O'Reilly, 1967], окисление TM при  $T < 200^{\circ}$ C, приводит к образованию катион-дефицитного TM (титаномаггемит) с сохранением шпинельной структуры. Реакция однофазного окисления может быть описана уравнением вида:

$$\operatorname{Fe}^{2+}\frac{Z}{2}O \rightarrow Z\operatorname{Fe}^{3+} + (1-Z)\operatorname{Fe}^{2+} + \frac{Z}{2}O^{2-},$$

где Z – степень однофазного окисления, изменяющаяся в пределах от 0 до 1.

Сохранность палеомагнитной информации NRM при таком окислении может падать как за счет разрушения (уменьшения) первичной термоостаточной намагниченности [Bleil, Petersen, 1983], так и за счет образования вторичной намагниченности химической природы (CRM) [Draeger и др., 2006]. Проблема сохранности и интерпретации палеомагнитной информации титаномагнетита, испытавшего химические изменения, является актуальной проблемой палеомагнетизма.

Имеются публикации [Özdemir, 1987], где показано, что формирование CRM происходит по направлению термоостаточной намагниченности исходного титаномагнетита (ТМ). В других источниках [Johnson, Merrill, 1973; Nishitani, Kono, 1989] отмечается, что направление химической намагниченности определяется внешним магнитным полем, которое в общем случае может и не совпадать с направлением магнитного поля времени образования первичной TRM. Авторы работы [Marshall, Cox, 1971] предположили, что формирование вторичной CRM напрямую зависит от температуры реакции (T<sub>an</sub>): в случае "низкотемпературного" однофазного окисления, когда температура реакции меньше температуры Кюри  $(T_{an} < T_c)$ , направление CRM должно совпадать с направлением первичной TRM. В случае же "высокотемпературного" окисления, когда  $T_{an} > T_c$  исходного титаномагнетита, образуется CRM по направлению магнитного поля, действовавшего при этом на породу.

NRM изверженных горных пород несет информацию не только о направлении, но и о величине магнитного поля Земли в геологическом прошлом. В 1959 г. Телье [Thellier, Thellier, 1959], обобщив результаты, накопленные к тому времени, описал методику последовательных двойных нагревов для определения палеонапряженности по остаточной намагниченности изверженных пород, которая в модификации Коэ [Сое, 1967; Coe et al., 1978] широко используется и в настоящее время. Этот метод дает положительный результат, если компонента NRM имеет термоостаточную природу. Однако процесс определения палеонапряженности по NRM осложняется тем, что вторичная CRM и первичная TRM зачастую имеют подобные спектры блокирующих темпера-Typ [Dunlop, Özdemir, 1997; Draeger et al., 2006], поэтому могут быть неразличимы при проведении экспериментов Телье-Кое. Более того, имеются публикации, свидетельствующие о заниженной оценке методом Телье расчетного значения магнитного поля по образцам, содержащим однофазно-окисленный ТМ [Coe et al., 1978; Carvallo et al., 2004] и о завышении этого значения для ТМ, испытавшего высокотемпературное гетерофазное окисление, по сравнению с гомогенными дублями [Yamamoto et al., 2003]. Таким образом, существует вероятность получения ошибочных результатов определения величины древнего магнитного поля по горным породам, за остаточную намагниченность которых отвечает титаномаггемит.

Неопределенность литературных данных побудило новую волну исследований свойств окисленного ТМ. В работах, посвященных лабораторному моделированию окисления ТМ и сравнению свойств CRM и TRM [Draeger et al., 2006; Грибов и др., 2017; Максимочкин и др., 2015; Щербаков и др., 2017; Максимочкин, Грачев, 2019], несмотря на различия в количественных оценках, авторы сходятся в следующем. Во-первых, на диаграммах Араи–Нагаты CRM и TRM окисленных ТМ практически не различимы: вовторых, направление CRM совпадает с направлением намагничивающего поля; в-третьих, величина палеонапряженности, определенная по CRM, оказывается занижена в 1.5-5 раз. В публикациях [Draeger et al., 2006; Грибов и др., 2017; Щербаков и др., 2017] заниженные определения поля создания CRM обусловлены высоокисленными титаномаггемитами и продуктами их распада, в остальных [Максимочкин, Целебровский, 2015; Максимочкин, Грачев, 2019] - объектом лабораторных исследований был титаномаггемит на различных стадиях однофазного окисления. Для случая начальных стадий окисления ТМ имеются и диаметрально противоположные экспериментальные данные, указывающие на возможное завышение величины палеонапряженности, определенной методом Телье [Грибов, 2016; Shcherbakov et al., 2019].

Несмотря на наличие новых публикаций по данный тематике, следует обратить внимание, что во всех работах, отмеченных выше, не была изучена возможность определения палеонапряженности по намагниченности однофазноокисленного ТМ, когда температура реакции ниже температуры Кюри исходной фазы. Для такого случая изучалась только кинетика однофазного окисления [Ryall, Hall, 1979; Gapeev, Gribov, 1990; Nishitani, Kono, 1983].

Настоящая работа направлена на устранение этого пробела и посвящена исследованию возможности определения величины и направления древнего магнитного поля по природному титаномагнетиту базальта, испытавшему низкотемпературное однофазное окисление в лабораторных условиях.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения экспериментов по моделированию низкотемпературного однофазного окис-

Образец	NRM, мк $A \cdot m^2/\Gamma$	$k_o \times 10^{-2}$ , ед. СИ/г	$Q_n$	т, г
165	25.2	0.51	122	3.01
167	24.6	0.52	119	2.55
168	25.0	0.52	121	3.09
169	25.7	0.54	120	2,81
170	25.0	0,52	119	2.98
171	25.4	0,53	120	2.68
172	25.8	0,54	119	2.83
173	25.0	0,53	118	3.05
176	25.5	0,54	118	2.54
Среднее	$25.1 \pm 0.45$	$0.52 \pm 0.1$	$120 \pm 1$	

**Таблица 1.** Естественные магнитные характеристики дублей обр.  $\Pi 72/4 (Q_n = NRM/k_o \times 40)$ 

ления ТМ из куска базальта П72/4 из рифтовой зоны Красного моря были выпилены образцы в форме кубика с гранью 1 см. Значительная часть образцов была отбракована и сформирована коллекция с низким разбросом естественных магнитных характеристик. При формировании коллекции мы руководствовались следующими критериями:

 Образцы должны быть частью одного фрагмента (куска) базальта.

2. Температура Кюри разных частей фрагмента одинакова в пределах погрешности измерений.

3. Приведенные к единице массы естественные магнитные характеристики (NRM,  $k_o$ , Q) отличаются от среднего значения не более чем на 3-5% (табл. 1).

Затем отобранные образцы отжигались в магнитном поле с индукцией  $B_{an} = 50$  мкТл при постоянной температуре. Температура отжига была подобрана по результатам предварительных экспериментов. Тестовые отжиги на воздухе при различных температурах от 200 до 300°С позволили определить оптимальную температуру реакции  $T_{an} = 260^{\circ}$ С. При нагреве до этой температуры сохраняется приблизительно 55-60% исходной NRM, а скорость окислительных процессов позволяет получить степень окисления 0.4-0.5 за время порядка ~500 ч. Значение намагничивающего поля  $B_{an}$  было выбрано равным 50 мкТл, что близко к среднему значению магнитного поля Земли на ее поверхности. Направление В<sub>ап</sub> выбрано вдоль оси оХ (рис. 1) и оказалось под углом ~110° к вектору NRM.

Эксперимент по моделированию низкотемпературного окисления образцов, несущих NRM, состоял из следующих этапов:

1. Первичный нагрев всех образцов в среде аргона до температуры реакции  $T_{an} = 260^{\circ}$ С и охлаждение в отсутствие магнитного поля (B = 0) до комнатной температуры для получения остаточ-

ФИЗИКА ЗЕМЛИ № 2 2022

ной намагниченности с блокирующими температурами  $T_b > 260^{\circ}$  С.

2. Повторный нагрев до  $T_{an}$  и отжиг в течение 4-х времен экспозиции:  $t_i = 12.5$ , 100, 400 и 1300 ч в магнитном поле  $B_{an} = 50$  мкТл. После каждого отжига магнитное поле отключалось при  $T = T_{an}$ , и дальнейшее охлаждение производилось в отсутствие поля.

3. Получившиеся магнитные состояния (NRM\*) для каждого времени t<sub>i</sub> исследовались с применением классических методик: размагничивание переменным полем, ступенчатое размаг-



**Рис. 1.** Направление намагничивающего поля *B<sub>an</sub>* во время отжига (зеленая стрелка) относительно направления NRM (красная стрелка) в системе координат образца. Угол между векторами *B<sub>an</sub>* и NRM ~110°.

ничивание температурой (термочистка) и определение палеонапряженности магнитного поля методом Телье-Коэ [Сое, 1967].

При такой схеме подготовки исходного состояния информация о величине и направлении древнего магнитного поля содержалась в части остаточной намагниченности с блокирующими температурами  $T_b > 260^{\circ}$ С.

Отжиг образцов производился в немагнитной печи MMTD24 (Magnetic Measurements), в специальном алюминиевом держателе, для точного позиционирования образца относительно оси печи и, соответственно, направления магнитного поля  $B_{an}$ , действовавшего в процессе отжига. Погрешность поддержания температуры  $T_{an}$  составляла  $\pm 1^{\circ}$ С, магнитного поля  $B_{an} - \pm 2$  мкТл. Условие B = 0 соответствовало реальному значению магнитной индукции менее 10 нТл.

Изотермические магнитные характеристики  $(I_r, k_o)$ , измерялись соответственно на ротационном магнитометре JR-6A фирмы AGICO и приборе ИМВО-М.

В исходном состоянии и после различных времен отжига на образцах-дублях были измерены параметры петли магнитного гистерезиса:  $M_s$ ,  $M_{rs}$ ,  $B_c$  и  $B_{cr}$ , проведен термомагнитный анализ.  $T_c$ определялась по максимуму производной зависимости магнитной восприимчивости от температуры — k(T) при нагревах на воздухе и в аргоне на установке MFK1-A фирмы AGICO.

Намагниченность насыщения ферримагнитных зерен ( $M_s$ ) определялась по кривой намагничивания с максимальным значением магнитного поля B = 1.4 Тл. При этом учитывался вклад в намагниченность парамагнитной матрицы базальта, который определялся по линейной части зависимости намагниченности от поля в интервале 0.8-1.4 Тл. Измерение остаточной намагниченности насыщения ( $M_{rs}$ ), коэрцитивной силы ( $B_c$ ) и остаточной коэрцитивной силы ( $B_{cr}$ ) проводились на вибрационном магнитометре BMA-1 [Максимочкин, 2003].

Размагничивание переменным полем проводилась в установке LDA-3А фирмы AGICO, позволяющей осуществлять ступенчатое размагничивание переменным магнитным полем с частотой 50 Гц при максимальном значении амплитуды поля h = 100 мТл.

Ступенчатое размагничивание температурой проводилось в двухкамерной немагнитной печи авторской конструкции [Максимочкин, Грачев, 2020]. На этой же установке проведены эксперименты по определению палеонапряженности методом Телье—Коэ [Сое, 1967]. Методика проведения экспериментов Телье включала в себя парные нагревы в аргоне до последовательно возрастающих температур: первый шаг (нагрев– охлаждение) — в нулевом поле, второй — нагрев в нулевом поле и последующее охлаждение в лабораторном поле  $B_{lab} = 50$  мкТл. Для контроля минералогических изменений ТМ в экспериментах Телье выполнялись дополнительные возвратные нагревы до более низких температур для проверки величины парциальной термоостаточной намагниченности в предыдущих циклах Телье (процедуры *check-points*) [Coe et al., 1978].

# РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

#### Магнитоминералогические характеристики образца базальта П72/4 в исходном состоянии

Как было отмечено выше, эксперименты были проведены на обломке базальта П72/4, добытого в ходе 30-го рейса (1980 г.) НИС "Академик Курчатов" со дна рифтовой зоны Красного моря, любезно предоставленного нам участником этой экспедиции, ведущим научным сотрудником ИО РАН А.А. Шрейдером. В рамках этой экспедиции впервые для геологических изысканий был применен глубоководный подводный аппарат "Пайсис-XI", способный погружаться на глубину порядка 2 км. Отбор образцов производился непосредственно механическим манипулятором подводного аппарата [Шрейдер, 2001].

Образец базальта П72/4 хорошо нами изучен [Максимочкин, Грачев, 2020]. Основным магнитным минералом, ответственным за его NRM, является гомогенный титаномагнетит ТМ с содержанием ульвошпинели (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) около 50%. Постоянная решетки ТМ a = 8.4545 Å.  $T_c$ , определенная по зависимости магнитной восприимчивости от температуры k(T), равна 260°С (табл. 2, рис. 5а). Стоит отметить, что температура Кюри, определяемая нами по k(T) фактически является медианной, так как ~50% зерен титаномагнетита имеют  $T_b$  ниже этого значения, а ~50% выше. Этот факт свидетельствует о том, что титаномагнетит базальта П72/4 характеризуется спектром температур Кюри, обусловленным как различным содержанием Ті, так и примесями Al, Mn [Richards et al., 1973].

Зерна ТМ базальта П72/4 имеют скелетную, неправильную (дендритную) форму (рис. 2), указывающую на высокую скорость охлаждения лавы, характерную для океанических базальтов. Максимальный размер дендритов не превышает 6-8 мкм. По гистерезисным характеристикам  $B_{cr}/B_c = 1.28$ ,  $M_{rs}/M_s = 0.37$  и критерию Дея [Day и др., 1977] магнитная структура ферримагнитных зерен образца П72/4 соответствует псевдооднодоменному (PSD) состоянию (табл. 2).

Ступенчатое размагничивание переменным магнитным полем позволило рассчитать поле медианного ( $h_{0.5}$ ) и 90%-го ( $h_{0.9}$ ) размагничивания, которые оказались равны 15.5 и 31.9 мГл соответ-

an			-	un							
Время отжига t, ч	<i>NRM</i> <sup>*</sup> <sub>уд</sub> , мкА · м <sup>2</sup> /г	k <sub>о уд</sub> × 10 <sup>−2</sup> ед. СИ/г	<i>В<sub>с</sub></i> , мТл	<i>В<sub>сг</sub></i> , мТл	$B_{cr}/B_c$	<i>М<sub>гs</sub>,</i> А/м	<i>М<sub>s</sub></i> , А/м	$M_{rs}/M_s$	<i>T<sub>c1</sub></i> (нагр.), °С	<i>T<sub>c2</sub></i> (охл.), °С	Z
0	16.3	0.54	17.3	22.1	1.28	890	2400	0.37	260	265	~0
12.5	14.5	0.59	17.4	22.3	1.28	912	2520	0.36	301	260	0.15
100	13.8	0.65	16.4	21.2	1.29	941	2730	0.35	340	267	0.31
400	13.1	0.73	14.4	18.6	1.29	846	2820	0.30	350-415	269	0.35-0.6
1300	12.1	0.83	14.3	19.2	1.34	944	3030	0.31	370-435	285	0.42-0.69

**Таблица 2.** Фазовые и структурные характеристики образца П72/4 после различных времен отжига t при  $T_{an} = 260^{\circ}$ C в магнитном поле индукцией  $B_{an} = 50$  мкТл

ственно. Величина NRM после воздействия переменным полем с амплитудой 100 мТл меньше 4-5% от исходной, следовательно, содержание однодоменных зерен (SD) незначительно, и их вклад в NRM мал [Day, 1977] (рис. 4б). Термочистка показала, что при нагреве до  $T = \hat{T}_c$  разрушается около 55-60% NRM (рис. 3б), а спектр температур деблокирования NRM тянется практически до 400°С с максимумом в диапазоне 250-260°С (рис. 3г). Диаграммы Зийдервельда по результатам ступенчатого размагничивания температурой и переменным магнитным полем (рис. За и 4а соответственно) показывают преобладание одной компоненты, очевидно, соответствующей первичной TRM. Нагрев образца в среде аргона до 600°С не изменяет температуру Кюри, что свидетельствует об отсутствии природного однофазного окисления титаномагнетита базальта П72/4 (рис. 5).



**Рис. 2.** Микрофотография поверхности образца П72/4 в исходном состоянии в обратно рассеянных электронах.

### Фазовые и структурные характеристики образца базальта П72/4 после отжига

Согласно схеме эксперимента, дубли образца П72/4 были нагреты до температуры  $T_{an} = 260^{\circ}$ С и отожжены в течение 12.5, 100, 400 и 1300 ч в магнитном поле  $B_{an} = 50$  мкТл.

Из результатов, представленных на рис. 5, видно, что с увеличением времени отжига наблюдается смещение кривых k(T) в сторону больших температур относительно исходного состояния, что свидетельствует о росте температуры Кюри ТМ (табл. 2). После отжига при температуре 260°С в течение t = 1300 ч  $T_c$  выросла с 260 до 435°С, а максимальная степень окисления титаномагнетита, рассчитанная по  $T_c$  [Nishitani, Kono, 1983], достигла примерно 0.7. Нагрев отожженных образцов в среде аргона до 600°С приводит к гомогенизации окисленного титаномагнетита к исходному состоянию. Как видно из рис. 2, зависимость магнитной восприимчивости от температуры k(T) при охлаждении близка к аналогичной кривой в исходном состоянии, а T<sub>c2</sub>, рассчитанная по кривой охлаждения, близка к Т<sub>с1</sub> исходного состояния (табл. 2, t = 0).

Из данных, представленных в табл. 2, также видно, что отжиг образца базальта П72/4 при  $T_{an} = 260^{\circ}$ С в присутствии магнитного поля  $B_{an} = 50$  мкТл приводит к частичному разрушению NRM. После отжига в течение  $t_i = 1300$  ч NRM уменьшилась примерно на 25%, несмотря на рост намагниченности насыщения  $M_s$  на те же самые 20–25%. Коэрцитивная и остаточная коэрцитивная силы уменьшаются на 10–15%. Выявленные нами изменения магнитных характеристик типичны для однофазного окисления титаномагнетита [O'Donovan, O'Reilly, 1977].

#### Термочистка и чистка переменным магнитным полем измененной естественной остаточной намагниченности NRM\*

Размагничивание переменным магнитным полем (AFD) NRM\*, полученной в результате отжи-



**Рис. 3.** Термочистка NRM образца П72/4 в исходном состоянии: (а) – диаграмма Зийдервельда в системе координат образца; (б) – зависимость NRM от температуры; (в) – стереограмма; (г) – спектр деблокирующих температур. Измерения NRM производились при комнатной температуре.

га при  $T_{an} = 260^{\circ}$ С в течение 0, 100, 400 и 1300 ч, показано на рис. 6 и в табл. 3.

NRM\*, полученная после однократного нагрева образца до 260°С, на диаграмме Зийдервельда характеризуется одним линейным участком (рис. 6.1а), а стабильность  $M_x$ ,  $M_y$  и  $M_z$  компонент намагниченности к воздействию переменного магнитного поля одинакова (рис. 6.1г). Большая часть спектра коэрцитивных сил NRM\* заключена в интервале от 10 до 40 мТл. После отжига в течение 100 ч (рис. 6.2) диаграмма Зийдервельда также указывает на однокомпонентный состав намагниченности, однако направление NRM\* не совпадает с направлением исходной NRM: вектор NRM\* поворачивается в сторону оси oX по направлению намагничивающего поля  $B_{an}$ , действовавшего во время отжига (см. рис. 6.2а). Зависимость  $M_x(h)$  несколько отличается от  $M_v(h)$  и  $M_z(h)$  (рис. 6.2г).

После отжига в течение 400 и 1300 ч направление NRM\* (рис. 6.3 и 6.4 соответственно) продол-



**Рис. 4.** Магнитная чистка NRM образца П72/4 в исходном состоянии: (а) – диаграмма Зийдервельда в системе координат образца; (б) – зависимость NRM от амплитуды магнитного поля *h*; (в) – стереограмма; (г) – спектр коэрцитивных сил.

жает смещаться в направлении  $B_{an}$ , эффект усиливается с ростом времени отжига. Стереограмма и диаграмма Зийдервельда показывают наличие двух компонент, ни одна из которых не совпадает с направлением исходной NRM (направление исходной NRM на стереограммах рис. 6.3в—6.4в показано звездочкой). На начальном участке зависимости NRM\*(*h*) после отжига образцов в течение t = 100, 400 и 1300 ч наблюдается небольшой рост намагниченности при неизменном его направлении, что может свидетельствовать о межфазном взаимодействии окисленной оболочки и неокисленного ядра зерен титаномагнетита. Этот эффект усиливается с ростом времени отжига, а также растет отличие в характере размагничивания переменным полем компоненты  $M_x$  от  $M_y$ ,  $M_z$ . Из табл. 3 видно, что поле половинного ( $h_{0.5}$ ) и 90%-го ( $h_{0.9}$ ) размагничивания NRM\* для времени отжига t = 1300 ч уменьшились на 15 и 22% соответственно. По результатам магнитной чистки всех состояний можно заключить, что при отжи-

ФИЗИКА ЗЕМЛИ № 2 2022



**Рис. 5.** Зависимость магнитной восприимчивости от температуры k(T) в среде аргона при нагреве и охлаждении образца базальта П72/4 в исходном состоянии (t = 0) и после отжига при  $T_{an} = 260^{\circ}$ С на воздухе в течение различного времени t: (a) – 12; (б) – 100; (в) – 400; (г) – 1300 ч.

ге формируется остаточная намагниченность с меньшей магнитной жесткостью.

По результатам термочистки NRM\* аналогичных состояний выявляются две компоненты (рис. 7). Одна компонента размагничивается при нагреве до  $T_{an}$  и может иметь вязкую или термовязкую природу. Ее наличие обусловлено условиями лабораторного эксперимента — длительной выдержкой при повышенной температуре  $T_{an}$  в магнитном поле  $B_{an}$ . Направление второй компоненты определяется по части NRM\* с температурами деблокирования T > 260°C, причем это направление близко к направлению исходной NRM. Спектр температур разблокирования намагниченности NRM\* с увеличением времени отжига смещается в сторону больших температур. Это смещение обусловлено ростом температуры Кюри зерен при однофазном окислении титаномагнетита. Если исходная NRM разрушается после нагрева до 400°С (рис. 3), то после отжига при T == 260°С в течение 1300 ч в магнитном поле, при аналогичном нагреве до T = 400°С остается еще 20-25% NRM\* (рис. 7.46). Температура ( $T_{0.5}$ ), при которой размагничивается половина исходной NRM, увеличивается с 266 до 354°С, а 90%-го размагничивания ( $T_{0.9}$ ) – с 347 до 445°С (табл. 3).

Из стереограмм видно, что при увеличении температуры в процессе термочистки, для всех



**Рис. 6.** Размагничивание переменным магнитным полем NRM\* обр. П72/4 после отжига при  $T_{an} = 260^{\circ}$ C в поле с индукцией  $B_{an} = 50$  мкТл течение различного времени: (1) – 0; (2) – 100; (3) – 400; (4) – 1300 ч; (а) – диаграмма Зийдервельда в системе координат образца; (б) – зависимость NRM\* от амплитуды переменного магнитного поля h; (в) – стереограмма ("звездочкой" показано направление намагниченности в исходном состоянии); (г) – зависимость компонент  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  от h. Магнитное поле  $B_{an}$  во время отжига было направлено вдоль оси oX в системе координат образца.

времен отжига t направление NRM\* смещается в сторону, противоположную направлению магнитного поля, действовавшего при отжиге. Однако только для t = 100 ч величина склонения (DECL<sub>TD</sub>) и наклонения (INCL<sub>TD</sub>), определенная по высокотемпературной части NRM\*, совпала с таковыми для исходного (t = 0 ч) состояния. При больших временах выдержки (t = 400 и 1300 ч) и, соответственно, степени окисления ни один из

способов магнитных чисток не позволяет восстановить направление исходной NRM.

#### Определение величины магнитного поля по измененной в лаборатории естественной остаточной намагниченности NRM\* методом Телье

По измененной однофазным окислением остаточной намагниченности NRM\* проведено

ФИЗИКА ЗЕМЛИ № 2 2022

Время отжига	NRM <sup>*</sup> <sub>уд</sub> , мкА <sup>.</sup> м <sup>2</sup> /г				<i>T</i> <sub>0.5</sub> , °C	<i>T</i> <sub>0.9</sub> , °C	<i>h</i> <sub>0.5</sub> , мТп	h <sub>0.9</sub> , мТп	D <sub>TD</sub> ,	I <sub>TD</sub> ,	D <sub>AFD</sub> ,	I <sub>AFD</sub> ,
t, ч	$M_x$	$M_y$	$M_{z}$	$\mathrm{NRM}^*_{\mathrm{yd}}$					1	I	1.4	T
0	-5.4	12.8	-8.5	16.3	266	347	15.5	31.9	117.1	-31.7	116.7	-26.4
12.5	-4.5	11.2	-8.2	14.5	299	384	15,9	30.7	_	_	_	_
100	-3.3	11.1	-7.5	13.8	326	422	15.2	28.7	114.4	-28.9	106.7	-32.0
400	-3.4	10.6	-6.8	13.1	338	434	14.5	27.4	108.5	-31.9	104.2	-32.3
1300	-1.5	10.2	-6.4	12.1	354	445	13.1	24.8	103.8	-29.7	103.0	-32.1

**Таблица 3.** Величина и свойства измененной естественной остаточной намагниченности (NRM\*) образца базальта Красного моря  $\Pi 72/4$  после различных времен (t<sub>i</sub>) отжига при  $T_{an} = 260$  °C в магнитном поле  $B_{an} = 50$  мкТл

Примечания: Температура ( $T_{0.5}$ ,  $T_{0.9}$ ) и магнитное поле ( $h_{0.5}$ ,  $h_{0.9}$ ) 50 и 90% размагничивания NRM\*, соответственно.  $D_{\text{TD}}$ ,  $I_{\text{TD}}$  – склонение и наклонение наиболее стабильной части NRM\* по результатам термочистки;  $D_{\text{AFD}}$ ,  $I_{\text{AFD}}$  – склонение и наклонение по результатам магнитной чистки.

определение палеонапряженности геомагнитного поля методом Телье—Кое. Из схемы термического воздействия на образцы, описанной выше, следует, что информация о древнем магнитном поле может быть получена только по части NRM с блокирующими температурами  $T_b > T_{an} = 260^{\circ}$ С, так как охлаждение от  $T_{an}$  до комнатной температуры происходило в отсутствие магнитного поля.

Из результатов, представленных на рис. 8, видно, что данные на диаграмме Араи–Нагаты для NRM\* всех времен отжига, в том числе и для исходного состояния, т.е. для t = 0, можно аппроксимировать двумя линейными отрезками. Расчетное значение поля  $B_{calc} = |b|B_{lab}$  (где  $B_{lab}$  – лабораторное магнитное поле, действовавшее при проведении процедуры Телье-Кое, b – тангенс угла наклона прямой на диаграмме Араи–Нагаты), для первого температурного интервала  $\Delta T$  ~ (270— 360)°С и времен отжига t = 0, 12.5, 400, 1300 ч оказалось равно 59.8, 51, 49.5, 48 мкТл соответственно (рис. 8, табл. 4). Видно, что *B*<sub>calc</sub> для t = 12.5-1300 ч, примерно на 20% меньше, чем  $B_{calc}$  исходного состояния (t = 0 ч). С другой стороны, примечательно, что расчетные значения поля по NRM\* для t = 12.5-1300 ч оказались близки к значению магнитного поля, действовавшего в процессе отжига ( $B_{an} = 50$  мкТл). Такое совпадение, конечно, если оно не случайно, кажется интересным и неожиданным. Вероятно, NRM\* однофазно-окисленного титаномагнетита в большей степени определяется величиной намагничивающего поля *B<sub>an</sub>*, действовавшего в процессе однофазного окисления, а не полем формирования первичной термоостаточной намагниченности. В<sub>calc</sub> для всех времен отжига удовлетворяет современным критериям качества (q > 5).

Величина магнитного поля  $B_{calc} = (21.7-28.8)$  мкТл, определенная по второму интервалу ( $T > 360^{\circ}$ C) для разных времен отжига, ниже  $B_{an}$  примерно в

два раза. Вклад этой части намагниченности с температурами деблокирования  $T > 360^{\circ}$ С растет с ростом времени отжига, достигая 40% от NRM\* для t = 1300 ч (рис. 8г, табл. 4). Качество определения палеонапряженности по этому интервалу низкое (q < 5) практически для всех t из-за низкого значения параметра f < 0.43. Высокие значения параметра DRAT = 17.6-24.9, также свидетельствуют о низкой надежности результата, полученного по этому интервалу.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе получены новые данные о влиянии однофазного окисления титаномагнетита при  $T_{an} < T_c$  на определение величины и направления древнего магнитного поля по NRM подводных базальтов. Как было отмечено выше, величина магнитного поля  $B_{calc} = 47.5 - 49.5$  мкТл, определенная по низкотемпературной части NRM\* (t = 12.5 - 1300 ч), независимо от Z, получилась на 25% ниже, чем определенная по образцу, содержащему неокисленный титаномагнетит (B<sub>calc</sub> = 59.8 мкТл) (табл. 4). При этом результат определения палеонапряженности оказался неожиданно близок к значению магнитного поля, действовавшего в процессе отжига  $-B_{an} = 50$  мкТл. Если предположить, что это совпадение неслучайно, то можно сделать вывод, что в процессе низкотемпературного окисления в магнитном поле  $B_{an}$  было достигнуто новое равновесное распределение магнитных моментов атомов уже после 12.5-часовой выдержки при температуре  $T_{an} =$ = 260°С. Эта гипотеза требует дополнительной экспериментальной проверки.

Возможно и другое объяснение получения заниженного значения  $B_{calc}$ . В процессе отжига за счет релаксации разблокируется часть естественной остаточной намагниченности. Уменьшение



**Рис. 7.** Размагничивание температурой NRM\* обр. П72/4 после отжига при  $T_{an} = 260^{\circ}$ С в поле с индукцией  $B_{an} = 50$  мкТл течение различного времени: (1) – 0; (2) – 100; (3) – 400; (4) – 1300 ч; (а) – диаграмма Зийдервельда в системе координат образца; (б) – зависимость NRM\* от температуры; (в) – стереограмма ("звездочкой" показано направление намагниченности в исходном состоянии); (г) – зависимость компонент  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  от температуры. Магнитное поле  $B_{an}$  во время отжига было направлено вдоль оси oX в системе координат образца.

естественной намагниченности частично компенсируется образованием CRM по направлению исходной NRM. Можно считать, что остаточная намагниченность после отжигов складывается из исходной NRM термоостаточной природы и приобретенной в результате однофазного окисления химической намагниченности, которая занижает палеонапряженность, определяемую методом Телье. Остается непонятным, почему величина *B*<sub>calc</sub> практически не зависит (или слабо зависит) от степени окисления титаномагнетита.

Расчетное магнитное поле  $B_{calc}$ , определенное по второму линейному участку диаграммы Араи– Нагаты ( $T > 360^{\circ}$ С), оказалось ниже в 2.1–2.7 раза по сравнению с палеонапряженностью, определенной по первому участку. Возможно, низкое значение  $B_{calc}$  связано с ошибкой ее определения, обусловленной минералогическими изменения-

83

ФИЗИКА ЗЕМЛИ № 2 2022



**Рис. 8.** Результаты Телье экспериментов обр. П72/4 после отжига при  $T_{an} = 260^{\circ}$ С в магнитном поле с индукцией  $B_{an} = 50$  мкТл в течение: (a) – t = 0; (б) – t = 12.5 ч; (в) – t = 400 ч; (г) – t = 1300 ч. Слева – диаграммы Араи–Нагаты и Зийдервельда (слева внизу). Справа – зависимости образования рТRM(*T*) и разрушения NRM(*T*) в циклах Телье.

		- 477		_				ä		
t, ч	Δ <i>T</i> , °C	Ν	q	g	f	b	$\sigma_{b}$	DRAT, %		B <sub>calc</sub> ,
								mean	max	мкТл
0	270-360	7	16.8	0.81	0.63	1.20	0.036	3.3	4.8	59.8
	360-480	5	3.2	0.53	0.18	0.48	0.014	—	24.9	24.1
12.5	280-360	6	16.0	0.74	0.54	0.99	0.036	7	11.4	49.5
	360-480	5	3.5	0.69	0.19	0.45	0.017	_	20.5	22.6
400	270-360	7	18.6	0.75	0.65	1.00	0.026	5.3	6.9	50.1
400	360-480	5	3.7	0.69	0.31	0.49	0.028	_	22.3	24.7
1300	290-360	5	9.5	0.65	0.55	0.95	0.036	9.7	11.6	47.5
	360-480	5	4.9	0.70	0.43	0.58	0.036	—	17.6	28.8

**Таблица 4.** Результаты определения палеонапряженности по NRM\* базальта П72/4, полученной в результате лабораторных отжигов при  $T_{an} = 260$  °C в течение времени t = (0–1300) ч в магнитном поле  $B_{an} = 50$  мкТл

Примечания: t – время отжига образца;  $\Delta T$  – температурный интервал линейной аппроксимации на диаграмме Араи–Нагаты, по которому определялась  $B_{calc}$ ; N – число репрезентативных точек в этом интервале; b – тангенс угла наклона линии аппроксимации на диаграмме Араи–Нагаты; g – параметр, характеризующий однородность распределения репрезентативных точек в выбранном температурном интервале; f – параметр, характеризующий долю исходной намагниченности, использованная для аппроксимации;  $\sigma_b$  – среднеквадратичная ошибка определения b;  $q = bfg/\sigma_b$  – интегральный показатель качества определения палеонапряженности  $B_{calc} = bB_{lab}$  ( $B_{lab} = 50$  мкTл.); DRAT<sub>mean</sub> и DRAT<sub>max</sub> – величины среднего и максимального отклонения значений *check-points* pTRM от линии аппроксимации в выбранном температурном интервале (удовлетворительным, согласно [Сое, 1978], принято считать  $q \ge 5$ , значение параметра  $DRAT_{mean} \le 3.5-5\%$ , а параметра DRAT<sub>max</sub>  $\le 10\%$  [Selkin, 2000]).

ми в процессе проведения процедуры Телье-Кое, о чем свидетельствует смещение вправо pTRM *check-points* при температурах выше 400°С (рис. 8). Завышение pTRM check-points по сравнению с pTRM в циклах Телье показывает, что в результате нагревов спектр температур блокирования смещается в сторону меньших значений. Это может быть обусловлено гомогенизацией однофазно окисленного титаномагнетита, так как нагревы в экспериментах Телье проводились в среде аргона. Такое объяснение нам кажется наиболее вероятным, так как при  $T > 400^{\circ}$ С возможно влияние процесса гомогенизации однофазноокисленного титаномагнетита на спектр температур Кюри и, следовательно, блокирующих температур [Максимочкин, Грачев, 2019].

Результаты магнитных чисток указывают на различную стабильность компоненты намагниченности  $M_x$ , вдоль которой в процессе отжига было направлено магнитное поле  $B_{an}$ , к воздействию температуры Т и переменного магнитного поля *h* соответственно. В случае чистки переменным полем с увеличением h вектор намагниченности поворачивается по направлению оси Ox, а при термочистке в точности наоборот (рис. 6арис. 7а), что особенно заметно для случаев максимального времени отжига t = 1300 ч. Можно дать следующее объяснение этому факту: в образце базальта присутствуют зерна ТМ различного размера, однако окисляются быстрее те, у которых отношение площади поверхности к объему больше, т.е. самые мелкие зерна. Такие зерна в среднем имеют большую коэрцитивную силу и в процессе магнитной чистки с увеличением амплитуды пе-

ФИЗИКА ЗЕМЛИ № 2 2022

ременного магнитного поля их вклад в намагниченность возрастает. При низких значениях степени окисления направление высокотемпературной части NRM\* обусловлено более крупными и, как следствие, менее окисленным зернами титаномагнетита, несущими исходный палеомагнитный сигнал, что подтверждается результатами наших экспериментов. Верно определить "палеонаправление" удалось только по результатам термочистки NRM\*, полученной после отжига в течение t = 100 часов (степень окисления Z = 0.3) (табл. 3, рис. 7). Отсюда следует, что, если в качестве объекта палеомагнитных исследований выступает титаномагнетит в начальной стадии однофазного окисления, а результаты чистки температурой и переменным полем противоречат друг другу, предпочтение следует отдавать результатам, полученным при термочистке. При больших временах выдержки (t = 400 и 1300 ч) и соответственно степени окисления Z = 0.35 - 0.69 ни один из способов магнитных чисток не позволяет восстановить направление исходной NRM

Помимо получения данных о величине и направлении древнего магнитного поля по NRM титаномагнетита, испытавшего однофазное окисление, необходима методика, позволяющая диагностировать однофазно-окисленные зерна титаномагнетита, по возможности не привлекая трудоемкие микроскопические исследования. По нашим данным, которые подтверждаются результатами настоящей работы, присутствие однофазноокисленных зерен титаномагнетита в базальтах может быть диагностировано сравнением  $T_c$  образца в исходном состоянии и после нагрева выше температу-

ры смесимости в инертной среде. Такое сравнение позволяет по разнице  $T_c$  исходного и гомогенизированного состояний оценить Z, используя зависимости  $T_c$  от содержания титана в ТМ и степени его окисления [Nishitani, Kono, 1983]. Это было показано в нашей работе [Максимочкин, 2020], где рассматривалось окисление ТМ при температурах выше  $T_c$ . Аналогичные результаты (рис. 5, табл. 2) получены в настоящей работе, где большая часть зерен имели  $T_c$  ниже температуры реакции. Факт гомогенизации однофазно окисленного титаномагнетита известен давно, однако не использовался для оценки степени однофазного окисления титаномагнетита *in situ*.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов экспериментального моделирования влияния однофазного окисления при температурах, меньших температуры Кюри, на изменения естественной остаточной намагниченности базальта П72/4 со дна рифтовой зоны Красного моря сделаны следующие выводы.

1. Индикатором наличия однофазно-окисленного титаномагнетита в океанических базальтах может быть уменьшение температуры Кюри при их нагреве выше температуры смесимости (600°С) в среде аргона. Сравнение температуры Кюри титаномагнетита базальта, определенной до и после такого воздействия, позволяет оценить степень окисления Z.

2. При низкой степени окисления ( $Z \sim 0.3$ ) только по результатам термочистки удается восстановить направление исходной NRM. Если в качестве объекта палеомагнитных исследований выступает титаномагнетит в начальной стадии однофазного окисления, а результаты чисток температурой и переменным полем противоречат друг другу, то предпочтение следует отдавать направлениям древнего поля, полученным по размагничиванию температурой. При степени окисления Z = 0.35-0.69 ни один из способов магнитных чисток не позволяет восстановить направление исходной NRM.

3. Метод Телье определения палеонапряженности по NRM однофазноокисленного титаномагнетита дает заниженное на ~20% значение  $B_{calc}$ по сравнению с титаномагнетитом стехиометрического состава. Примечательно, что  $B_{calc}$  в пределах погрешности оказалось равно полю  $B_{an} = 50$  мкТл, действовавшему в процессе однофазного окисления. При этом эффект не зависит от степени окисления в пределах Z = 0.15 - 0.69.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-05-00573.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФЗ РАН зав. лаб. В.Э. Павлову и с. н. с. Г.П. Маркову за техническую поддержку при проведении длительных отжигов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Грибов С.К. Оценка влияния процессов однофазного окисления и последующего распада природных титаномагнетитов на результаты определения палеонапряженности методом Телье (по данным лабораторного моделирования). "Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент". Всероссийская школа-семинар по проблемам палеомагнетизма и магнетизма горных пород. Санкт-Петербург. 3–7 октября 2016 г. Ярославль: Филигрань. 2016. С. 40–47. ISBN 978-5-906682-69-7.

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

*Максимочкин В.И., Грачев Р.А.* Стабильность титаномагнетита базальта Красного моря при нагревах в воздухе и в аргоне // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. 2019. № 6. С. 113–120.

Максимочкин В.И., Грачев Р.А., Целебровский А.Н. Определение поля формирования искусственной СRM и PTRM методом Телье на различных стадиях окисления природного титаномагнетита // Физика Земли. 2020. № 3. С. 134–146.

Максимочкин В.И., Трухин В.И., Гарифуллин Н.М., Хасанов Н.А. Автоматизированный высокочувствительный вибрационный магнитометр // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 5. С. 1–5.

Максимочкин В.И., Целебровский А.Н. Влияние химической намагниченности океанических базальтов на определение палеонапряженности геомагнитного поля методом Телье // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика. Астрономия. 2015. № 6. С. 134–142.

Шрейдер А.А. Геомагнитные исследования Индийско-го океана. М.: Наука. 2001. С. 319.

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.

Bleil U., Petersen N. Variations in magnetization intensity and low-temperature titanomagnetite oxidation of ocean floor basalts // Nature. 1983. V. 301.  $\mathbb{N}$  5899. P. 384–388. *Carvallo C., Özdemir Ö., Dunlop D.* Paleointensity determinations, palaeodirections and magnetic properties of basalts from the Emperor seamounts // Geophys. J. Int. 2004. V. 156.  $\mathbb{N}$  1. P. 29–38.

*Coe R.S.* The Determination of Paleo-Intensities of the Earth's Magnetic Field with Emphasis on Mechanisms Which Could Cause Non-Ideal Behavior in Thellier's Method // J. Geomagn. Geoelectr. 1967. V. 19.  $\mathbb{N}_{2}$  3. P. 157–179.

*Coe R.S., Gromme 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*. TRM and Its Variation with Grain Size // J. Geomagn. Geoelectr. 1977. V. 29. № 4. P. 233–265.

*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.

Draeger U. et al. Single-domain chemical, thermochemical and thermal remanences in a basaltic rock // Geophys. J. Int. 2006. V. 166.  $\mathbb{N}$  1. P. 12–32.

*Dunlop D., Özdemir Ö.* Rock magnetism: fundamentals and frontiers. New York // Cambridge Univ. Press. 1997. P. 573.

*Gapeev A.K., Gribov S.K.* Kinetics of single-phase oxidation of titanomagnetite // Phys. Earth Planet. Inter. 1990. V. 63.  $\mathbb{N}$  1–2. P. 58–65.

Johnson H.P., Merrill R.T. Low-temperature oxidation of a titanomagnetite and the implications for paleomagnetism // J. Geophys. Res. 1973. V. 78.  $\mathbb{N}$  23. P. 4938–4949.

*Marshall M., Cox A.* Effect of oxidation on the natural remanent magnetization of titanomagnetite in suboceanic basalt // Nature. 1971. V. 230. P. 28–31.

*Nishitani T., Kono M.* Curie temperature and lattice constant of oxidized titanomagnetite // Geophys. J. R. Astron. Soc. 1983. V. 74. № 2. P. 585–600.

*Nishitani T., Kono M.* Effect of Low-Temperature Oxidation on the Remanence Properties of Titanomagnetites // J. Geomag. Geoelectr. 1989. V. 41. P. 19–38.

O'Donovan J.B., O'Reilly W. The Preparation, Characterization and Magnetic Properties of Synthetic Analogues of Some Carriers of the Palaeomagnetic Record // J. Geomag. Geoelectr. 1977. V. 29. P. 331–344.

*O'Reilly W., Banerjee S.K.* The mechanism of oxidation in titanomagnetites: a magnetic study // Mineral. Mag. J. Mineral. Soc. 1967. V. 36. № 277. P. 29–37.

*Özdemir Ö*. Inversion of titanomaghemites // Phys. Earth Planet. Inter. 46. 1987. V. 46. 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 // Phys. Earth Planet. Inter. 1973. V. 7. № 4. P. 437–444.

*Ryall P.J.C., Hall J.M.* Laboratory Alteration of Titanomagnetites in Submarine Pillow Lavas // Can J Earth Sci. 1979. V. 16. № 3. P. 496–504.

Shcherbakov V.P., Gribov S.K., Lhuillier F., Aphinogenova N.A., Tsel'movich V.A. On the reliability of absolute palaeointensity determinations on basaltic rocks bearing a thermochemical remanences // J. Geophys. Res. 2019. V. 124.  $N_{2}$  8. P. 7616–7632.

https://doi.org/10.1029/2019JB017873

*Thellier E., Thellier O.* Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé historique et géologique // Ann. Géophys. 1959. V. 15. P. 285–376.

Yamamoto Y., Tsunakawa H., Shibuya H. Palaeointensity study of the Hawaiian 1960 lava: implications for possible causes of erroneously high intensities // Geophys. J. Int. 2003. V. 153. № 1. P. 263–276.

# Effect of Single-Phase Oxidation of Titanomagnetite in Basalts on the Determination of the Intensity and Direction of Paleomagnetic Field

V. I. Maksimochkin<sup>a, \*</sup>, P. A. Grachev<sup>a</sup>, and A. N. Tselebrovskii<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, Russia \*E-mail: maxvi@physics.msu.ru

The effect of laboratory oxidation of titanomagnetite of the P72/4 basalt from the Red Sea rift zone, which carries natural remanent magnetization (NRM), on the preservation of the paleomagnetic signal is studied. To simulate the *in situ* titanomagnetite oxidation, basalt samples were annealed at temperature  $T_{an} = 260^{\circ}$ C in the magnetic field with induction  $B_{an} = 50 \ \mu T$  during 0–1300 h. It is shown that under annealing in air, single-phase oxidation takes place in titanomagnetite: after annealing for 1300 h, the median Curie temperature  $(T_c)$  has increased from 260 to 435°C. The subsequent heating to 600°C in argon leads to the homogenization of the oxidized titanomagnetite. The presence of single-phase oxidized titanomagnetite grains in basalts can be diagnosed by comparing  $T_c$  of the sample in the initial state and after homogenization, and the degree of oxidation can be estimated from the difference of these temperatures. It is established that single-phase oxidation of titanomagnetite in the magnetic field leads to the formation of magnetization with blocking temperatures higher than the  $T_c$ of the initial state; the contribution of this magnetization to the total magnetization increases with increasing annealing time. The Arai-Nagata diagrams constructed based on the results of the Thellier experiments characteristically have a bend at  $T \approx 360^{\circ}$ C for all annealing times (12.5–1300 h). The intensity of the paleomagnetic field  $(B_{cole})$  calculated in the temperature interval 260–360°C from the remanent magnetization of basalt titanomagnetite single-phase oxidized in the laboratory experiment is by 25–30% lower than that estimated from the initial NRM, irrespective of the degree of oxidation, and, within the error, is equal to the field acting during annealing process. In the case of low degree of oxidation ( $Z \sim 0.3$ ) after 100 h of annealing, it is possible to reconstruct the direction of the initial NRM only from the results of thermal demagnetization. At long exposure times (t = 400 and 1300 h) and oxidation degree Z = 0.35 - 0.69, none of the methods of thermal demagnetization can reconstruct the direction of the initial NRM.

*Keywords:* titanomagnetite, paleomagnetism, Thellier method, single-phase oxidation, chemical magnetization, Curie temperature, blocking temperature, paleointensity