

СВОЙСТВА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОСТАТОЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ, ПОЛУЧЕННОЙ НА БАЗАЛЬТОВЫХ ОБРАЗЦАХ, СОДЕРЖАЩИХ ТИТАНОМАГНЕТИТЫ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬЮ

© 2022 г. С. К. Грибов^{1, *}, В. П. Щербakov¹, В. А. Цельмович¹, Н. А. Афиногенова¹

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

*E-mail: gribov@borok.yar.ru

Поступила в редакцию 01.03.2022 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 15.03.2022 г.

Выполнены эксперименты по созданию термохимической остаточной намагниченности (TCRM) на современном камчатском базальте, содержащем зерна первично магматогенных титаномагнетитов с повышенной термостабильностью. TCRM формировалась на исходных образцах в ходе быстрого их нагрева на воздухе до максимальных температур, равных 500, 570 и 600°C с последующим охлаждением со скоростью 1°C/ч в магнитном поле 50 мкТл. Термостабильность однофазно окисленной титаномагнетитовой фракции проявилась в возникновении широкого спектра блокирующих температур от 200 до 540–570°C, сосредоточенных в двух–трех интервалах разнонаклонных прямолинейных сегментов на диаграммах Арай–Нагаты. Комплексный анализ результатов данной и предыдущих наших работ по формированию TCRM в титаномагнетитах показал, что, в случае когда процесс образования TCRM происходит за счет роста температуры Кюри ячеек структуры окисла титаномагнетита по мере приближения их состава к магнетитовому при условии застabilизированного их объема, TCRM оказывается близкой к термоостаточной намагниченности. Это дает основания доверять определению напряженности палеополя, полученному на таких образцах. В остальных случаях определения палеонапряженности приводят к завышенным (для низкотемпературного (от 200 до 375–450°C) сегмента диаграммы Арай–Нагаты) либо к заниженным оценкам напряженности намагничивающего поля. Сделан также вывод о том, что наличие широкого спектра блокирующих температур может говорить о термохимической природе остаточной намагниченности.

Ключевые слова: титаномагнетиты, однофазное окисление, окислительный распад, термохимическая остаточная намагниченность, метод Телье, палеонапряженность.

DOI: 10.31857/S0002333722060035

1. ВВЕДЕНИЕ

Полное описание поведения магнитного поля Земли в геологическом прошлом по изверженным горным породам возможно только на основе совместного анализа его палеонаправлений и абсолютной палеонапряженности (B_{anc}). Теория и эксперимент подтверждают обоснованность определений палеонапряженности в случае, когда естественная остаточная намагниченность (NRM) породы есть термоостаточная намагниченность (TRM), а ее носители – однодоменные (ОД) зерна магнитных (ферритмагнитных) минералов [Neel, 1955], в то время как в случае многодоменных (МД) зерен ситуация не столь очевидна [Levi, 1977; Shcherbakova et al., 2000; Shcherbakov, Shcherbakova, 2001]. Однако значительная часть NRM может быть создана и в результате химических и структурных изменений первично магма-

тогенных магнитных минералов при высокой температуре [Dunlop, Özdemir, 1997; Shcherbakov et al., 2019]. Это можно объяснить тем фактом, что титаномагнетиты (ТМ) – минералы серии твердых растворов ряда магнетит (Fe_3O_4) – ульвошпинель (Fe_2TiO_4), являющиеся основными магнитными продуктами кристаллизации магмы, – в условиях земной поверхности термодинамически метастабильны и подвержены различным процессам преобразования, с помощью которых первоначально высокотемпературная структура может снизить свою свободную внутреннюю энергию. По этой причине TRM в чистом виде реализуется только в том случае, если химические и структурные процессы в магнитных минералах закончились выше точки Кюри (T_c) образующихся фаз. Если же магнитоминералогические преобразования первичного ферритмагнетика про-

изошли ниже T_c , то можно выделить два основных типа химически индуцированных остаточных намагниченностей в магматических и метаморфических породах [Draeger et al., 2006]. С одной стороны, это остаточная намагниченность, возникающая в результате длительного нахождения горной породы при постоянной повышенной температуре T в присутствии постоянного магнитного поля, которая называется химической остаточной намагниченностью (CRM). С другой стороны, это остаточная намагниченность, образующаяся во время первоначального остывания породы при воздействии постоянного магнитного поля, которая называется термохимической остаточной намагниченностью (TCRM). Согласно этой терминологии, разница между CRM и TCRM заключается в природе возникающей естественной остаточной намагниченности: в случае TCRM это первичный, а в случае CRM – вторичный (метахронный) компонент NRM, образующийся, например, при повторных разогревах породы в результате новых вспышек магматической деятельности. В этой связи с точки зрения их создания можно заключить, что CRM является частным случаем TCRM, полученной при фиксированной температуре.

Ввиду важности вопроса о соотношении между CRM (TCRM) и TRM, различными исследователями был выполнен ряд теоретических и экспериментальных работ, показавших существенное расхождение в результатах по определению палеонапряженности в зависимости как от способа создания CRM (TCRM), так и минералогических особенностей магнитной фракции вулканитов. Прежде всего, отметим, что в литературе фигурируют два различных физических механизма возникновения CRM (TCRM) в титаномагнетитовых частицах. Первый механизм принимает во внимание только рост размера ферритмагнитных суперпарамагнитных (СП) зерен, когда в присутствии внешнего магнитного поля их объем v вырастает до блокирующего объема v_b , в этом случае предсказывается соотношение CRM (TCRM) < TRM [Stacey, Banerjee, 1974; Shcherbakov et al., 2021]. Во втором случае TCRM возникает в результате роста температуры Кюри ОД титаномагнетитовых зерен (или изолированных областей более крупных ТМ частиц фиксированного объема) вследствие их однофазного (ОФ) окисления [Белоконь и др., 1991]. Особо отметим, что при этом механизме должно наблюдаться обратное соотношение, когда CRM (TCRM) несколько превышает TRM [Shcherbakov et al., 2019; 2021]. Однако в реальности существует и третий возможный путь приобретения CRM (TCRM) за счет интенсивного ОФ окисления псевдооднодоменных (ПОД) и МД частиц, происходящего ниже T_c [Dunlop, Özdemir, 1997]. Для этого механизма никаких теоретических построений до сих пор в ли-

тературе опубликовано не было, хотя можно полагать, что в этом случае будет наблюдаться смесь первых двух механизмов, дополненная процессами смещения доменных границ или перестройкой доменной структуры (ДС).

С экспериментальной стороны, ряд лабораторных исследований по созданию CRM путем роста объемов частиц до ОД размера подтвердили предсказанное соотношение CRM < TRM [Dunlop, Özdemir, 1997]. С другой стороны, недавно выполненные эксперименты по созданию TCRM путем быстрого нагрева на воздухе петрографически свежих образцов подводных базальтов до 570°C с последующим их медленным охлаждением со скоростью 1°C/ч до 200°C в слабом лабораторном магнитном поле показали, что в этом случае TCRM и TRM практически неотличимы с близким к единице отношением TCRM/TRM [Shcherbakov et al., 2019], что также совпадает с теоретическими предсказаниями. Как показали магнитоминералогические исследования, в этих экспериментах, действительно, TCRM приобреталась по второму механизму за счет лабораторного окислительного распада исходных ТМ частиц и роста T_c возникающих при этом магнетитовых ОД ячеек выше текущей температуры T . Близкий результат был ранее доложен в работе [Draeger et al., 2006].

В работах [Draeger et al., 2006; Грибов, 2016; 2017; Грибов и др., 2017; 2018; Щербаков и др., 2017; Gribov et al., 2018] были проведены эксперименты по созданию CRM путем изотермического отжига на воздухе (в диапазоне 350–500°C) базальтовых образцов, содержащих зерна гомогенных титаномагнетитов различного генезиса. Эти исследования показали, что на всех образцах наблюдается соотношение CRM/TRM < 1, что приводит к значительному занижению величины “палеонапряженности” (на 20–80%), определенной на протяженных прямолинейных участках соответствующих диаграмм Араи–Нагаты [Nagata et al., 1963], построенных по результатам применения процедуры Телье [Thellier, Thellier, 1959]. Схожий результат был получен и в экспериментах на том же природном материале, но выполненных в ходе медленного охлаждения в поле со скоростью 1°C/ч до 200°C от максимальных температур 450, 500 и 530°C [Грибов и др., 2021]. Отметим, что соотношение CRM/TRM < 1 характерно для CRM (TCRM), полученных при росте объемов ферритмагнетика, но, исходя из конкретной экспериментальной ситуации (ОФ окисление относительно крупных ТМ частиц), на самом деле такая интерпретация преждевременна, поскольку совершенно неясно, какой именно механизм ответственен за создание CRM (TCRM) в данном процессе.

В настоящей работе нами приводятся и обсуждаются результаты экспериментов по лабораторному моделированию формирования TCRM на образцах современного камчатского базальта, содержащего в исходном состоянии зерна первично магматогенных титаномагнетитов с повышенным содержанием в их структуре Al и Mg. Как известно, присутствие этих примесей увеличивает термодинамическую устойчивость твердого раствора ТМ к окислению при воздействии высоких температур. Это обстоятельство дает возможность на данном природном материале в условиях продолжительного лабораторного охлаждения от относительно высоких температур образовать многокомпонентную TCRM, связанную с неоднородностью окисления титаномагнетитовой фракции базальта (первоначальным однофазным окислением (титаномаггемитизацией) и отчасти последующим окислительным распадом в его ранней стадии). Анализ особенностей образования полученной TCRM позволит оценить роль этих процессов в формировании свойств данной намагниченности и влияния на результаты определения палеонапряженности по методике Телье.

2. ОБРАЗЦЫ, АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходным материалом для постановки новых экспериментов были взяты образцы титаномагнетитосодержащего базальта, отнесенные нами [Грибов и др., 2017] по первичным магнитным характеристикам к первой и второй группам образцов (пояснения даны ниже), выпиленных из штуфа LK64/1, отбитого из бортового вала лавового потока вулкана Ключевской (побочное извержение Предвиденное 25.02.1987г.).

Общая схема экспериментов аналогична описанной в работе [Грибов и др., 2021], с тем отличием, что за верхние температуры (T^*) диапазона создания TCRM были выбраны 500, 570 и 600°C. TCRM создавалась в термомагнитометре с чувствительностью $3 \cdot 10^{-9}$ Ам². Сначала исходный кубический (с размером ребра 1 см) образец нагревался на воздухе с постоянной скоростью 1°C/с до каждой заданной температуры T^* в скомпенсированном магнитном поле Земли. После достижения T^* включалось внешнее постоянное магнитное поле $B_{TCRM} = 50$ мкТл, и образец медленно охлаждался со скоростью 1°C/ч в диапазоне от T^* до 200°C с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры $T_0 = 20^\circ\text{C}$ — при выключенном нагреве. В ходе медленного охлаждения через определенные промежутки времени (начиная с $t = 5$ мин) намагничивающее поле отключалось на 30 с, и непосредственно при текущей температуре образца фиксировалась величина приобретаемой TCRM. По завершении каждого полного цикла непрерывного охлажде-

ния от T^* до 20°C на образцах с лабораторно-индуцированными TCRM были выполнены эксперименты Телье [Thellier, Thellier, 1959] с включением процедуры *check-points* [Coe, 1978; Prévot et al., 1983] для контроля фазовых изменений при циклических нагревах Телье—Коэ.

Для установления взаимосвязи свойств TCRM с изменениями фазовых, структурных и магнитных параметров лабораторно преобразованной исходной ТМ фракции базальта LK64/1 параллельно собственно моделированию формирования TCRM были выполнены дополнительные аналогичные охлаждения на воздухе исходных образцов-дублей. При этом на разных временных этапах этой термообработки данные образцы быстро охлаждались до T_0 , и по отдельным их куточкам проводился комплекс минералогических и магнитных исследований.

Исследование элементного состава минералов отдельных магнитных зерен и получение их изображений в отраженных (обратно рассеянных) электронах осуществлялось на сканирующем (растровом) электронном микроскопе “Tescan Vega II LMU” (TESCAN, Чехия), оснащенном приставкой для энергодисперсионного рентгено-спектрального микроанализа “INCA Energy-450” (Inca Oxford Instruments, Англия) с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA Dry Cool с разрешением по энергии в 125 эв.

Изучение фазового состава и кристаллической структуры осуществляли методом порошковой рентгеновской дифракции на многофункциональном дифрактометре STADI-MP (STOE, Германия) с первичным изогнутым германиевым (с отражением 111) кристаллом—монокроматором, обеспечивающим строго монохроматизированное $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение (длина волны 1.78896 Å). Рентгеносъемка велась при комнатной температуре в дискретном режиме записи дифракционной картины в широком угловом диапазоне $10^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и временем набора информации в точке 120 с, а также дополнительно в интервале 2Θ от 36° до 41° с шагом 0.005° и экспозицией 90 с на точке. Следует отметить, что до проведения рентгенофазового анализа каждый образец предварительно вручную растирался в порошок в яшмовой ступке, затем диспергировался ультразвуком в водном, содержащем поверхностно-активное вещество, растворе, из которого по стенке пробирки вручную с помощью неодимового магнита вытягивалась ферритмагнитная фракция. Для лучшей сепарации такая процедура проводилась несколько раз. В результате для всех исследуемых образцов удалось значительно понизить интенсивность рентгеновских дифракционных рефлексов от силикатной матрицы.

Идентификация магнитных минералов в исходных и термообработанных образцах также проводилась при помощи термомагнитного анализа (ТМА). При этом съемка термоквивной индуктивной намагниченности $M_i(T)$ выполнялась на воздухе в режиме непрерывного нагрева образца (с массой < 2 мг) от комнатной температуры до 700°C со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{с}$ в постоянном магнитном поле 0.45 Тл на магнитных весах (установка ТАФ-1 конструкции Виноградова (ОРИОН, Россия)), минимальный порог чувствительности которых составил 3×10^{-9} Ам². Точки Кюри анализируемого вещества определялись по минимумам дифференциальной кривой $\frac{dM_i}{dT}(T)$.

Гистерезисные характеристики образцов измерялись с использованием термомагнитометра VFTB (Petersen Instruments, Германия) с чувствительностью по магнитному моменту 10^{-8} Ам². При комнатной температуре в магнитном поле до 0.9 Тл снимались петли магнитного гистерезиса и по ним после введения поправки на намагниченность парамагнитной матрицы базальта 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 et al., 1977] проводилась оценка доменной структуры зерен-носителей остаточной намагниченности.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Данные электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа

По данным микроскопии, в свежих исходных образцах титаномагнетит наблюдается в виде двух генераций, характеризующихся разным размером обособленных однородных, гомогенных зерен: хорошо ограненные, идиоморфные кристаллы преимущественно октаэдрического облика размерами $3\text{--}6$ мкм, реже $20\text{--}25$ мкм в поперечнике, а также мелкие ($0.4\text{--}1$ мкм) изометричные зерна. Следует отметить, что в изученных образцах второй группы наблюдается наибольшая концентрация среднезернистой ТМ фракции по сравнению с первой группой, отличающейся повышенным содержанием более крупных частиц титаномагнетита [Грибов и др., 2017]. Укажем также, что по случайным причинам образцы из второй группы были использованы во всех экспериментах на охлаждение от $T^* = 570^\circ\text{C}$.

Микрозондовый анализ исходных титаномагнетитовых зерен в обеих группах образцов показал в точках зондирования следующие колебания в концентрации химических элементов (в мас. %):

($4.40\text{--}6.98$) Ti, ($28.33\text{--}40.98$) Fe, ($0.95\text{--}3.70$) Al, ($0.83\text{--}3.25$) Mg, ($0\text{--}0.97$) Mn, ($0\text{--}1.21$) Cr. При этом содержание молекулы ульвошпинели, рассчитанное по результатам отдельных анализов на основании суммы катионов изученных титаномагнетитовых зерен, варьирует в пределах $0.53 \geq x \geq 0.31$ при среднем $x_{cp} \approx 0.4$, отвечающем с учетом примесного содержания расчетной средней точки Кюри $T_{c,расч} \approx 220^\circ\text{C}$, весьма близкой к измеренным $T_c \approx 250\text{--}260^\circ\text{C}$ (по результатам ТМА). Выполненный расчет также показал [Грибов и др., 2017], что степень однофазного окисления (z) по отдельным зернам титаномагнетита в обеих группах образцов не превышает 0.25 ; в основном же исходный ТМ в исследованных базальтах близок к первично магматическому, что в общем характерно для титаномагнетитов современных извержений вулкана Ключевской [Алыпина, 1969; Сковородкин, 1966; Глевасская, 1983].

После лабораторного охлаждения на воздухе исходных образцов от 500 до 20°C все титаномагнетитовые зерна остались гомогенными (на уровне разрешающей способности электронного микроскопа), хотя на некоторых зернах наблюдаются микротрещины (рис. 1а), что характерно для процесса ОФ окисления ТМ [Petersen, Vali, 1987]. В то же время при охлаждении от более высоких температур $T^* = 570^\circ\text{C}$ и $T^* = 600^\circ\text{C}$ часть ТМ зерен обнаруживает структурно-фазовую неоднородность, отчетливо выявляющуюся при больших увеличениях и отражающую процесс последующего окислительного распада (оксираспада) возникших метастабильных катион-дефицитных титаномагнетитов (титаномагнетитов – ТМГ) с образованием непротравленных тонкопластинчатых выделений (ламелей) ильменита в обедненном титаном титаномагнетите при лабораторных нагревах. Причем рисунок этой микроструктуры различен в разноразмерных зернах, как это видно на рис. 1б–1ж. Так, наиболее мелкие ТМ частицы (размером до 2 мкм) содержат единичные пластинки ильменита, расположенные исключительно по периметру зерна (рис. 1б). В среднезернистой фракции (рис. 1в–1г) размером от 2 до 10 мкм встречаются зерна (или отдельные их участки) с неравномерно распределенными сериями параллельных пластинок и/или с пересекающимися пластинками ильменита, составляющими четкое решеточное строение, типичное для закономерных сростаний ильменита с магнетитом (протравленные ячейки на микрофотографиях) в качестве продукта высокотемпературного преобразования ТМ в окислительной среде. В наиболее крупных (размером выше 10 мкм) титаномагнетитовых зернах выделения ильменита наблюдаются исключительно в их краевой зоне (рис. 1е и 1ж). Существенно подчеркнуть, что участки ТМ частиц без признаков структуры гетерогенного преобразования, согласно выполненным на них микро-

зондовым определениям, отличаются повышенным содержанием изоморфных примесей Al и Mg, что согласуется с представлениями (см., например, [Bowles et al., 2012]) о стабилизирующем влиянии этих примесей на структуру титаномагнетита. Для полноты изложения результатов микроскопических наблюдений укажем также, что на протравленной поверхности аншлифов ильменитовые ламели были обнаружены уже после 1- и 10-часового охлаждения исходных образцов от $T^* = 600^\circ\text{C}$ и $T^* = 570^\circ\text{C}$ соответственно (см. рис. 1б и 1в).

3.2. Результаты рентгеновских дифракционных исследований

В качестве примера на рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм проб предварительно отсепарированных магнитных фракций свежих и гретых на воздухе образцов в диапазонах двойного брэгговского угла $2\Theta = 73^\circ\text{--}75^\circ$ (область отдельно стоящего дифракционного отражения (рефлекса) 440 шпинельной фазы) и $2\Theta = 37^\circ\text{--}40^\circ$ (область сильнейшего рефлекса (так называемые реперные дифракционные линии) 104 гексагональной фазы).

Основные изменения в “шпинельных” рефлексах при последовательных нагревах сводятся к следующему. Уже на начальном этапе охлаждения исходных образцов возникает асимметрия линий со стороны больших углов дифракции 2Θ с четко выраженным перераспределением интегральной интенсивности в эту же сторону по мере дальнейшего охлаждения образцов, как это видно из рис. 2а–2в. Все это в совокупности указывает на уменьшение межплоскостных расстояний, а значит и на уменьшение размера кубической элементарной ячейки (a), что характерно для процесса однофазного окисления, приводящего к возникновению катион-дефицитных титаномагнетитовых фаз. Результаты обработки дифрактограмм (с уточнением по методу Ритвельда [Rietveld, 1969]) после охлаждения исходных образцов от T^* до 20°C показали присутствие в каждой отсепарированной порошковой пробе двух шпинельных фаз со следующими значениями параметра a : 0.84272 и 0.83933 нм (при $T^* = 500^\circ\text{C}$), 0.84253 и 0.83922 нм (при $T^* = 570^\circ\text{C}$), 0.84245 и 0.839198 нм (при $T^* = 600^\circ\text{C}$). Заметим, что в каждой паре этих значений a первый параметр может быть отнесен к катион-дефицитному титаномагнетиту, а второй близок к характерному для природного изоморфнозамещенного магнетита. В то же время присутствие в гретых базальтовых образцах ильменита на дифрактограммах проб выделенной магнитной фракции регистрируется исключительно по единичному слабому рефлексу (104) (рис. 2г), являющегося максимально интенсивным для данного минерала. Причем первые

признаки отражения от ильменитовой фазы проявились на спектре после 10- и 5-часового охлаждения образцов от $T^* = 570^\circ\text{C}$ и $T^* = 600^\circ\text{C}$ соответственно. Как следует из рис. 2г, в ходе охлаждения исходных образцов от $T^* = 600^\circ\text{C}$ по реперной линии (104) также дополнительно отмечено появление слабых следов гематита, образование которого можно объяснить началом окисления новообразованного магнетита и/или ильменитового компонента.

3.3. Магнитометрические измерения

Результаты термомагнитных исследований представлены на рис. 3а, 3в и 3д серией кривых температурного изменения относительных значений намагниченностей насыщения $M_s(T)/M_s(T_0)$ для образцов в исходном состоянии и спустя различные интервалы времени последовательного лабораторного охлаждения их отдельных кусочков на воздухе со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ от каждой заданной максимальной температуры T^* . Характер трансформации данных кривых указывает на образование новых магнитных фаз, выражающееся в закономерном смещении основной и конечной точек Кюри в сторону более высоких температур, и изменение их вклада в намагниченность образца. Так, например, по завершению полного цикла охлаждения от $T^* = 500^\circ\text{C}$ по форме кривой dM_s/dT (рис. 3б) в образце прослеживаются три фазы. Глубокий четкий минимум кривой dM_s/dT соответствует промежуточной $T_c \approx 510^\circ\text{C}$ и отражает, судя по данным микроскопии, высокоокисленное гомогенное состояние преимущественно среднезернистой ТМГ фракции базальта. Помимо минимума на графике dM_s/dT прослеживаются две “полочки”, отвечающие магнитным фазам с $T_c \approx 350$ и 550°C с относительно небольшой концентрацией. С учетом опять-таки микроскопических наблюдений аншлифов гретых образцов, минимальную $T_c \approx 350^\circ\text{C}$ естественно связать с частичным ОФ окислением крупных зерен исходного титаномагнетита, как наименее подверженных процессу маггемитизации, тогда как максимальная $T_c \approx 550^\circ\text{C}$ указывает на появление в ходе окисраспада части частиц небольшой доли собственно магнетитовой фазы. Аналогично форма кривых dM_s/dT образцов, охлажденных от $T^* = 570$ и 600°C , указывает на присутствие в образце остатка мало измененной исходной ТМ фазы с $T_c \approx 350^\circ\text{C}$ и доминирующей фазы с T_c около 550°C (рис. 3г и 3е), характерной для природного изоморфнозамещенного магнетита как продукта гетерофазного окисления титаномагнетитов, что вполне согласуется с изложенными выше данными рентгеновской дифрактометрии.

На рис. 3ж показан температурный ход относительной спонтанной намагниченности $j_s(T)$,

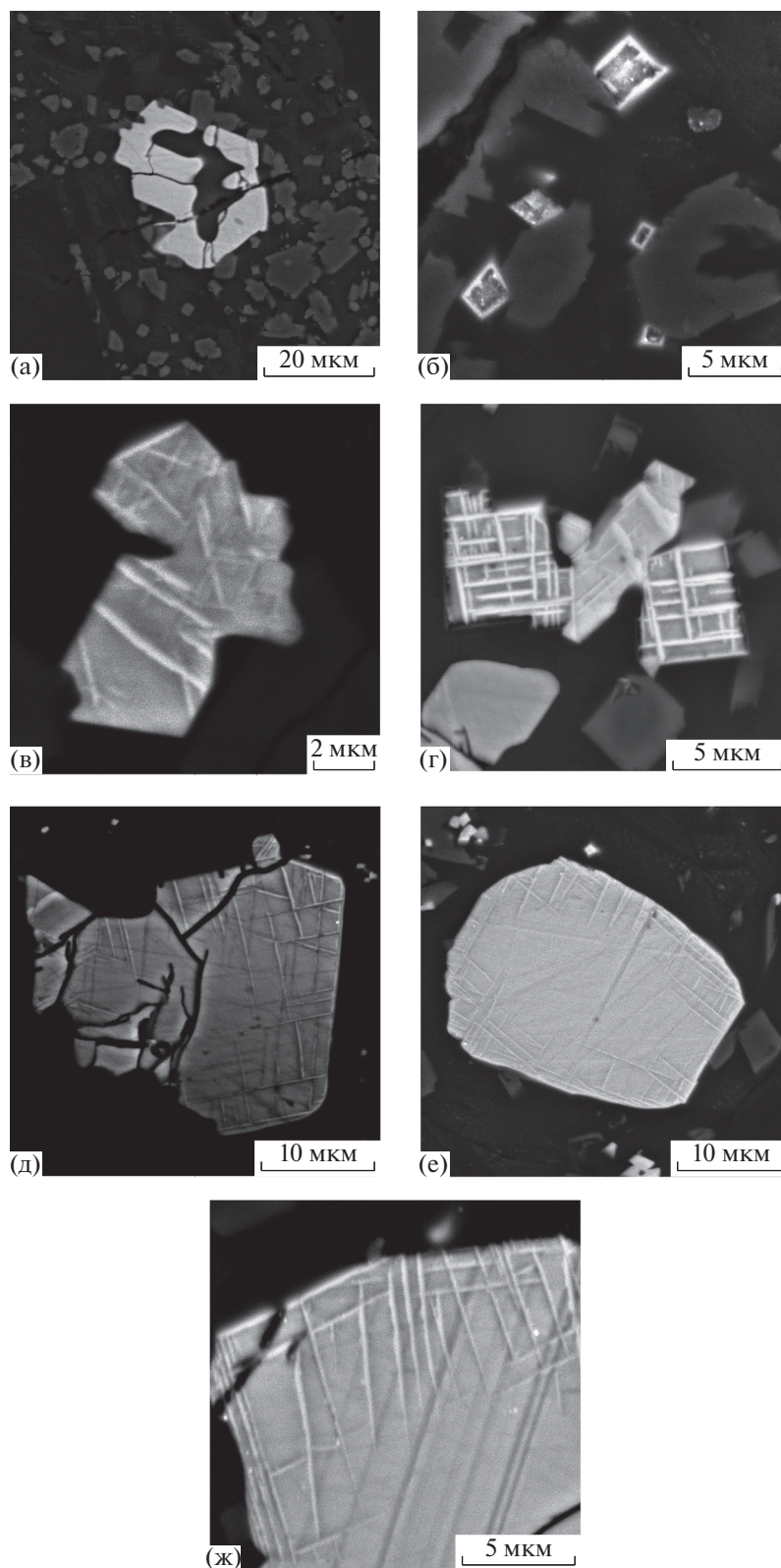


Рис. 1. Изображения в обратно отраженных электронах полированных участков базальта LK64/1 после термообработки на воздухе в режиме охлаждения от T^* со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$: (а) — $T^* = 500^\circ\text{C}$, $t = 300$ ч; (б) — $T^* = 600^\circ\text{C}$, $t = 1$ ч; (в) — $T^* = 570^\circ\text{C}$, $t = 10$ ч; (г) — $T^* = 570^\circ\text{C}$, $t = 50$ ч; (д) — $T^* = 570^\circ\text{C}$, $t = 370$ ч; (е) — $T^* = 600^\circ\text{C}$, $t = 50$ ч; (ж) — $T^* = 600^\circ\text{C}$, $t = 400$ ч; (б)–(ж) — с травлением поверхности аншлифа соляной кислотой.

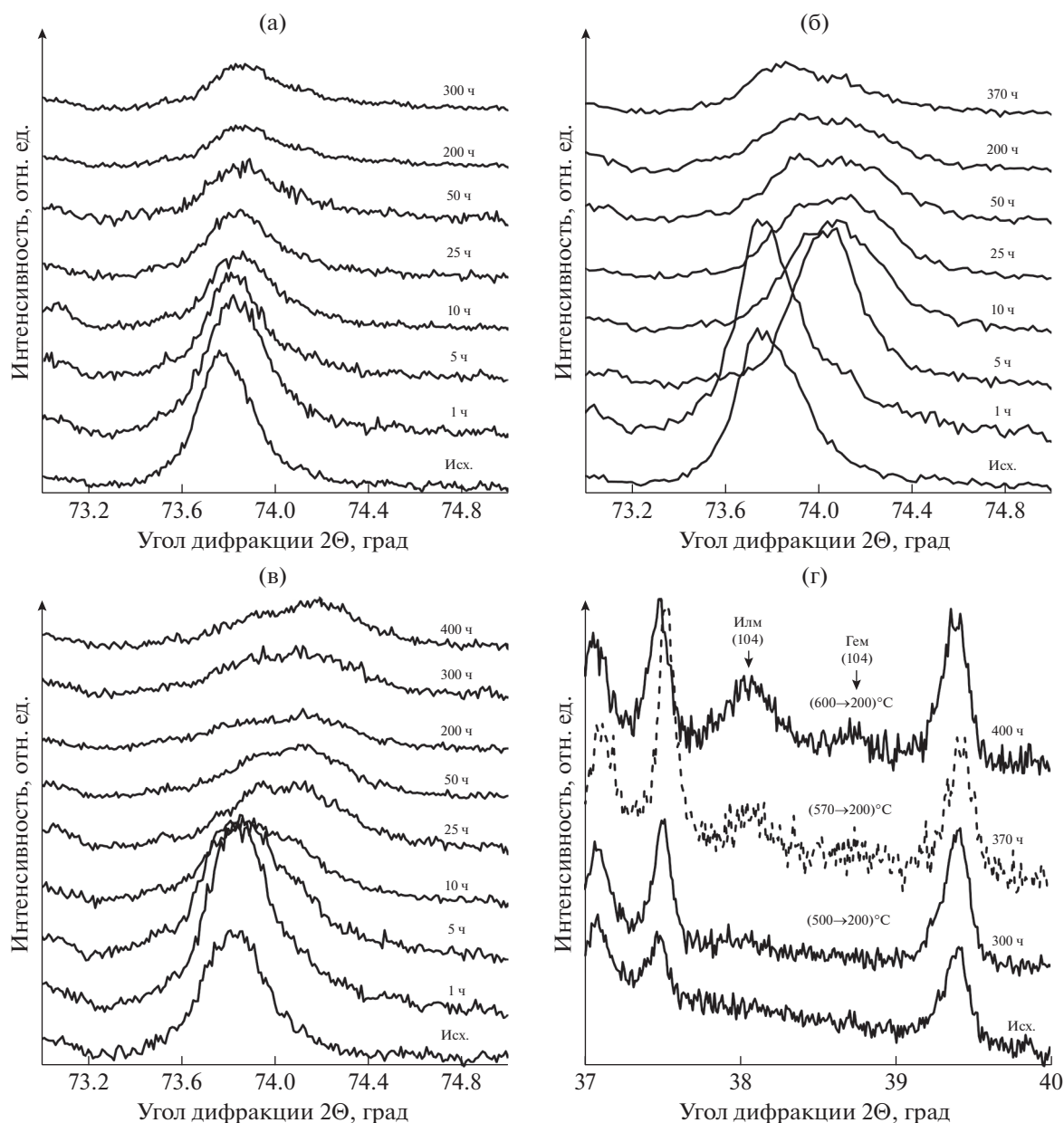


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм отсепарированной магнитной фракции в области рефлексов (440) шпинельной фазы (а)–(в) и (104) гексагональной фазы (г), полученные после резкого охлаждения до 20°C кусочков исходного образца базальта LK64/1 спустя различные интервалы времени охлаждения на воздухе со скоростью 1°C/ч от T^* : (а) – $T^* = 500^\circ\text{C}$; (б) – $T^* = 570^\circ\text{C}$; (в) – $T^* = 600^\circ\text{C}$. Цифры над кривыми указывают текущее время процесса медленного лабораторного охлаждения. Стрелками обозначены рефлексы от ильменита (Илм) и гематита (Гем).

полученной путем комбинации представленных на рис. 3а, 3в и 3д кривых $M_s(T)/M_s(T_0)$ для последовательности времен t_i соответствующего лабораторного охлаждения. Собственно величина j_s при данной температуре находилась следующим образом. Возьмем для определенности $T^* = 500^\circ\text{C}$. Кривая 2 на рис. 3а снята на образце, подвергнутом термообработке в течение одного часа, т.е. прошедшем охлаждение от $T^* = 500^\circ\text{C}$ до 499°C . Стало быть величина $j_s(T)$ при $T = 499^\circ\text{C}$ на

этой кривой отвечает величине $j_s(T)$ данного образца в процессе его охлаждения до $T = 499^\circ\text{C}$. Аналогично кривая 3 на этом рисунке снята на образце, подвергнутом термообработке в течение пяти часов. Следовательно величина $j_s(T)$ при $T = 495^\circ\text{C}$ на этой кривой отвечает величине $j_s(T)$ данного образца в процессе его охлаждения до $T = 495^\circ\text{C}$. Таким же способом можно каждой кривой на рис. 3а сопоставить точку на рис. 3ж и таким образом получить искомую зависимость

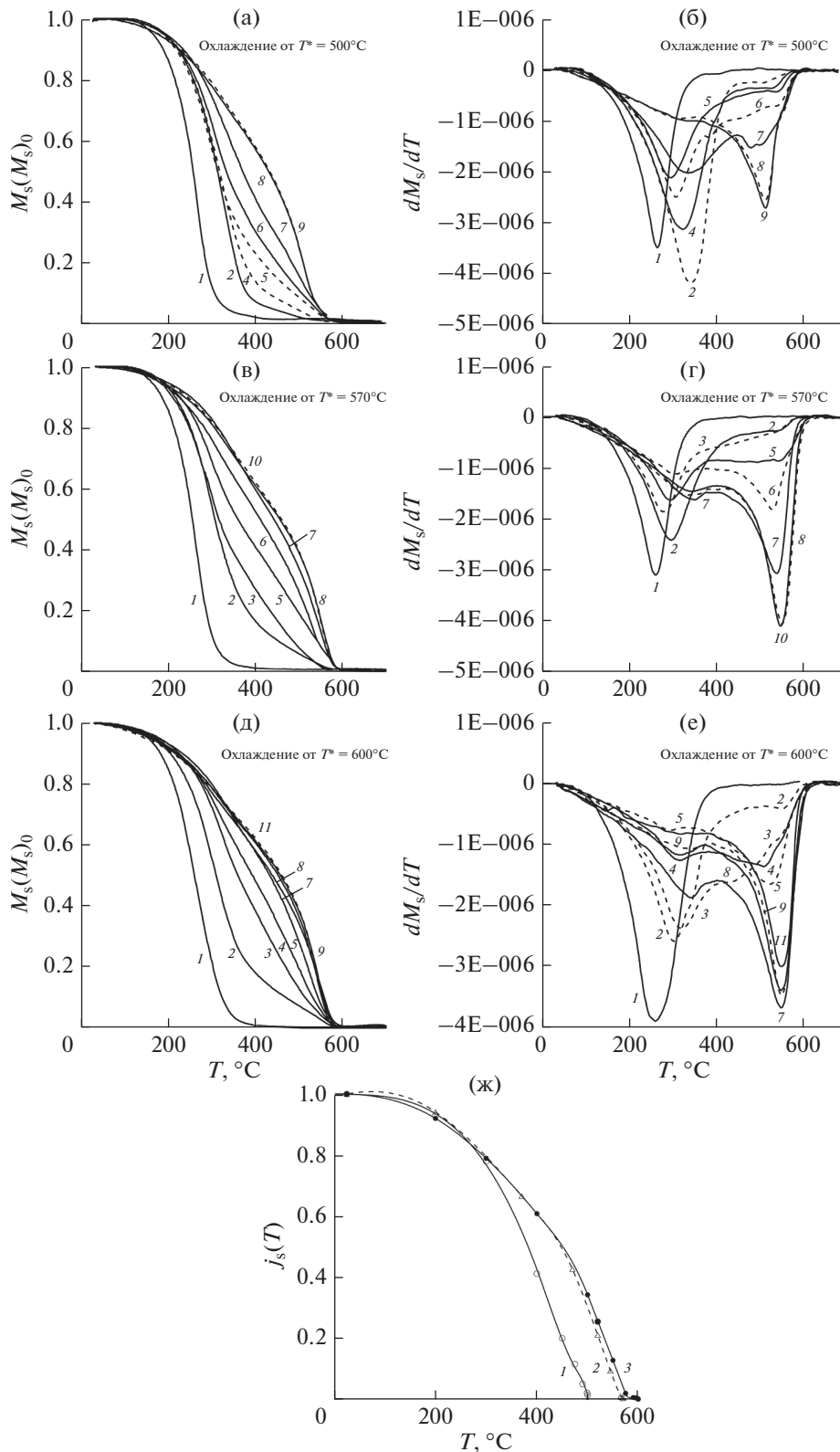


Рис. 3. Интегральные (а), (в), (д) и дифференциальные (б), (г), (е) зависимости намагниченности насыщения (в поле 0.45 Тл) мелких кусочков образцов базальта LK64/1: кривые 1 – из исходного состояния; кривые 2–11 – после термообработки в течение разного времени в режиме охлаждения от заданной температуры T^* со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$: 2 – 1 ч; 3 – 5 ч; 4 – 10 ч; 5 – 25 ч; 6 – 50 ч; 7 – 100 ч; 8 – 200 ч; 9 – 300 ч; 10 – 370 ч; 11 – 400 ч; (а)–(б) – $T^* = 500^\circ\text{C}$; (в)–(г) – $T^* = 570^\circ\text{C}$; (д)–(е) – $T^* = 600^\circ\text{C}$; (ж) – температурный ход зависимости $j_s(T) = M_s(T)/M_s(T_0)$ при охлаждении образцов от T^* , полученной на основе соответствующих данных рис. 3а, 3в и 3д; здесь кривая 1 соответствует $T^* = 500^\circ\text{C}$; кривая 2 – $T^* = 570^\circ\text{C}$; кривая 3 – $T^* = 600^\circ\text{C}$.

$j_s(T)$. Как видно из рис. 3ж, для образцов, охлаждаемых от 570 и 600°C, ненулевая намагниченность насыщения четко фиксируется уже при $T \approx 560^\circ\text{C}$, что согласуется с результатами прямых микроскопических наблюдений и рентгенографической фиксации начала проявления окисраспада части зерен исходного ТМ.

Величины отношений гистерезисных параметров M_{rs}/M_s и B_{cr}/B_c исходных и гретых образцов нанесены на диаграмму Дзэ [Day et al., 1977], отражающую доменную структуру ферримагнетиков (рис. 4). Как можно видеть из вставки к рисунку, в естественном магнитном состоянии входящие в состав базальта LK64/1 титаномагнетитовые зерна характеризуются ПОД структурой. Медленное охлаждение образцов от относительно высоких температур вызывает на диаграмме Дзэ хотя и незначительные, но все же вполне закономерные смещения фигуративных точек по сравнению с исходным положением. Так, при охлаждении от $T^* = 500^\circ\text{C}$ наблюдаемый начальный небольшой “отскок” фигуративной точки в сторону ОД области, очевидно, зафиксировал уменьшение (за счет ускорившейся диффузии при воздействии температуры) остаточных внутренних напряжений в зернах исходного ТМ, частично затронутых процессом ОФ окисления *in situ*. Напомним, что начало этого процесса характеризуется образованием в зерне тонкого поверхностного слоя с большим градиентом концентрации катионных вакансий, что, как показано в работе [Fabian, Shcherbakov, 2020], приводит к генерации высоких растягивающих напряжений в приповерхностном слое и сжимающих напряжений со стороны ядра частиц. Вместе с тем более выраженное движение фигуративных точек к границе ОД-ПОД состояния с продлением охлаждения образца, безусловно, указывает, прежде всего, на интенсификацию процесса ОФ окисления и связанным с ним утолщением окисленного слоя (увеличением объема напряженных областей ТМ зерен). Другой возможной причиной может быть одновременный с ОФ окислением распад в ранней (т.е. с выделениями мелкодисперсных фаз) стадии в некоторой части мелкой титаномагнетитовой фракции базальта, зерна которой уже достигли порога устойчивости к переходу из катион-дефицитного состояния в гетерогенное. Обратный ход фигуративных точек логично увязывается с более поздней стадией ОФ окисления ТМ, связанной с выравниванием концентрации вакансий по всему зерну, ведущим к ослаблению внутренних напряжений и соответствующему спаду магнитной жесткости образца. В случае же охлаждения от $T^* = 570^\circ\text{C}$ и $T^* = 600^\circ\text{C}$ незначительный первоначальный сдвиг в сторону МД области, вероятно, указывает на появление в образце СП компоненты из-за малого размера новообразующихся магнетитовых

выделений непосредственно с самого начала процесса окисраспада ТМГ при воздействии столь высоких температур. Последующее перемещение фигуративных точек к границе ОД-ПОД состояния можно отнести за счет роста когерентных магнетит-ильменитовых выделений (а также расщепления крупных зерен на начальной стадии их маггемитизации) и соответствующего уменьшения эффективного размера и увеличения коэрцитивности ТМ частиц. Возврат к тренду смещения в сторону МД области при дальнейшем охлаждении образцов может быть обусловлен как продолжающимся огрублением структур распада, вызывающим срыв когерентного сопряжения фаз и частичную релаксацию упругих напряжений при образовании дислокаций несоответствия, в сочетании с падением напряжений в связи с увеличением степени однородности титаномагнетитовых зерен по параметру z , так и за счет возможной наложенной гематитизации.

3.4. Мониторинг приобретения TCRM и эксперименты Телье

Результаты мониторинга термохимической остаточной намагниченности, т.е. динамика ее приобретения с падением температуры, показаны на рис. 5. Из представленных кривых следует, что ненулевая величина TCRM фиксируется с самого начала измерений в процессе охлаждения образца от $T^* = 500^\circ\text{C}$ (минимальное $t = 5$ мин), тогда как в ходе охладений от T^* , равных 570 и 600°C, заметный рост TCRM начинается с температуры около 520°C (см. вставку к рис. 5), т.е. соответственно после 50- и 80-часового охлаждения. Это согласуется с результатами микрондогового и термомагнитного анализов (рис. 1 и 3г), свидетельствующими о том, что в данных образцах к моменту начала приобретения TCRM уже присутствует ферримагнитный минерал с точками Кюри несколько выше текущей температуры образца, а именно обедненные титаном ячейки микроструктуры распада с $T_c \approx 550^\circ\text{C}$ (в случае $T^* = 600^\circ\text{C}$ и $T^* = 570^\circ\text{C}$) и интенсивно окисленный катион-дефицитный мелкозернистый ТМ с T_c около 510°C (при $T^* = 500^\circ\text{C}$).

Отметим, что кривые TCRM(T) образцов первой группы коллекции (охлаждение от $T^* = 500$ и 600°C), нормированные на $j_s(T) = M_s(T)/M_s(T_0)$, показывают быстрый рост величины TCRM(T)/ $j_s(T) = \text{TCRMn}(T)$ вплоть до $T \approx 400^\circ\text{C}$ (нормированные кривые 1 и 3). При этом для образца с $T^* = 500^\circ\text{C}$ этот рост носит экстремальный характер: кривая TCRMn(T) поднимается практически вертикально сразу с начала процесса охлаждения. Совершенно очевидно, что причина столь быстрого первоначального возрастания TCRMn(T) заключается в соответствующем быстром увеличении концентрации ферримагнитного материала

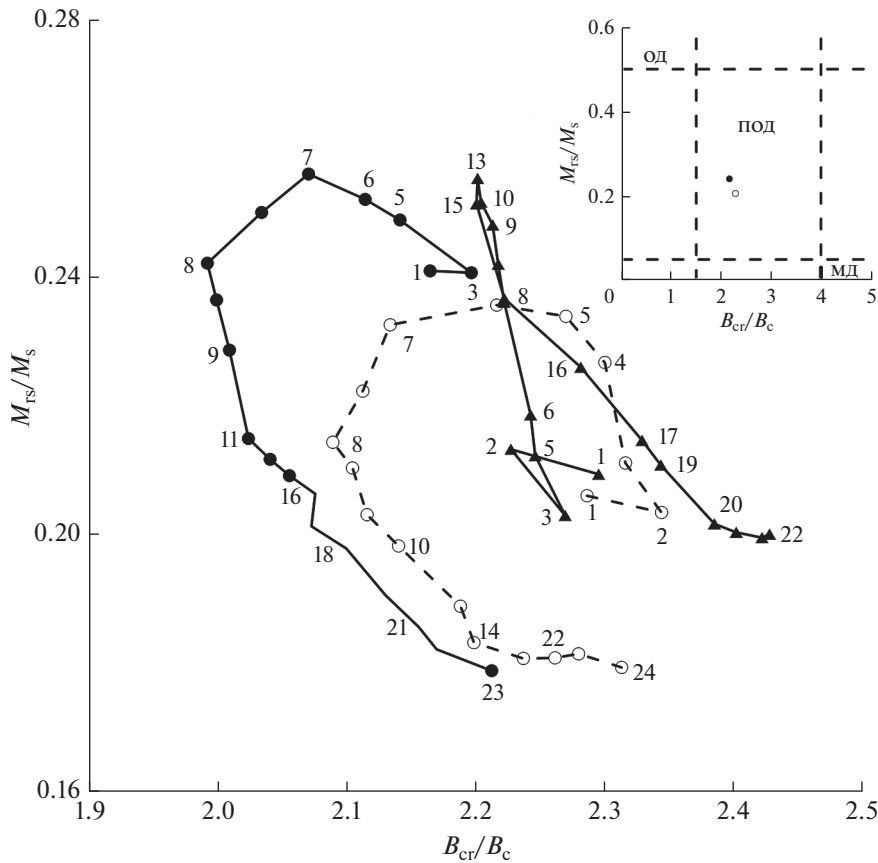


Рис. 4. Распределение на диаграмме Дя (M_{rs}/M_s по отношению к B_{cr}/B_c) фигуративных точек образца базальта ЛК64/1 в исходном состоянии (1) и после термообработки на воздухе в течение разного времени (2–24) в режиме охлаждения со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ от максимальной температуры T^* : 2 – 1 мин; 3 – 5 мин; 4 – 15 мин; 5 – 30 мин; 6 – 1 ч; 7 – 2 ч; 8 – 7 ч; 9 – 15 ч; 10 – 20 ч; 11 – 50 ч; 12 – 70 ч; 13 – 75 ч; 14 – 90 ч; 15 – 100 ч; 16 – 150 ч; 17 – 175 ч; 18 – 195 ч; 19 – 200 ч; 20 – 225 ч; 21 – 245 ч; 22 – 300 ч; 23 – 370 ч; 24 – 400 ч; заполненные треугольники – $T^* = 500^\circ\text{C}$; заполненные кружки – $T^* = 570^\circ\text{C}$; полые кружки – $T^* = 600^\circ\text{C}$. На вставке – диаграмма Дя, показывающая распределение областей однодоменных ОД, псевдооднодоменных ПОД и многодоменных МД магнитных зерен; здесь положение фигур соответствует значениям гистерезисных отношений образцов в исходном состоянии.

уже в самом начале остывания этих образцов от максимальных T^* за счет роста T_c обедненных титаном ячеек микроструктуры распада и/или объемов сильно ОФ окисленных ферромагнитных областей с T_c выше текущей температуры T охлаждения образца. При охлаждении образцов первой группы ниже $T \approx 400^\circ\text{C}$ рост кривых $\text{TCRMn}(T)$ сильно замедляется, а для образца с $T^* = 500^\circ\text{C}$ наблюдается даже спад в области температур $\approx 350^\circ\text{C}$. Такой спад может быть обусловлен перестройкой ДС при охлаждении образцов, что характерно для МД фракции (обсуждение этого вопроса представлено в работе [Грибов и др., 2021]). Поскольку ниже $T \approx 400^\circ\text{C}$ термомагнитные проявления минералогического преобразования ТМ в образцах из первой группы практически прекращаются, разумно полагать, что продолжающееся в этом интервале температур медленное возрастание величины $\text{TCRMn}(T)$ при охлаждении связано, скорее всего, уже с при-

обретением TRM мало измененной исходной ТМ фазой с $T_c \approx 300\text{--}400^\circ\text{C}$, сохранившейся после полной термообработки (см. рис. 3б и 3е). Подобные же явления “взрывного” роста $\text{TCRMn}(T)$ на начальной стадии ОФ окисления и последующего их более или менее быстрого роста авторами ранее были установлены для образцов толеитовых базальтов рифтовой зоны Красного моря, подвергшихся лабораторному охлаждению с такой же скоростью от T^* равных $450, 500$ и 530°C [Грибов и др., 2021]. Несколько другая ситуация наблюдается для образца камчатского базальта из второй группы, охлажденного от 570°C (нормированная кривая 2 на рис. 5), для которого кинетика приобретения $\text{TCRMn}(T)$ оказывается наиболее медленной. Как видно из рис. 3ж, для его дубль-образца наибольший прирост намагниченности насыщения происходит в диапазоне $470\text{--}550^\circ\text{C}$. Это, скорее всего, следует отнести за счет окисраспада среднезернистой ТМ фракции, до-

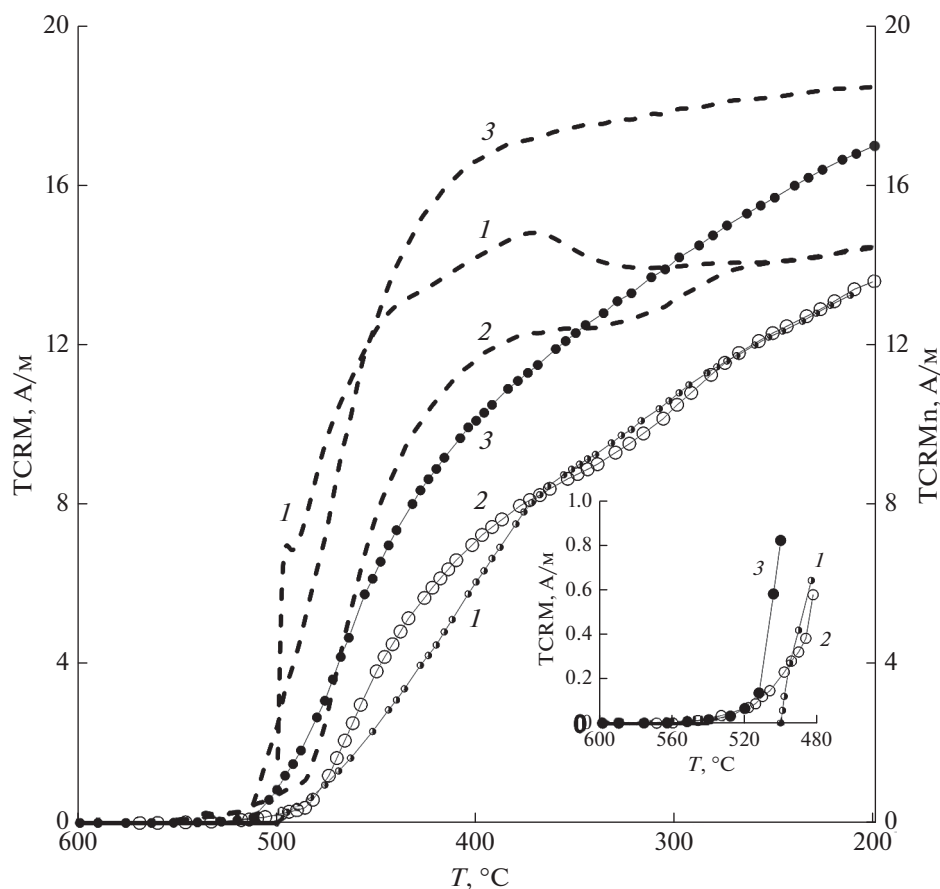


Рис. 5. Образование TCRM в магнитном поле 50 мкТл в ходе непрерывного охлаждения кубиков-дублей свежего образца базальта LK64/1 на воздухе со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ в диапазоне от T^* до 200°C : кривая 1 – $T^* = 500^\circ\text{C}$; кривая 2 – $T^* = 570^\circ\text{C}$; кривая 3 – $T^* = 600^\circ\text{C}$. Пунктирные линии показывают кривые TCRM(T), нормированные на относительную спонтанную намагниченность $j_s(T) = M_s(T)/M_s(T_0)$, полученную на основе аппроксимации соответствующих данных рис. 3г. На вставке – данные мониторинга TCRM(T) этих же образцов на начальном этапе их охлаждения. Нумерация кривых на вставке соответствует нумерации на рисунке.

минирующей как раз в образцах второй группы коллекции, что объясняет и некоторую затянутость этого процесса (и соответственно максимальной скорости роста TCRMn) в сторону более низких температур, поскольку в отличие от мелкой фракции, среднезернистые титаномagnetиты труднее магнетизируются (вследствие большего отношения объема к поверхности и сильной зависимости коэффициента диффузии катионных вакансий от размера частиц [Гареев, Грибов, 1990; Гапеев, Грибов, 1997]), а значит, позднее достигают порога устойчивости по отношению к распаду метастабильного катион-дефицитного состояния.

Диаграммы Арай–Нагата, полученные по лабораторным TCRM, индуцированным при непрерывных охлаждениях исходных образцов базальта LK64/1 от T^* до 20°C , представлены на рис. 6. Полная сводка выполненных определений дана в табл. 1.

3.5. Дискуссия

Из рис. 6а и 6б (образцы из первой группы коллекции, охлажденные от температур 500°C и 600°C) видно, что на этих диаграммах Арай–Нагаты можно выделить три температурных интервала, для которых можно выполнить формальный расчет величины “палеонапряженности” по формуле $B_{\text{расч}} = |k|B_{\text{лаб}}$, где коэффициент k есть тангенс угла наклона соответствующего прямолинейного отрезка на диаграмме Арай–Нагаты, $B_{\text{лаб}}$ – лабораторное поле, в котором выполнялась процедура Телье–Коэ. Согласно этим рисункам, в низкотемпературном интервале от 200 до $375\text{--}450^\circ\text{C}$ наблюдается существенная потеря исходной остаточной намагниченности с относительно меньшим приобретением парциальных термоостаточных намагниченностей (pTRM) в циклах Телье, что приводит к величине $k > 1$, т.е. к завышению “палеонапряженности”. Такое явление неоднократно замечалось ранее, и его причина может быть

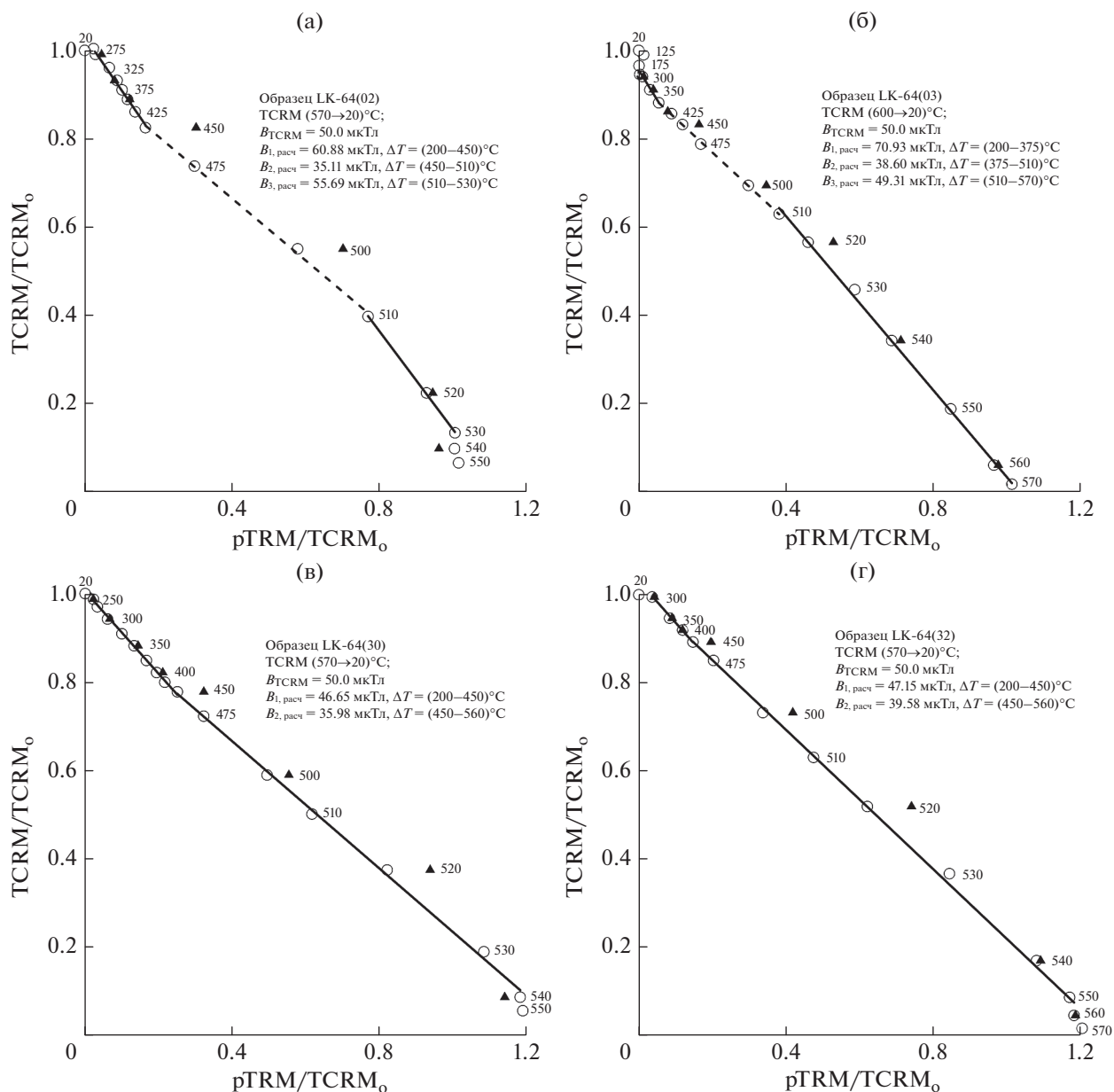


Рис. 6. Диаграммы Арай–Нагаты, построенные по результатам применения процедуры Телье–Коэ для образцов базальта LK64/1 с лабораторными TCRM, индуцированными в поле 50 мкТл в процессе непрерывного охлаждения в диапазоне от T^* до 200°С со скоростью 1°С/ч, а от 200 до 20°С – при отключенном нагреве: (а) – $T^* = 500^\circ\text{C}$; (б) – $T^* = 600^\circ\text{C}$, (в)–(г) – $T^* = 570^\circ\text{C}$. Здесь по оси ординат представлено падение TCRM, по оси абсцисс – рост pTRM в ходе нагревательных циклов Телье–Коэ; все намагниченности нормированы на первичное значение TCRM. Полые кружки представляют положение репрезентативных точек при каждом цикле первичного нагрева, цифры у кружков – температуры нагревов, залитые треугольники – положение pTRM-check-points. Непрерывная/пунктирная прямая аппроксимирует экспериментальные данные в температурном интервале, по которому делалась оценка искомого магнитного поля образования TCRM.

связана с метастабильностью магнитных состояний зерен-носителей остаточной намагниченности, независимо от ее природы [Kosterov et al., 1998; Щербаков и др., 2020]. Для этих образцов низкотемпературная составляющая намагниченности, как уже говорилось, скорее всего, имеет термоостаточное происхождение и, по-видимо-

му, образовалась, главным образом, на крупной фракции исходного титаномагнетита базальта LK64/1, находящейся на начальной стадии лабораторного однофазного окисления и характеризующейся существенно неоднородным распределением катионных вакансий, вызывающем увеличение объема напряженных областей в зерне.

Таблица 1

№ дубля	$(T_1, T_2), ^\circ\text{C}$	N	g	q	f	$ k $	$\sigma(k)$	$DRAT, \%$	$B_{\text{расч}}, \text{мкТл}$	$\Delta B, \%$
LK64/1(02) $T^* = 500^\circ\text{C}$	200–450	11	0.87	4.9	0.19	1.22	0.04	8.5	60.88	21.8
	450–510	4	0.64	9.4	0.45	0.70	0.02	18.5	35.11	–29.8
	510–530	3	0.45	5.1	0.21	1.11	0.02	38.9	55.69	11.4
LK64/1(30) $T^* = 570^\circ\text{C}$	200–450	11	0.87	11.8	0.22	0.93	0.01	6.4	46.65	–6.7
	450–540	7	0.81	28.7	0.71	0.72	0.01	10.0	35.98	–28.0
LK64/1(32) $T^* = 570^\circ\text{C}$	200–450	11	0.87	5.9	0.14	0.94	0.02	4.4	47.15	–5.7
	450–560	9	0.84	39.6	0.82	0.79	0.01	8.9	39.58	–20.8
LK64/1(03) $T^* = 600^\circ\text{C}$	200–375	8	0.69	0.4	0.07	1.41	0.19	38.8	70.93	41.9
	375–510	7	0.75	17.9	0.27	0.77	0.01	10.8	38.60	–26.4
	510–570	7	0.81	27.3	0.61	0.99	0.02	7.9	49.31	–1.4

Примечания: (T_1, T_2) – температурный интервал диаграммы Арай–Нагаты, по которому проводилась аппроксимация для оценки величины искомого магнитного поля образования TCRM; N – число репрезентативных точек в этом интервале. Обозначение $B_{\text{расч}}$ относится к расчетному значению напряженности поля образования TCRM. Параметры g, f, q, σ рассчитаны согласно [Coe et al., 1978] и характеризуют качество полученных результатов; f обозначает долю первичной намагниченности, использованную для линейной аппроксимации; g определяет однородность распределения репрезентативных точек в выбранном температурном интервале; фактор $q = kfg/\sigma(k)$ отражает интегральную оценку качества данного определения $B_{\text{расч}}$ (удовлетворительным принято считать $q \geq 5$ [Coe et al., 1978]), здесь коэффициент $k = B_{\text{расч}}/B_{\text{лаб}}$ – тангенс угла наклона линии аппроксимации на диаграмме Арай–Нагаты и $\sigma(k)$ – среднеквадратичная ошибка определения коэффициента k ; ΔB – отклонение (в %) $B_{\text{расч}}$ относительно значения лабораторного магнитного поля $B_{\text{лаб}}$, в котором выполнялась процедура Телье (в нашем случае $B_{\text{лаб}} = B_{\text{TCRM}} = 50$ мкТл). Параметр $DRAT$ представляет оценку максимального отклонения значений rTRM-check-points от линии аппроксимации в выбранном температурном интервале; удовлетворительным считается $DRAT \leq 10\%$ [Selkin, Tauxe, 2000].

В этой связи снижение уровня метастабильности магнитного состояния этих зерен (приводящее к повышенному спаду остаточной намагниченности при начальных последовательных прогревах образцов в нулевом поле, а также пониженной способности к восстановлению разрушенной части намагниченности при повторных прогревах и охлаждении в лабораторном поле) может быть следствием релаксации их напряженного состояния при выполнении процедуры Телье. Вместе с тем, исходя из относительно крупной размерности данных зерен, следует указать, что другой вероятной причиной весьма значимого начального снижения положения репрезентативных точек наших диаграмм Арай–Нагаты могло стать также МД поведение низкотемпературных rTRM. Для проверки этого предположения нами был применен термомагнитный критерий [Большаков, Щербаклова, 1979; Shcherbakova et al., 2000], заключающийся в измерении остатков (так называемых хвостов) rTRM, численно характеризуемых параметром $A(T_1, T_2) = [\text{хвост rTRM}(T_1, T_2)]/\text{rTRM}(T_1, T_2)$. Примеры температурных кривых $\text{rTRM}(T_1, T_2) = f(T)$, созданных в различных температурных интервалах (T_1, T_2) на образцах, прошедших процедуру Телье–Коэ, приведены на рис. 7. Как видно, все rTRM, полученные в интервале 20–450°C, при последующем терморазмагничивании имеют весьма заметный

хвост $\approx 15\%$, что подтверждает МД тип поведения низкотемпературных rTRM. В то же время у rTRM(T_1, T_2), созданных в высокотемпературных интервалах, хвост очень мал, что указывает на ОД свойства зерен, несущих эти остаточные намагниченности. Последнее обстоятельство достаточно логично увязывается с упомянутым ранее уменьшением эффективного размера части зерен исходного ТМ в результате процессов его лабораторного ОФ окисления и последующего окисраспада.

Возвращаясь к рис. 6а и 6б, следует отметить, что в среднетемпературном интервале от 375–450 до 510°C на диаграммах Арай–Нагаты образцов первой группы наблюдается наименьший наклон k линейного участка (выделен пунктирной линией) зависимости TCRM(rTRM). Соответственно величина $B_{\text{расч}}$ оказывается на 26–30% меньше значения лабораторного поля, действовавшего при образовании TCRM. Отвечающая этой части диаграммы компонента TCRM, по-видимому, приобреталась при умеренных температурах преимущественно в среднезернистой ТМ фракции за счет роста объемов сильно ОФ окисленных участков ТМ зерен и, возможно, объемов обедняемых титаном ячеек микроструктуры последующего окисраспада с T_c выше текущей температуры T охлаждения базальта. В соответствии с предсказаниями работ [Stacey, Banerjee, 1974; Shcherbakov et al., 2019; 2021], коэффициент определения па-

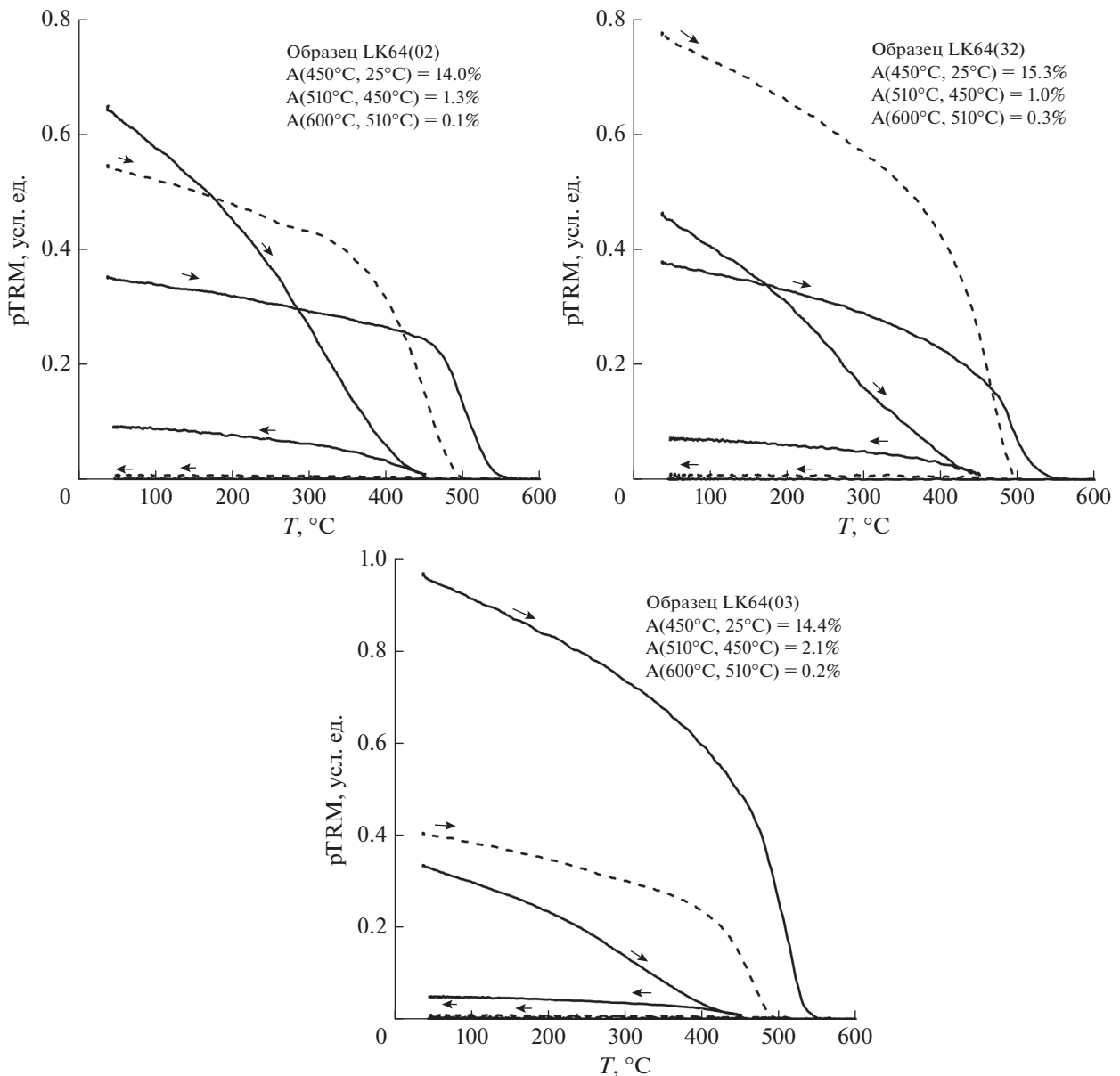


Рис. 7. Изменения с температурой $rTRM(T_1, T_2)$, созданных в поле 50 мкТл в температурных интервалах $(450, 20)^{\circ}\text{C}$, $(510, 450)^{\circ}\text{C}$ и $(600, 510)^{\circ}\text{C}$, в процессе последовательного нагрева образца в нулевом поле до верхней температуры T_1 интервала создания $rTRM$ и последующего охлаждения до комнатной температуры T_0 . На рисунках указаны номера образцов и значения нормированного при T_0 параметра $A(T_1, T_2) = [\text{хвост } rTRM(T_1, T_2)]/rTRM(T_1, T_2)$ в различных температурных интервалах. Стрелки у кривых показывают направление изменения температуры.

леополя k по диаграмме Арай–Нагаты в этом случае существенно ниже единицы, что и наблюдается в наших экспериментах (табл. 1).

Высокотемпературный ($T > 510^{\circ}\text{C}$) прямолинейный сегмент диаграммы Арай–Нагаты этих же образцов (рис. 6а и 6б) естественно связывать с разрушением той части TCRM, которая сформировалась, прежде всего, за счет роста точек Кюри наиболее обедненных титаном (относительно исходного ТМ) ячеек микроструктуры последующего окисраспада новообразованных титаномаг-

гемитов (во всех мелкозернистых и отчасти в отдельных участках средне- и крупнозернистой исходной фракции (рис. 1)) под воздействием относительно высоких температур. Как показано в работах [Shcherbakov et al., 2019; 2021], в этом случае коэффициент $k > 1$, однако погрешность оценки поля все же весьма мала. Действительно, в нашем эксперименте эта ошибка составила от 11% (при $T^* = 500^{\circ}\text{C}$) до 1% (при $T^* = 600^{\circ}\text{C}$), т.е. не выходит за обычные пределы погрешности методики Телье определения напряженности гео-

магнитного поля. Заметим также, что отклонение значения $V_{расч}$ от истинной величины $V_{ТСRM}$ всего в 1% может быть показателем застabilизированности структур распада еще до того, как началось образование остаточной намагниченности в процессе охлаждения образца от $T^* = 600^\circ\text{C}$ (рис. 1б), т.е. зерна (либо отдельные их участки) с блокирующей температурой порядка 550°C просто приобрели на этом образце обычную TRM.

Отличительной особенностью образцов второй группы (охлаждение от $T^* = 570^\circ\text{C}$ (рис. 6в и 6г)) является то, что на их диаграммах Арай–Нагаты можно выделить лишь 2 компонента: высоко- и низкотемпературную; при том, что и такое разделение на компоненты здесь слабо проявлено. По-видимому, это указывает на заметный вклад ТСRM в величину остаточной намагниченности и на низкотемпературном интервале. При этом величина $V_{расч}$, определенная по высокотемпературной компоненте, занижена относительно поля создания ТСRM на 21–28% (табл. 1), что весьма близко к оценке $V_{расч}$, определенной по среднетемпературной компоненте зависимости ТСRM(pTRM) диаграмм Арай–Нагаты из первой группы образцов. Такое явление объясняется, по нашему мнению, тем, что во второй группе коллекции доминирует среднезернистая ТМ фракция. Как указывалось выше, для этой фракции характерна затянутость процессов ОФ окисления и последующей инверсии метастабильных ТМГ зерен, так что ТСRM приобретает на широком температурном интервале, простирающемся от 500 до 200°C (рис. 5, кривая 2, пунктир), по механизму роста ферритмагнитных объемов, что и приводит к занижению “палеонапряженности”.

Согласно данным табл. 1, почти по каждому выделенному интервалу диаграмм Арай–Нагаты фактор $q > 5$, т.е. полученные нами значения $V_{расч}$ в основном удовлетворяют рекомендуемому критерию качества данных по определению методом Телье палеонапряженности [Сое et al., 1978]. Вместе с тем высокие значения параметра $DRAT = 18.5–38.9$ все же свидетельствуют о низкой надежности этих определений по ряду температурных интервалов (проблемные величины $DRAT$ выделены жирным шрифтом в табл. 1).

Как было сформулировано в разделе ВВЕДЕНИЕ, задача данной работы состоит в исследовании особенностей минералогических изменений и сопутствующих им магнитных свойств базальтовых образцов с повышенной концентрацией элементов-примесей, увеличивающих термическую устойчивость ТМ частиц относительно образцов с более быстрой кинетикой процессов окисления. Сравнение термоквивалентных $M_s(T)$, полученных здесь (рис. 3) и ранее, на образцах толеитовых базальтов рифтовой зоны южной части Красного моря [Shcherbakov et al., 2019; Грибов

и др., 2021] в ходе аналогичных по постановке задачи экспериментов, показывает, что, действительно, наблюдается большая разница в магнитной минералогии конечного продукта лабораторного преобразования исходных титаномагнетитов. Так, в отличие от камчатских образцов, на красноморских базальтах после уже часового охлаждения всего на один градус от T^* равных 450 , 500 и 530°C низкотемпературная фаза практически полностью исчезает, и остаются фазы с $T_c \approx 510–520^\circ\text{C}$, отвечающей интенсивно однофазно окисленным ТМГ, и предельной “магнетитовой” с $T_c = 557^\circ\text{C}$. Иначе говоря, T_c (или блокирующие температуры) новообразованных фаз в подводных базальтах довольно быстро “перерастают” температуру, при которой идет лабораторное окисление, и в этом процессе принимают участие практически все исходные зерна ТМ. В конечном же продукте, после полного лабораторного охлаждения, фаза с $T_c \approx 510–520^\circ\text{C}$ фиксируется только в образце с $T^* = 500^\circ\text{C}$, а остальные образцы демонстрируют наличие лишь одной магнетитовой фазы, хотя нельзя полностью исключить и одновременное присутствие сильно однофазно окисленных титаномагнетитов.

Что же касается ТСRM, приобретенной на базальтах с менее термически стабильной исходной ТМ фракцией, то напомним, что результаты определений “палеонапряженности” магнитного поля здесь критически зависят от максимальной температуры лабораторной термообработки образца. Так, на красноморских образцах, на которых создавалась ТСRM при медленном ($1^\circ\text{C}/\text{ч}$) охлаждении от 450 , 500 и 530°C , диаграммы Арай–Нагаты разбиваются на два прямолинейных сегмента [Грибов и др., 2021]. При этом коэффициент $k > 1$ для условно “низкотемпературного” сегмента с $T < \approx 500^\circ\text{C}$, но $k < 1$ для “высокотемпературного” сегмента $\approx 500^\circ\text{C} < T < \approx 580^\circ\text{C}$. В то же время при медленном охлаждении этих же образцов, а также базальта острова Сан-Томе (Гвинейский залив) от более высокой максимальной температуры 570°C все полученные по смоделированным ТСRM диаграммы Арай–Нагаты оказываются прямолинейными на всем температурном интервале, причем $k \approx 1$ [Shcherbakov et al., 2019].

4. ВЫВОДЫ

1. Термическая застabilизированность состояний окисленности титаномагнетитовых зерен в ходе медленного лабораторного охлаждения на воздухе образцов молодого камчатского базальта от максимальных температур 500 , 570 и 600°C отразилась в частичной сохранности слабо однофазно окисленной исходной ТМ фракции и проявлении на диаграммах Арай–Нагаты широкого

спектра блокирующих температур T_b от 200 до 540–570°C, что резко контрастирует с ранее изученными базальтами Красного моря и о-ва Сан-Томе, в которых уже после первого часа термообработки со скоростью 1°C/ч фазы с низкими температурами Кюри T_c исчезают, и спектр блокирующих температур сосредоточен в основном при $T > 500^\circ\text{C}$ [Shcherbakov et al., 2019; Грибов и др., 2021].

2. Дальнейшие пункты выводов сформулированы на основе совокупных результатов, полученных в настоящей работе и в серии работ авторов [Gribov et al., 2018; Shcherbakov et al., 2019; Грибов и др., 2021] по лабораторному моделированию приобретения TCRM (CRM) на титаномагнетитсодержащих базальтах, и относятся к ситуации, когда остаточная намагниченность изверженной породы одновекторна, т.е. она либо целиком первична, либо целиком вторична. Если при определениях палеонапряженности по методике Телье обнаруживаются 2–3 прямолинейных сегмента на диаграмме Арай–Нагаты, то с большой вероятностью низкотемпературная фаза несет TRM или смесь TRM с TCRM. В этом случае вычисленная по низкотемпературному сегменту диаграммы интенсивность палеополя, скорее всего, будет близка к истинной либо несколько (на 10–50%) переоценена, хотя в аномальных случаях завышение может в разы превышать реальную величину поля [Kosterov et al., 1998; Щербаков и др., 2020].

3. Если диаграмма Арай–Нагаты разбивается на два заметно различающихся по наклону сегмента и блокирующие температуры имеют широкий спектр, то высокотемпературный сегмент, скорее всего, занижает величину палеополя [Грибов и др., 2021]. При наличии трех сегментов на диаграмме Арай–Нагаты среднетемпературная компонента с большой вероятностью отвечает TCRM, приобретенной по механизму роста объемов окисленных участков ТМ зерен. Соответственно, интенсивность палеополя, определенная по этой компоненте, будет занижена. Величина занижения может варьировать от 20 до ≈200%. Соответственно, такие определения палеонапряженности нельзя считать надежными.

4. Носителями высокотемпературной ($\approx 510^\circ\text{C} < T < \approx 580^\circ\text{C}$) компоненты диаграмм Арай–Нагаты являются ячейки слаботитанистого магнетита в решетке ильменита, возникающие при окислительном распаде первичного титаномагнетита. Свойства этой компоненты критически зависят от ее генезиса.

а). Если в природных условиях окисраспад ТМ фракции полностью (т.е. с образованием ильменит–магнетитовых прорастаний) реализовался выше магнетитовой T_c , то мы имеем дело с клас-

сической TRM, и вопрос о надежности определения палеонапряженности снимается.

б). Если в ходе остывания породы процесс образования TCRM начинается, в основном, при уже практически застabilизированном объеме обедненных титаном (относительно ТМ) ячеек структуры окисраспада за счет собственно роста T_c по мере приближения их состава к магнетитовому, то TCRM оказывается близкой к TRM, что дает основания доверять определению напряженности палеополя, полученному на этом высокотемпературном интервале диаграммы Арай–Нагаты [Shcherbakov et al., 2019; 2021; Грибов и др., 2021].

в). В случае же существенной затянутости в область более низких (относительно магнетитовой T_c) температур процесса формирования микроструктуры в ходе инверсии титаномагнетита приобретение высокотемпературной составляющей TCRM, по-видимому, происходит преимущественно за счет именно роста объема обедняемых титаном ячеек микроструктуры последующего окисраспада новообразованных титаномагнетитов, что приводит к невозможности методом Телье определить истинную величину палеонапряженности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке госзадания ИФЗ РАН и гранта РФФИ 20-05-00215.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алыпина О.М.* Термомагнитные исследования молодых вулканических пород Камчатки и некоторые закономерности изменения магнитных характеристик в зависимости от состава пород и условий их образования. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 1969. 14с.
- Белоконь В.И., Сопна И.В., Семкин С.В.* Образование химической остаточной намагниченности в процессе роста спонтанной намагниченности продуктов реакции. Химическая намагниченность: теория и эксперимент. Владивосток: изд-во ДВГУ. 1991. С. 3–13.
- Большаков А.С., Щербакова В.В.* Термомагнитный критерий определения доменной структуры ферромагнетиков // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1979. № 2. С. 38–48.
- Гапеев А.К., Грибов С.К.* Оценка скоростей однофазного окисления зерен магнетита в условиях земной поверхности // Физика Земли. 1997. № 8. С. 70–75.
- Глевасская А.М.* Магнитные минералы и магнетизм вулканитов. Киев: Наук. Думка. 1983. 208 с.
- 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”. Материалы Международной школы-семинара по проблемам

- палеомагнетизма и магнетизма горных пород. Санкт-Петербург, Петергоф 3–7 октября 2016. Ярославль: Филигрань. 2016. С. 40–47. ISBN 978-5-906682-69-7.
- Грибов С.К.* Экспериментальное исследование влияния химического намагничивания титаномагнетитосодержащих базальтов на результаты определения палеонапряженности методом Телье // Геофизические исследования. 2017. Т. 18. № 1. С. 37–48. <https://doi.org/10.21455/gr2017.1-3>
- Грибов С.К., Долотов А.В., Щербаков В.П.* Экспериментальное моделирование химической остаточной намагниченности и методики Телье на титаномагнетитосодержащих базальтах // Физика Земли. 2017. № 2. С. 109–128. <https://doi.org/10.7868/S0002333717010069>
- Грибов С.К., Щербаков В.П., Афиногенова Н.А.* Лабораторное моделирование метода определения палеонапряженности по процедуре Телье–Коэ на породах, несущих TCRM. Проблемы геокосмоса. Материалы 12-й международной школы-конференции. Санкт-Петербург, Петергоф. 8–12 октября 2018 г. СПб.: изд-во ВВМ. 2018. С. 64–70.
- Грибов С.К., Щербаков В.П., Цельмович В.А., Афиногенова Н.А.* Свойства термохимической остаточной намагниченности, образованной при медленном лабораторном охлаждении титаномагнетитосодержащих базальтовых образцов от различных температур, и результаты применения к ней методики Телье // Физика Земли. 2021. № 6. С. 107–121. <https://doi.org/10.31857/S0002333721060016>
- Сковородкин Ю.П.* Изучение механизма образования остаточной намагниченности в лавовых потоках. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 1966. 10 с.
- Щербаков В.П., Грибов С.К., Афиногенова Н.А., Цельмович В.А.* Однофазное окисление ферритмагнитных зерен как причина L-образной формы диаграммы Арай-Нагата // Физика Земли. 2020. № 5. С. 70–80. <https://doi.org/10.31857/S0002333720050105>
- 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. <https://doi.org/10.7868/S0002333717040081>
- Bowles J.A., Tatsumi-Petrochilos L., Hammer J.E., Brachfeld S.A.* Multicomponent cubic oxide exsolution in synthetic basalts: temperature dependence and implications for magnetic properties // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. B03202. <https://doi.org/10.1029/2011JB008867>
- 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. <https://doi.org/10.1029/JB083iB04p01740>
- 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. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(77\)90108-X](https://doi.org/10.1016/0031-9201(77)90108-X)
- 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. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2006.02862.x>
- Dunlop D., Özdemir Ö.* Rock Magnetism. Fundamentals and Frontiers. Cambridge Univ. Press. N.Y. 1997. 573 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511612794>
- Fabian K., Shcherbakov V.P.* The magnetization of the ocean floor: stress and fracturing of titanomagnetite particles by low-temperature oxidation // Geophys. J. Int. 2020. V. 221. № 3. P. 2104–2112. <https://doi.org/10.1093/gji/ggaa142>
- 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. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(90\)90059-7](https://doi.org/10.1016/0031-9201(90)90059-7)
- 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. International Conference on Geomagnetism, Paleomagnetism and Rock Magnetism (Kazan, 2017). Springer Geophysics. 2018. P. 173–194. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-90437-5>
- 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. <https://doi.org/10.1046/j.1365-246x.1998.00581.x>
- Levi S.* The effect of magnetite particle size on paleointensity determinations of the geomagnetic field // Phys. Earth Planet. Inter. 1977. V. 13. № 4. P. 245–259. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(77\)90107-8](https://doi.org/10.1016/0031-9201(77)90107-8)
- 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. <https://doi.org/10.1029/j.2156-2202.1963.tb00005.x>
- Neel L.* Some theoretical aspects of rock-magnetism: Advances in Physics. 1955. V. 4. № 14. P. 191–243. <https://doi.org/10.1080/00018735500101204>
- Petersen N., Vali H.* Observation of shrinkage cracks in ocean floor titanomagnetites // Phys. Earth Planet. Inter. 1987. V. 46. № 1–3. P. 197–205. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(87\)90182-8](https://doi.org/10.1016/0031-9201(87)90182-8)
- 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. <https://doi.org/10.1029/JB088iB03p02316>
- Rietveld H.M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. № 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Selkin P.A., Tauxe L.* Long-term variations in palaeointensity // Philos. Trans. R. Soc. London, ser. A. 2000. V. 358. № 1768. P. 1065–1088. <https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0574>
- 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. № 8. P. 7616–7632. <https://doi.org/10.1029/2019JB017873>
- Shcherbakov V.P., Lhuillier F., Sycheva N.K.* Exact analytical solution for kinetic equations describing thermochemical remanences acquisition for single-domain grains: implications for absolute paleointensity determinations // J. Geo-

phys. Res. 2021. V. 126, e2020JB021536.

<https://doi.org/10.1029/2020JB021536>

Shcherbakov V.P., Scherbakova V.V. On the suitability of the Thellier method of palaeointensity determinations on pseudo-single-domain and multidomain grains // *Geophys. J. Int.* 2001. V. 146. № 1. P. 20–30.

<https://doi.org/10.1046/j.0956-540x.2001.01421.x>

Shcherbakova V.V., Shcherbakov V.P., Heider F. Properties of partial thermoremanent magnetization in PSD and MD

magnetite grains // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. № B1. P. 767–782.

<https://doi.org/10.1029/1999JB900235>

Stacey F.D., Banerjee S.K. The Physical Principles of the Rock Magnetism, Amsterdam: Elsevier, 1974. 195 pp.

Thellier E., Thellier O. Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé historique et géologique // *Ann. Geophys.* 1959. V. 15. № 3. P. 285–376.

Properties of Thermochemical Remanent Magnetization on Basalt Samples Containing Titanomagnetites with Increased Thermal Stability

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

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

*e-mail: gribov@borok.yar.ru

The experiments have been carried out on the acquisition of thermochemical remanent magnetization (TCRM) in recent Kamchatka basalt containing grains of primary magmatogene titanomagnetite (TM) with increased thermal stability by rapid heating of the initial samples in air to maximum temperatures of 500, 570 and 600°C followed by cooling at a rate of 1°C/h in the magnetic field of 50 μT. Thermal stability of the single-phase oxidized TM fraction manifested itself in the emergence of a wide range of blocking temperatures from 270 to 540–570°C concentrated within two or three intervals of differently inclined linear segments on the Arai–Nagata diagrams. The integrated analysis of the results of this and our previous studies on TCRM acquisition in TMs has shown that in the case when TCRM is created through the growth of the Curie temperature of the cells of TM oxy-exsolution structure as their composition approaches the magnetite one provided that their volume has been stabilized, TCRM proves to be close to thermoremanent magnetization. This allows the paleointensity determinations obtained on these samples to be considered reliable. In the other cases, the paleointensity determinations overestimate (for the low temperature segment (from 200 to 375–450°C) of the Arai–Nagata diagram) or underestimate the intensity of the magnetizing field. It is also concluded that the presence of a wide range of blocking temperatures may indicate the thermochemical origin of remanent magnetization.

Keywords: titanomagnetites, single-phase oxidation, oxidation exsolution, thermochemical remanent magnetization, Thellier method, paleointensity