

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Грачев Роман Александрович

**Лабораторное моделирование низкотемпературного
окисления титаномагнетита для решения палеомагнитных
задач**

1.6.9. Геофизика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Максимочкин Валерий Иванович

Москва — 2026

Оглавление

Стр.

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	12
1.1 Фазовые, структурные и магнитные свойства титаномагнетита . .	12
1.1.1 Магнетит и ульвошпинель — крайние компоненты системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{TiO}_4$	12
1.1.2 Катионное распределение	14
1.1.3 Магнитная анизотропия	18
1.1.4 Доменные состояния и гистерезисные характеристики . .	22
1.2 Окисление титаномагнетита	27
1.2.1 Однофазное окисление (маггемитизация)	27
1.2.2 Гетерофазное окисление и распад твердого раствора . . .	29
1.3 Титаномагнетит как объект палеомагнитных и петромагнитных исследований	31
1.4 Теория термоостаточной намагниченности, законы Телье и ключевые экспериментальные свойства TRM	33
1.5 Базальты рифтовой зоны Красного моря	37
1.6 Выводы к главе	39
Глава 2. Образцы, использованное оборудование и методы исследований	42
2.1 Оборудование	42
2.2 Методы исследований и подготовка образцов	47
2.3 Образцы: базальт П72-4 в исходном состоянии	51
Глава 3. Свойства CRM титаномагнетита на разных стадиях окисления: признаки химического перемагничивания и определение палеонапряженности методом Телье–Кое	60
3.1 Методика формирования искусственной CRM и проведения экспериментов Телье–Кое	61
3.2 Влияние степени окисления на фазовые, структурные и магнитные свойства титаномагнетита	63

3.3	Оценка поля формирования CRM и pTRM с применением процедуры Телье–Кое	69
3.4	Выводы к главе	74
Глава 4. Влияние низкотемпературного однофазного окисления титаномагнетита на сохранность NRM в базальте П72/4		
4.1	Методика лабораторного моделирования однофазного окисления	77
4.2	Фазовые и магнитные изменения при окислении	80
4.3	Влияние окисления на направление NRM	82
4.4	Определение палеонапряжённости методом Телье	88
4.5	Выводы к главе	91
Глава 5. Моделирование окисления титаномагнетита, вызванного внедрением магмы		
5.1	Методика эксперимента по лабораторному моделированию химического перемагничивания, вызванного однофазным окислением в результате вторичного теплового воздействия	95
5.2	Эволюция петромагнитных свойств в зависимости от степени окисления	97
5.3	Характеристика магнитных состояний, сформированных при отжиге на воздухе, по результатам размагничивания	100
5.4	Определение палеонапряжённости методом Телье–Кое	103
5.5	Выводы к главе	107
Заключение		109
Словарь терминов		113
Список литературы		115

Введение

Диссертация посвящена проблеме палеомагнитной информативности горных пород, в которых основным магнитным минералом является титаномагнетит, претерпевший однофазное окисление. *Палеомагнитная информативность* — это совокупная информация о пригодности остаточной намагниченности породы для определения направления и/или напряжённости древнего магнитного поля Земли.

Актуальность темы и степень её разработанности.

Магнитное поле Земли является одной из фундаментальных характеристик нашей планеты, а восстановление истории его изменений необходимо для изучения процессов во внешнем ядре, реконструкции эволюции геодинамо и тектонических движений литосферных плит, а также для выяснения условий формирования земной коры.

Поскольку прямые наблюдения параметров геомагнитного поля охватывают лишь последние несколько столетий, важным источником сведений о магнитном поле Земли в геологическом прошлом служат палеомагнитные данные по изверженным породам, в которых информация о направлении и напряжённости древнего магнитного поля сохраняется в термоостаточной намагниченности (TRM) ферримагнитных минералов.

Во многих изверженных породах, особенно в базальтах, главным носителем остаточной намагниченности является титаномагнетит. В природных условиях этот минерал нередко подвергается однофазному окислению, которое сопровождается изменением его магнитных свойств, спектра блокирующих температур и формированием химической остаточной намагниченности (CRM) [1—3]. Химическое перемагничивание искажает исходную «палеомагнитную запись» первичной TRM и тем самым затрудняет определение как палеонаправления, так и палеонапряжённости [4; 5].

Несмотря на значительное число работ по окислению титаномагнетита и свойствам CRM, остаются недостаточно разработанными вопросы диагностики и разделения первичной TRM и вторичной CRM в составе естественной остаточной намагниченности (NRM) однофазно-окисленного титаномагнетита, особенно при перекрытии их спектров деблокирующих температур и коэрцитивных сил [A1—A3]. Недостаточно изучено также влияние однофазного окисления титаномагнетита на точность определения палеонапряжённости

методом Телье–Кое в случаях, когда вторичная CRM, формирующаяся при низкотемпературном окислении в магнитном поле, накладывается на первичную TRM [4–7]. Кроме того, теоретические представления о релаксационных процессах, лежащих в основе химического и термохимического намагничивания, в настоящее время наиболее полно разработаны лишь для невзаимодействующих однодоменных зёрен, тогда как для неоднородных зёрен эти процессы изучены значительно слабее, поэтому новые экспериментальные данные по химическому намагничиванию природных ферримангнетиков представляют особый интерес [8; 9].

В качестве **объекта исследования** выбран ансамбль зёрен природного титаномагнетита в базальте П72-4 Красного моря.

Предметом исследования являются процессы однофазного окисления титаномагнетита в базальте П72-4, формирование химической остаточной намагниченности и возможность определения по первичной термоостаточной намагниченности титаномагнетита величины и направления древнего магнитного поля в условиях прогрессирующего однофазного окисления в магнитном поле.

Целью работы является установление влияния однофазного окисления титаномагнетита в магнитном поле на палеомагнитную информативность базальтов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выбрать объект исследования — изверженную горную породу, в которой основным носителем магнитных свойств является ансамбль зёрен титаномагнетита без признаков однофазного окисления.
2. Выполнить комплексную магнито-минералогическую характеристику исходного состояния объекта исследования.
3. Разработать и апробировать экспериментальные методики контролируемого однофазного окисления титаномагнетита в слабом магнитном поле, воспроизводящие природные сценарии постмагматических преобразований в лабораторных условиях.
4. Экспериментально установить закономерности изменения магнитных характеристик титаномагнетита в зависимости от длительности термического воздействия и, соответственно, степени окисления.

5. Установить диагностические признаки присутствия вторичной химической остаточной намагниченности и исследовать её свойства.
6. Оценить влияние однофазного окисления титаномагнетита в магнитном поле на результаты определения напряжённости магнитного поля методом Телье–Кое.
7. Выполнить расчёт статистических параметров, характеризующих достоверность определений напряжённости магнитного поля методом Телье–Кое по термоостаточной намагниченности.

Научная новизна: впервые разработана и апробирована методика лабораторного моделирования низкотемпературного однофазного окисления природного титаномагнетита в результате вторичного теплового воздействия, связанного с внедрением магмы, позволяющая воспроизводить состояния с наложением вторичной химической остаточной намагниченности на ранее сформированную термоостаточную намагниченность. Для базальта П72-4 Красного моря впервые показано, что химическая остаточная намагниченность, формирующаяся при однофазном окислении титаномагнетита выше точки Кюри исходной фазы, в экспериментах Телье–Кое приводит к занижению расчётного значения магнитного поля относительно поля её формирования, причём величина этого занижения уменьшается с ростом степени окисления. Впервые установлено, что надёжность определения величины древнего магнитного поля методом Телье–Кое по базальтам, содержащим однофазно-окисленный титаномагнетит, зависит как от степени окисления (Z), так и от ориентации магнитного поля, действовавшего во время окисления, относительно направления первичной термоостаточной намагниченности. Если это поле близко по направлению к первичной TRM, то при умеренных степенях окисления ($Z \leq 0.5$) расчётное поле B_{calc} остаётся близким к полю формирования TRM (50 мкТл); при перпендикулярной ориентации поля результаты определения палеонапряжённости становятся ненадёжными. Впервые показано, что диагностика однофазно-окисленного титаномагнетита и присутствия вторичной химической компоненты в остаточной намагниченности может быть осуществлена по совокупности признаков, включая гомогенизацию магнитной фазы, проявляющуюся при нагреве в инертной среде аргона, и особенности поведения остаточной намагниченности при терморазмагничивании и размагничивании переменным полем. К числу новых результатов относится также выявление аномального поведения компоненты намагниченности, коллинеарной полю отжига,

которое выражается в её намагничивании антипараллельно приложенному полю, то есть указывает на частичное самообращение в ходе прогрессирующего однофазного окисления.

Практическая значимость работы состоит в повышении надёжности палеомагнитных определений по остаточной намагниченности горных пород, где за остаточную намагниченность отвечает титаномагнетит на различных стадиях окисления. Полученные результаты могут быть использованы при интерпретации палеомагнитных данных по базальтам океанической коры, рифтовых зон и магматических провинций, где низкотемпературные окислительные процессы распространены.

Методология и методы исследования. В работе использован комплекс взаимодополняющих методов петромагнетизма, палеомагнетизма и магнитной минералогии, включающий измерение естественных магнитных характеристик образцов, термомагнитный анализ в различных газовых средах, измерение петель магнитного гистерезиса и производных параметров, ступенчатое размагничивание температурой и переменным магнитным полем, модифицированный метод Телье–Кое, а также статистическую обработку и регрессионный анализ экспериментальных зависимостей. Для контроля фазового состава, морфологии, доменной структуры и химического состава магнитных зёрен использованы методы порошковой рентгенодифракции, сканирующей электронной микроскопии, микрозондового анализа. Разработаны авторские методики лабораторного моделирования постмагматических преобразований титаномагнетита.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Химическая остаточная намагниченность, образованная при однофазном окислении титаномагнетита выше точки Кюри исходной фазы, имеет сходный с термоостаточной намагниченностью спектр температур деблокирования, а метод Телье–Кое дает заниженное поле ее формирования.
2. Химическая намагниченность однофазно-окисленного титаномагнетита в базальтах устанавливается по наличию максимума на кривой размагничивания и снижению температуры Кюри при нагреве в инертной среде.
3. Методика лабораторного моделирования однофазного окисления титаномагнетита, воспроизводящая формирование химической намагничен-

ности на фоне частично сохраняющейся первичной термоостаточной намагниченности.

4. Палеонапряженность, определенная по остаточной намагниченности однофазно-окисленного титаномagnetита зависит от направления магнитного поля, действовавшего в процессе окисления: при параллельной ориентации метод Телье–Кое дает надежное определение поля при степени окисления меньше 0.5, при перпендикулярной ориентации — определения поля ненадежны.

Достоверность результатов обеспечивается использованием серии образцов-дублей с малым разбросом исходных магнитных характеристик, воспроизводимостью экспериментальных протоколов, применением нескольких независимых методов контроля магнитоминералогических изменений, а также согласованностью данных, полученных петромагнитными, палеомагнитными и магнитоминералогическими методами. Достоверность выводов подтверждается сопоставлением результатов, полученных на разных стадиях экспериментов, использованием стандартных процедур контроля в методе Телье–Кое и статистической обработкой экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на 14 российских и международных научных конференциях, а именно: XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2017» (Москва, 2017), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017, Москва, 2017), International conference on paleomagnetism and rock magnetism (Казань, 2017), IV Международной научной школе молодых учёных «Физическое и математическое моделирование процессов в геосредах» (Москва, 2018), школах-конференциях «Проблемы Геокосмоса» (Петергоф/Санкт-Петербург, 2018, 2021, 2022), European Geosciences Union General Assembly (Вена, 2021, 2022), Международной конференции «Ломоносовские чтения» (Москва, 2023, 2024) и Всероссийской школе-конференции «Палеомагнетизм и магнетизм горных пород» (Казань, 2025). Материалы диссертации также обсуждались на научных семинарах кафедры физики Земли физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (2018–2026).

Личный вклад. Все результаты, изложенные в диссертации, являются оригинальными и получены автором самостоятельно, либо при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в постановке и проведении лабораторных экспериментов, разработке и модернизации экспериментальной

базы лаборатории геомагнетизма кафедры физики Земли, в выполнении магнитных измерений, обработке результатов, формулировке основных выводов и защищаемых положений диссертационной работы. В работах, выполненных в соавторстве, вклад автора был определяющим.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 научные статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности 1.6.9. Геофизика.

Список научных трудов по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

A1. *Grachev R., Maksimochkin V., Rytov R., Tselebrovskiy A., Nekrasov A.* Modeling Magma Intrusion-Induced Oxidation: Impact on the Paleomagnetic TRM Signal in Titanomagnetite // *Geosciences (Switzerland)*. 2025. Т. 15. № 10. С. 372. – EDN: TJKUHP (0.93 п.л., импакт-фактор 2,1 (JIF), вклад автора: разработка методики эксперимента, выполнение магнитных измерений, обработка и анализ результатов, интерпретация результатов и формулировка выводов, подготовка текста рукописи публикации).

A2. *Максимочкин В.И., Грачев Р.А., Целебровский А.Н.* Влияние однофазного окисления титаномагнетита в базальтах на определение величины и направления древнего магнитного поля // *Физика Земли*. 2022. № 2. С. 73–87. – EDN: ZKQMLJ (0.55 п.л., импакт-фактор 1,412 (РИНЦ), вклад автора: постановка и проведение лабораторных экспериментов, выполнение магнитных измерений, обработка и анализ результатов, интерпретация результатов и формулировка выводов, подготовка текста рукописи публикации).

Переводная версия: *Maksimochkin V.I., Grachev R.A., Tselebrovskiy A.N.* Effect of single-phase oxidation of titanomagnetite in basalts on the determination of intensity and direction of paleomagnetic field // *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*. 2022. Т. 58. № 2. С. 216-229. – EDN: DLEMVQ

A3. *Максимочкин В.И., Грачев Р.А., Целебровский А.Н.* Определение поля формирования искусственной CRM и PTRM методом Телье на различных стадиях окисления природного титаномагнетита // *Физика Земли*. 2020. № 3. С. 134–146. – EDN: MLMVMM (0.61 п.л., импакт-фактор 1,412 (РИНЦ), вклад автора: выполнение магнитных измерений, обработка и обобщение результатов, интерпретация результатов и формулировка выводов, подготовка текста рукописи публикации).

Переводная версия: *Maksimochkin V.I., Grachev R.A., Tselebrovskiy A.N.* Determination of the formation field of artificial CRM and PTRM by the Thellier method at different oxidation stages of natural titanomagnetite // *Izvestiya, Physics of the Solid Earth*. 2020. Т. 56. № 3. С. 413-424. – EDN: THEKKA

А4. *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. 114–121. – EDN: XBNXYB (0.35 п.л., импакт-фактор 0,169 (РИНЦ), вклад автора: выполнение магнитных измерений, обработка и обобщение результатов, интерпретация результатов и формулировка выводов, подготовка текста рукописи публикации).

Переводная версия: *Maksimochkin V.I., Grachev R.A.* The stability of titanomagnetite basalt of the Red sea during heating in air and argon // *Moscow University Physics Bulletin*. 2019. Т. 74. № 6. С. 697-705. – EDN: IWGBZQ

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 128 страниц, включая 30 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 130 наименований.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность всем сотрудникам кафедры физики Земли физического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова за доброжелательную атмосферу и поддержку. Отдельно автор благодарит В. Т. Минлигареева, Е. В. Воронину, М. Г. Потанину, А. Ю. Марченкова, А. В. Исаеву, В. М. Сердюк, Т. А. Версан и В. О. Михайлова за тёплое профессиональное общение и радость совместной работы.

Отдельная признательность выражается А. Н. Целебровскому за многолетнее коллегиальное взаимодействие, содержательные обсуждения результатов экспериментов, совместную работу и постоянную готовность выручить в трудную минуту.

Особую благодарность автор приносит заведующему кафедрой физики Земли, д. ф.-м. н., профессору В. Б. Смирнову за поддержку диссертационной работы, внимание к её выполнению и создание на кафедре благоприятных условий.

Автор сердечно благодарит д. ф.-м. н., профессора В. Э. Павлова, д. ф.-м. н. Н. А. Усова и д. ф.-м. н., профессора Н. С. Перова за внимательное чтение рукописи диссертации и ценные замечания, позволившие уточнить

ряд формулировок, исправить ошибки и улучшить изложение результатов. Искренняя признательность выражается Р.А. Рытову за продуктивные научные обсуждения и поддержку. Автор также благодарит сотрудника ИФЗ РАН Г.П. Маркова за ценные советы и замечания, а А.Н. Некрасова — за проведение электронно-микроскопических исследований.

Самую глубокую благодарность автор выражает своему научному руководителю, заведующему лабораторией геомагнетизма, д.ф.-м.н., профессору В.И. Максимочкину за постановку научных задач, неизменное внимание к работе, многолетнюю поддержку и терпение, обсуждение результатов и принципиальные замечания на всех этапах выполнения диссертации. Автор искренне признателен Валерию Ивановичу за доверие и ту научную школу, без которой выполнение данной работы было бы невозможно.

Глава 1. Литературный обзор

Титаномagnetит $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ относится к числу основных носителей естественной остаточной намагниченности (NRM) в изверженных породах. NRM таких пород сохраняет информацию о направлении и напряжённости геомагнитного поля в момент формирования. При благоприятных условиях эта намагниченность может быть устойчивой на геологических масштабах времени. Вместе с тем постмагматические процессы, прежде всего низкотемпературное окисление, способны заметно изменить первичную термоостаточную намагниченность (TRM) и тем самым усложнить интерпретацию палеомагнитных данных.

Цель настоящего литературного обзора — систематизировать современные представления о титаномagnetите как ключевом объекте исследований магнетизма горных пород и палеомагнетизма. Рассматриваются его физические свойства, механизмы окисления, а также структурные и магнитные последствия этих преобразований. Отдельно обсуждается одна из наиболее проблемных задач — восстановление абсолютной палеонапряжённости по намагниченности титаномagnetитов, претерпевших постмагматические изменения.

1.1 Фазовые, структурные и магнитные свойства титаномagnetита

1.1.1 Magnetит и ульвошпинель — крайние компоненты системы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{TiO}_4$

Титаномagnetит представляет собой твёрдый раствор magnetита и ульвошпинели, описываемый формулой

$$(1 - x) \text{Fe}_3\text{O}_4 + x \text{Fe}_2\text{TiO}_4, \quad (1.1)$$

где x — мольная доля ульвёшпинели.

Как отмечается в монографии Кудрявцевой [10], термин “титаномagnetит” является неоднозначным. С одной стороны, он применяется для наименования промежуточных членов изоморфной серии твердых растворов со структурой типа шпинели $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{TiO}_4\text{--Mg}_2\text{TiO}_4$, а с другой — для обозначения агрегатов, состоящих из magnetита, ульвешпинели и ильменита. Для целей настоящей работы будем титаномagnetитом называть твёрдый раствор magnetита и ульвошпинели. Рассмотрим крайние члены ряда этого твердого раствора.

Magnetит (Fe_3O_4) — кубический минерал со структурой шпинели, в котором анионы кислорода образуют гранецентрированную кубическую решётку,

а катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают междоузлия [10–12]. Элементарная ячейка с периодом $a = 8.396 \text{ \AA}$ содержит 8 катионов в тетраэдрических (А) позициях, окружённых 4 анионами O^{2-} , и 16 катионов в октаэдрических (В) позициях. Идеальные углы связей $\text{A}-\text{O}^{2-}-\text{B}$ составляют 90° и 125.2° соответственно [3].

Распределение катионов в магнетите соответствует структуре обращённой шпинели, где катионы Fe^{3+} (ионный радиус $0.67 \text{ \AA}$) занимают тетраэдрические позиции, а более крупные катионы Fe^{2+} (ионный радиус $0.83 \text{ \AA}$) и оставшиеся Fe^{3+} располагаются в октаэдрических позициях [10]. Такое распределение приводит к ферримагнитной структуре, в которой магнитные моменты катионов в А- и В-позициях антипараллельны. При комнатной температуре результирующий магнитный момент на формульную единицу Fe_3O_4 составляет около $4\mu_B$, что близко к магнитному моменту иона Fe^{2+} и соответствует намагниченности насыщения 480 кА/м [13].

В классической работе Вервея [14] по исследованию проводимости магнетита было обнаружено скачкообразное изменение электрического сопротивления: при охлаждении до температуры $120\text{--}200 \text{ К}$ сопротивление возрастало примерно в 100 раз. В той же работе было подмечено, что эффект сильно зависит от стехиометрии: небольшой недостаток железа постепенно уменьшает скачок сопротивления и смещает точку перехода на несколько десятков градусов к более низким температурам, пока превращение полностью не подавляется.

Переход Вервея в магнетите сопровождается аномалиями магнитных свойств и служит важным индикатором наличия и состояния магнетита в горных породах [15]. В температурной области перехода $100\text{--}120 \text{ К}$ при охлаждении наблюдаются спад спонтанной намагниченности и отрицательный магнитокалорический эффект, что объясняется формированием магнитоупорядоченной подрешётки за счёт перескоковых электронов между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в В-позициях [15; 16].

Благодаря своей широкой распространенности в земной коре, а также высокой коэрцитивной силе и химической стабильности, магнетит является основным носителем остаточной намагниченности в горных породах [3; 11]. Знание его магнитных характеристик имеет фундаментальное значение для палеомагнитных реконструкций и понимания эволюции магнитного поля Земли.

Ульвошпинель (Fe_2TiO_4) образуется в восстановительных условиях при дефиците кислорода или избытке Fe^{2+} [17]. При распаде твёрдого раствора микровключения ульвёшпинели ориентируются по плоскостям (100) и (110)

магнетита [18]. Ульвёшпинель является важным компонентом железо-титановых руд и наиболее характерна для пород основного состава [10].

Кристаллическая структура ульвёшпинели относится к нормальным шпинелям с катионным распределением $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}]\text{O}_4$ [19]. При комнатной температуре ульвёшпинель парамагнитна, тогда как ниже температуры Нееля $T_N = -153^\circ\text{C}$ ульвошпинель переходит в антиферромагнитное состояние [20]. Ниже этой температуры соединение обладает слабым спонтанным магнитным моментом ($0.015\mu_B$ при 0 K) [10]. Существование ферромагнитного упорядочения подтверждено методами мёсбауэровской спектроскопии [21; 22]. Поликристаллические образцы ульвёшпинели характеризуются значительной магнитной анизотропией [3].

Нейтроннографические и магнитные исследования монокристалла Fe_2TiO_4 показали, что ниже 142 K наблюдается слабая ферромагнитная компонента [19]. Магнитная структура соответствует типу Нееля: магнитные моменты на октаэдрических и тетраэдрических позициях близки по величине ($\approx 4.2\mu_B$ при 4.2 K), однако момент октаэдрической подрешётки с ростом температуры убывает быстрее [19]. Спонтанный слабый ферромагнитный момент ориентирован вдоль направления [100] и, по-видимому, связан с низкотемпературным искажением кристаллической решётки [19; 23].

1.1.2 Катионное распределение

В 1955 году были предложены первые модели катионного распределения в твёрдом растворе титаномagnetитов. Акимото [24] предположил простую модель с равным распределением ионов Fe^{3+} между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями, в то время как Шевалье с соавторами [25] независимо предложили модель, основанную на эмпирическом предпочтении ионов Fe^{3+} занимать тетраэдрические позиции. Последняя, известная как модель Нееля–Шевалье, описывается формулами:

$$\begin{aligned} &(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{1-2x}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{Ti}_x^{4+}]\text{O}_4 \quad \text{для } x < 0.5 \\ &(\text{Fe}_{2-2x}^{3+}\text{Fe}_{2x-1}^{2+})[\text{Fe}_{2-x}^{2+}\text{Ti}_x^{4+}]\text{O}_4 \quad \text{для } x \geq 0.5 \end{aligned}$$

Обе модели предсказывали линейное уменьшение намагниченности насыщения с ростом x , где M_s – магнитный момент молекулы титаномagnetита, выраженный в единицах магнетона Бора μ_B (Рис. 1.1):

– Модель Акимото: $M_s = 4 - 4x$

- Модель Нееля–Шевалье: $M_s = 4 - 6x$ для $x \leq 0.5$ и $M_s = 2 - 2x$ для $x \geq 0.5$

Модель Нееля–Шевалье в дальнейшем была модифицирована Гортером [26], который допустил наличие некоторого количества ионов Ti^{4+} в тетраэдрических позициях для объяснения экспериментальных расхождений. Однако, как отмечают О’Рейли и Банерджи [27], эти модели на момент публикации не получили количественного экспериментального подтверждения, а последующие нейтронографические исследования Ишикавы с соавторами [28] и Форстера [29] показали, что ионы Ti^{4+} локализуются в октаэдрических позициях, тогда как распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} между подрешётками ещё оставалось предметом дискуссии.

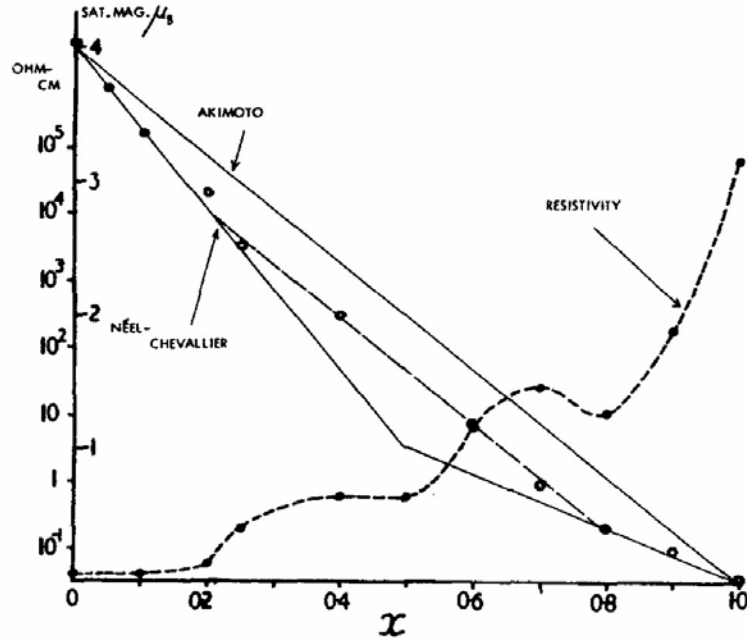


Рисунок 1.1. Магнитный момент в магнетонах Бора от состава для классических моделей катионного распределения в изоморфном ряду магнетит-ульвёшпинель [27]

В 1965 г. О’Рейли и Банерджи предложили компромиссную модель распределения катионов по результатам систематических измерений M_s титаномагнетитов при низких температурах [27]. В рамках их модели, в области состава $0 \leq x \leq 0.2$ распределение катионов описывается моделью Нееля–Шевалье, а в интервале $0.8 \leq x \leq 1.0$ – моделью Акимото. В промежуточной зоне $0.2 < x < 0.8$ вводится гибридная модель, задающаяся квадратичным выражением:

$$M_s = 10x^2 - 14x + 4 \quad (\mu_B/\text{формульная единица}).$$

Нейтроннографические исследования, выполненные в последующие годы, подтвердили, что ионы Ti^{4+} локализуются исключительно в октаэдрических позициях [28; 30]. Тем не менее распределение Fe^{2+} и Fe^{3+} между подрешётками долго оставалось предметом дискуссии.

В работе Векслера и др. [30] выполнен комплексный анализ синтезированных образцов титаномагнетитов методами рентгеновской и нейтронной дифракции и измерений намагниченности. Авторы не выявили заметной зависимости параметров решётки, позиционного параметра кислорода или величины намагниченности насыщения M_s от температуры синтеза (930–1350 °C) либо последующего отжига при 800 °C. Эти наблюдения противоречили моделям, предполагающим температурно-зависимое (закалочное) распределение катионов [31]. Магнитные моменты подрешёток, определённые по нейтроннографическим данным, оказались в хорошем согласии с моделью Акимото.

В 1991 г. Каколь с соавторами [32] на основании высокоточных измерений намагниченности насыщения монокристаллов $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ в диапазоне 4,2–300 К предложили новую модель катионного распределения. Согласно их модели:

- при $0 \leq x \leq 0,2$ все тетраэдрические позиции заняты ионами Fe^{3+} ;
- при $x > 0,2$ концентрации Fe^{2+} и Fe^{3+} на тетра- и октаэдрических позициях линейно зависят от x .

Соответствующие формулы катионного распределения имеют вид:

$$0 \leq x \leq 0,2 : (\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Fe}_x^{2+}\text{Ti}_x^{4+}]\text{O}_4,$$

$$0,2 < x \leq 1 : (\text{Fe}_{1,25-1,25x}^{3+}\text{Fe}_{1,25x-0,25}^{2+})[\text{Fe}_{0,75-0,75x}^{3+}\text{Fe}_{1,25-0,25x}^{2+}\text{Ti}_x^{4+}]\text{O}_4.$$

Эта модель, как и модель О’Рейли–Банерджи, занимает промежуточное положение между крайними моделями Акимото и Нееля–Шевалье (см. рис. 1.1).

Закономерную связь температуры Кюри и параметров кристаллической решётки титаномагнетитов с долей ульвошпинелевого компонента показывает рис. 1.2. Из рис. 1.2(а) видно, что температура Кюри T_c монотонно и примерно квадратично уменьшается при росте мольной доли ульвошпинели X_{Usp} : от 580°C для магнетита ($X_{\text{Usp}} = 0$) до отрицательных значений, соответствующих точке Нееля антиферромагнитной ульвошпинели ($T_N \approx -153^\circ\text{C}$ при $X_{\text{Usp}} = 1$). Для оценки состава по измеренному T_c удобно использовать аппроксимацию [33]:

$$T_c = -150 X_{\text{Usp}}^2 - 580 X_{\text{Usp}} + 851, \quad (1.2)$$

Параметр элементарной ячейки a_0 ведёт себя иначе (рис. 1.2(b)): с увеличением X_{Usp} он возрастает почти линейно в соответствии с правилом Вегарда [34]. Увеличение a_0 связано с изменением катионного состава и эффективных ионных радиусов: замещение в решётке сопровождается ростом доли катионов с большими радиусами, что приводит к расширению решётки [35]. Согласованность данных для образцов, синтезированных при разных температурах и в разных условиях (открытые и закрашенные символы на рис. 1.2(b)), показывает, что a_0 можно использовать как кристаллохимический индикатор состава, слабо зависящий от условий кристаллизации.

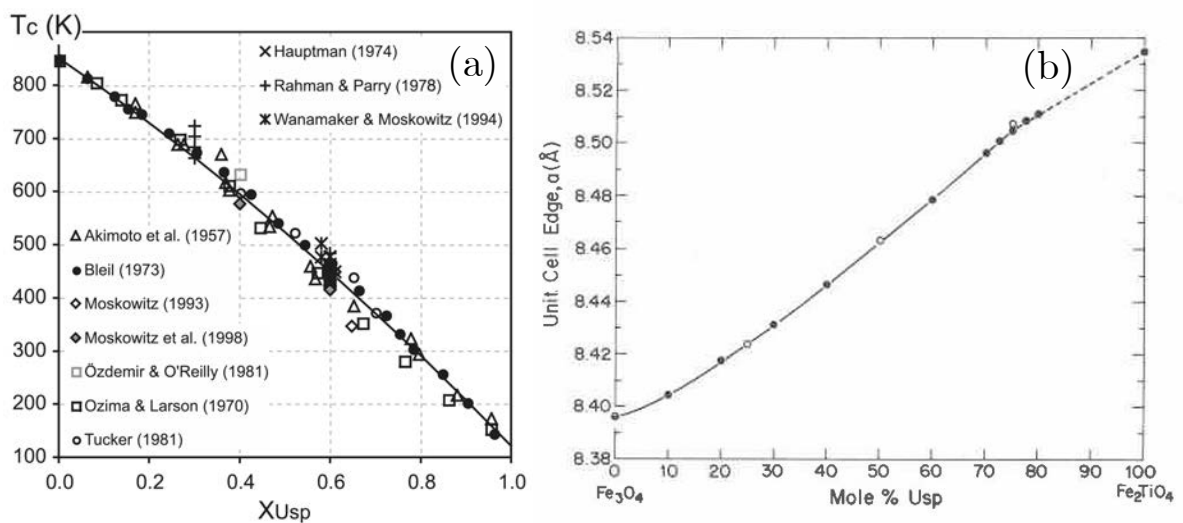


Рисунок 1.2. (a) Зависимость температуры Кюри (T_c) от мольной доли ульвёшпинельного компонента (X_{Usp}) в синтетических титаномagnetитах системы Fe–Ti–O. Кривая представляет полиномиальную аппроксимацию $T_c = -150X_{\text{Usp}}^2 - 580X_{\text{Usp}} + 851$ по данным работы [33]. (b) Зависимость параметра элементарной ячейки (a_0) от состава для титаномagnetитов по данным работы [36]. Открытые символы обозначают образцы, синтезированные при 1350°C в контролируемой атмосфере; закрашенные символы обозначают образцы, синтезированные в вакуумированных кварцевых трубках при 930°C (1200°C для “Usp₁₀₀”).

Недавние исследования показывают, что катионное распределение в природных титаномagnetитах не является стационарным, а может изменяться в зависимости от термической истории образца [37–39]. В частности, эксперименты с изотермическим отжигом при повышенных температурах 350–550 °C продемонстрировали [40], что даже кратковременное тепловое воздействие способно вызывать существенные и при этом обратимые изменения температуры Кюри на сотни градусов. Согласно [40], наблюдаемый эффект обусловлен перераспределением катионов между тетраэдрическими и октаэдрическими по-

зициями шпинельной решётки без заметного изменения общего химического состава.

Важным аспектом интерпретации термомагнитных изменений (прежде всего роста T_c) при нагревах и отжигах титаномagnetита является кинетика катионного упорядочения в шпинельной решётке. При температурах выше $\approx 450^\circ\text{C}$ система может быстро эволюционировать к равновесному состоянию, характерному для высоких температур. При последующем охлаждении это состояние «замораживается» ниже определённой температуры закрытия (closure temperature). После этого отжиг при более низких температурах позволяет системе постепенно перейти к более упорядоченному состоянию, что часто проявляется в возрастании T_c [37].

Таким образом, в некоторых случаях T_c перестаёт быть однозначным индикатором химического состава титаномagnetита, поскольку начинает зависеть и от термической предыстории. Процесс катионного упорядочения, в свою очередь, открывает перспективу использования T_c в качестве «геоспидометра», пригодного для восстановления температурных условий истории горных пород. Авторы отмечают [37], что эти наблюдения также требуют переосмысления классических теорий термоостаточной намагниченности, поскольку параметр T_c оказывается зависимым от предыдущего температурного режима минерала.

1.1.3 Магнитная анизотропия

Спонтанная намагниченность представляет собой проявление магнитного порядка, обусловленное обменным взаимодействием. Это взаимодействие возникает вследствие квантовомеханической зависимости кулоновской энергии системы тождественных частиц (фермионов) от их полного спина при перекрытии волновых функций [41]. Кроме того, явление магнитного порядка связано с нарушением симметрии относительно обращения хода времени [42].

Поскольку обменное взаимодействие изотропно, оно не задаёт предпочтительного направления вектора намагниченности. Это направление определяется магнитной анизотропией, вследствие которой в кристалле возникают оси «лёгкого» и «трудного» намагничивания. Физические причины магнитной анизотропии различны, но к ключевым можно отнести: спин–спиновое взаимодействие, спин–орбитальное взаимодействие и взаимодействие магнитного момента частицы с размагничивающим полем [41].

В общем случае направление магнитного момента отдельной частицы определяется условием минимума полной магнитной энергии, включающей магнитокристаллический, магнитоупругий, магнитостатический и зеемановский вклады. Для описания магнитного состояния удобно ввести единичный вектор намагниченности $\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}) = \mathbf{M}(\mathbf{r})/M_s$, где M_s — намагниченность насыщения, а $\mathbf{r}$ — радиус-вектор внутри магнитного объёма V . Тогда полная энергия магнитной системы записывается в микромагнитной форме как функционал от $\boldsymbol{\alpha}$ [43]:

$$W[\boldsymbol{\alpha}] = \int_V \left(w_{\text{ex}} + w_{\text{a}} + w_{\text{me}} + w_{\text{sh}} + w_{\text{z}} \right) dV. \quad (1.3)$$

Далее, если не оговорено отдельно, используются обозначения и формулы в системе СИ, где явно присутствует магнитная постоянная μ_0 . В гауссовой системе СГС магнитная постоянная равна единице, $\mu_0 \equiv 1$, поэтому она не выписывается; при этом связи между $\mathbf{B}$, $\mathbf{H}$ и $\mathbf{M}$ отличаются от СИ появлением множителей 4π .

(1) Обменная энергия описывает «энергетическую цену» пространственных вариаций направления намагниченности $\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r})$:

$$W_{\text{ex}} = \int_V w_{\text{ex}} dV, \quad w_{\text{ex}} = A \sum_{i=x,y,z} \sum_{k=x,y,z} \left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial x_i} \right)^2 = A \sum_{k=x,y,z} |\nabla \alpha_k|^2, \quad (1.4)$$

где A — константа обменной жёсткости, $x_i \in \{x, y, z\}$ — декартовы координаты, α_k — компоненты единичного вектора $\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{M}/M_s$ в выбранном декартовом базисе, а $|\nabla \alpha_k|^2 \equiv (\partial \alpha_k / \partial x)^2 + (\partial \alpha_k / \partial y)^2 + (\partial \alpha_k / \partial z)^2$.

(2) Плотность энергии магнитокристаллической анизотропии кубического кристалла задаётся выражением:

$$W_{\text{a}} = \int_V w_{\text{a}} dV, \quad w_{\text{a}} = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2, \quad (1.5)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ — направляющие косинусы $\boldsymbol{\alpha}$ относительно кристаллографических осей куба, K_1 и K_2 — константы кубической анизотропии [44]. Если кристаллографические оси зёрна ориентированы произвольно, то удобно ввести ортонормированный базис $\{\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3\}$, связанный с осями куба, и положить $\alpha_1 = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{e}_1$, $\alpha_2 = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{e}_2$, $\alpha_3 = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{e}_3$. Тогда выражение (1.5) сохраняет форму, оставаясь корректным при поворотах образца.

(3) Магнитоупругая энергия отражает связь направления намагниченности с внутренними/внешними механическими напряжениями. В тензорной записи её удобно задавать как

$$W_{\text{me}} = \int_V w_{\text{me}} dV, \quad w_{\text{me}} = -\frac{3}{2}\lambda_s \sum_{i,j} \sigma_{ij} \left(\alpha_i \alpha_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right), \quad (1.6)$$

где λ_s — эффективная (изотропно усреднённая) магнитострикция, σ_{ij} — компоненты тензора напряжений, δ_{ij} — символ Кронекера. Добавленный изотропный член $\propto \delta_{ij}/3$ не влияет на положение минимумов энергии по $\boldsymbol{\alpha}$, но делает запись удобной (энергия зависит только от девиатора напряжений). В частном случае одноосного напряжения T вдоль единичного вектора $\mathbf{n}$:

$$w_{\text{me}} = -\frac{3}{2}\lambda_s T \left[(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{1}{3} \right],$$

и угловая зависимость определяется величиной $(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{n})^2 = \cos^2 \theta$.

(4) Магнитостатическая энергия (энергия размагничивающего поля) в общем случае выражается через поле $\mathbf{H}_d(\mathbf{r})$, создаваемое самой намагниченностью:

$$W_{\text{sh}} = -\frac{\mu_0}{2} \int_V \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d dV. \quad (1.7)$$

Именно этот вклад в приближении однородной намагниченности приводит к энергии анизотропии формы. Для однодоменного эллипсоида (или приближения «однородной намагниченности») получаем

$$W_{\text{sh}} \simeq \frac{\mu_0}{2} V M_s^2 (N_x \alpha_x^2 + N_y \alpha_y^2 + N_z \alpha_z^2), \quad (1.8)$$

где N_x, N_y, N_z — размагничивающие факторы (зависят только от геометрии частицы и удовлетворяют условию $N_x + N_y + N_z = 1$ в СИ). В этом смысле анизотропия формы является частным случаем магнитостатического вклада.

(5) Энергия взаимодействия с внешним магнитным полем (зеemanовский вклад) имеет вид

$$W_Z = \int_V w_Z dV, \quad w_Z = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 M_s \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{H}. \quad (1.9)$$

Для однодоменного зёрна (однородной $\boldsymbol{\alpha}$) это сводится к $W_Z = -\mu_0 M_s V \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{H}$.

Направление $\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r})$ определяется минимумом функционала (1.3) при ограничении $|\boldsymbol{\alpha}| = 1$. Эквивалентно этому вводят эффективное поле как вариационную производную средней плотности энергии:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\delta w}{\delta \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r})}, \quad w = W/V. \quad (1.10)$$

Тогда устойчивость остаточной намагниченности во времени можно связывать с высотой энергетических барьеров между ближайшими локальными минимумами средней энергии в пространстве направлений $\boldsymbol{\alpha}$. В первом приближении характерный масштаб барьера задаётся произведением эффективной константы анизотропии и объёма зёрна, $\Delta W \sim K_{\text{eff}} V$, где K_{eff} включает вклады магнитокристаллической анизотропии, магнитоупругой анизотропии и анизотропии формы. Чем больше ΔW , тем слабее термоактивационные переходы между устойчивыми состояниями и тем надёжнее сохраняется палеомагнитная запись при воздействии нагрева, переменных полей, напряжений, химических преобразований носителя и т.д.

Таким образом, стабильность намагниченности магнитной частицы во времени — то есть её способность сохраняться при воздействии внешних факторов, таких как переменное магнитное поле, термические флуктуации, механические напряжения — в первую очередь определяется высотой энергетического барьера $K_{\text{eff}} V$, обусловленного магнитной анизотропией. Чем выше этот барьер, тем выше коэрцитивная сила, что особенно важно для сохранности палеомагнитной записи на геологических масштабах времени.

Связь между константой анизотропии и характерным масштабом коэрцитивной силы удобно описывать через поле анизотропии H_a . Для однодоменной частицы с одноосной эффективной анизотропией во внешнем поле H , направленном вдоль лёгкой оси, энергия имеет вид

$$E(\theta) = K_{\text{eff}} V \sin^2 \theta - \mu_0 M_s V H \cos \theta, \quad (1.11)$$

где M_s — намагниченность насыщения, V — объём частицы, а θ — угол между $\mathbf{M}$ и лёгкой осью.

Поле анизотропии в модели Стонера–Вольфарта [45] получается из условия потери устойчивости метастабильного состояния. В критической точке энергия должна одновременно удовлетворять условиям стационарности и исчезновения локального минимума:

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = 0. \quad (1.12)$$

Для функции $E(\theta)$ это даёт

$$\frac{\partial E}{\partial \theta} = V \sin \theta (2K_{\text{eff}} \cos \theta + \mu_0 M_s H) = 0, \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} = V [2K_{\text{eff}}(\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + \mu_0 M_s H \cos \theta] = 0. \quad (1.14)$$

При поле, приложенном вдоль лёгкой оси, из этих условий следует критическое значение

$$H_a = \frac{2K_{\text{eff}}}{\mu_0 M_s}. \quad (1.15)$$

Таким образом, поле анизотропии задаёт предельный масштаб коэрцитивной силы: $H_c \leq H_a$. В идеализированном случае одноосной однодоменной частицы при $T \rightarrow 0$ и поле, параллельном лёгкой оси, достигается $H_c = H_a$. Для ансамбля случайно ориентированных одноосных зёрен коэрцитивная сила меньше и в модели Стонера–Вольфарта составляет $H_c \approx 0.48 H_a$.

1.1.4 Доменные состояния и гистерезисные характеристики

Магнитное поведение ансамблей титаномагнетита определяется прежде всего размером зёрен, их составом, формой, уровнем внутренних напряжений и степенью окисления. При обсуждении размерной эволюции обычно выделяют четыре характерных режима магнитных частиц: суперпарамагнитный (SP), устойчивый однодоменный (SD), псевдооднодоменный (PSD) и многодоменный (MD). При этом границы между ними условны и зависят от модели частицы, отношения осей, типа анизотропии и времени наблюдения [3; 46–49].

Суперпарамагнетизм, строго говоря, не является самостоятельным доменным состоянием. SP-частицы остаются однодоменными по своей микромагнитной конфигурации, однако их магнитный момент термически нестабилен, поскольку $k_B T$ сравнима с энергией анизотропии Kv или превышает её. Вследствие этого при комнатной температуре стабильная остаточная намагниченность не сохраняется. Для титаномагнетита состава $x = 0.6$ верхняя граница SP-области оценивается как ~ 0.08 мкм [50]; для магнетита при комнатной температуре SP-поведение характерно для частиц размером менее 0.025–0.030 мкм [51; 52].

Устойчивое однодоменное состояние реализуется при размерах выше SP-предела, но ещё недостаточных для энергетически выгодного формирования доменных стенок или вихревых конфигураций. В SD-состоянии частица обладает высокой коэрцитивной силой и большой остаточной намагниченностью.

Критический размер однодоменности d_0 существенно зависит от состава: для магнетита обычно приводят оценки $d_0 \approx 0.05\text{--}0.08$ мкм [47; 51; 53], тогда как для титаномагнетита с $x = 0.6$ — порядка $0.2\text{--}0.6$ мкм [50; 54]. Для высокоокисленного титаномагнетита того же состава верхняя граница SD-области может возрасти до ~ 2.4 мкм [55].

Псевдооднодоменный режим занимает промежуточную область между устойчивым SD- и MD-поведением. В современных микромагнитных представлениях PSD-состояния соответствуют прежде всего вихревым и иным неоднородным конфигурациям замыкания магнитного потока, а не “ослабленно многодоменным” структурам в классическом смысле [46—49; 56]. Именно поэтому PSD-область удобнее трактовать как переходный диапазон размеров и конфигураций, где остаточная намагниченность уменьшается по сравнению с SD-частицами, но ещё остаётся существенно выше, чем у типичных MD-зёрен. Для магнетита PSD-диапазон часто оценивают от $\sim 0.05\text{--}0.08$ мкм до нескольких микрометров, а для сильно вытянутых частиц — вплоть до ~ 10 мкм [56; 57].

Многодоменное состояние характерно для достаточно крупных зёрен, в которых образование доменных стенок приводит к заметному уменьшению полной магнитной энергии. Для MD-частиц типичны низкие значения коэрцитивной силы и малые отношения J_{rs}/J_s . Для магнетита устойчивое MD-состояние обычно ожидается при размерах $\gtrsim 10\text{--}20$ мкм [51], а для титаномагнетита состава $x = 0.6$ — при ещё больших размерах, порядка $\gtrsim 30\text{--}40$ мкм [50]. Эти величины следует рассматривать как ориентировочные, поскольку реальный переход к MD-поведению зависит от формы зёрен, дефектности и магнитоупругих напряжений.

Связь между коэрцитивной силой и размером зёрен часто [3] аппроксимируют степенным законом

$$H_c \propto d^{-n}. \quad (1.16)$$

Показатель степени n не является универсальной константой: он зависит от морфологии частиц, распределения размагничивающих факторов, а также от микроструктуры, задаваемой способом получения, отжигом и уровнем дефектности. Поэтому одинаковый химический состав при разных условиях синтеза или термической истории может давать различные значения n и, соответственно, различные H_c . Кроме того, вблизи SP-предела существенную роль начинают

играть тепловые флуктуации, что нарушает простую степенную зависимость $H_c(d)$.

Коэрцитивная сила титаномагнетита сложным образом зависит и от состава. На рис. 6 сравниваются теоретически предсказанные и экспериментально измеренные коэрцитивные силы для титаномагнетитов с различным содержанием титана x . При низких значениях ульвошпинелевого компонента $x < 0,05$ доминирующим фактором, стабилизирующим направление вектора магнитного момента, становится анизотропия формы. При $x \approx 0,12$ вклады магнитоупругой, магнитокристаллической и форменной анизотропии оказываются сопоставимыми по величине.

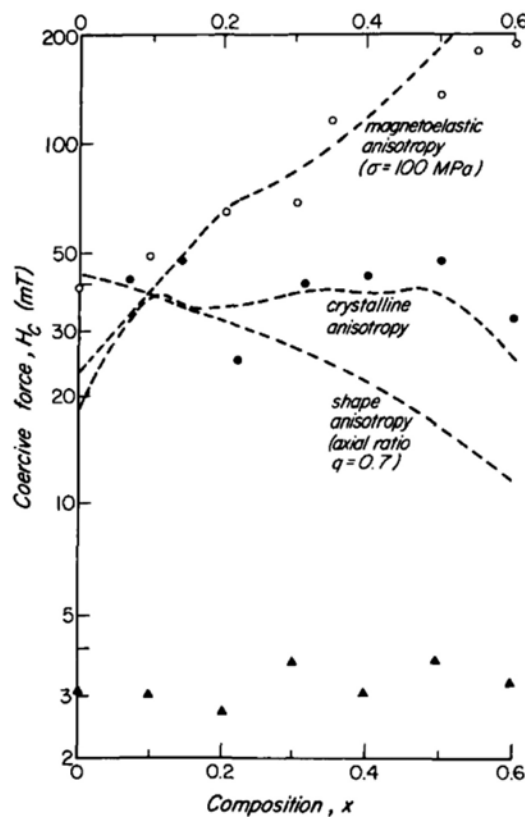


Рисунок 1.3. Зависимость коэрцитивной силы H_c от содержания титана x . Обозначения: открытые кружки — мелкие измельчённые однодоменные зёрна (размером ~ 0.1 мкм); закрашенные кружки — зёрна размером ~ 1.5 мкм; треугольники — крупные (> 150 мкм) многодоменные зёрна. Пунктирные линии представляют теоретические зависимости критических полей в однодоменных зёрнах, обусловленных магнитоупругой, магнитокристаллической и анизотропией формы. Из работы Данлопа [3]

Тонкоизмельчённые синтетические титаномагнетиты характеризуются высокими внутренними напряжениями, поэтому для большинства составов их коэрцитивная сила определяется преимущественно магнитоупругой энергией [58]. Напротив, крупные и менее напряжённые однодоменные зёрна демонстрируют

коэрцитивность, контролируемую главным образом магнитокристаллической анизотропией. У очень крупных многодоменных зёрен коэрцитивная сила резко снижается; магнитная жёсткость в этом случае в значительной степени определяется закреплением доменных стенок на дефектах кристаллической решётки и внутренних напряжениях [58; 59].

Особую сложность представляет исследование крупных зёрен титаномagnetита состава ТМ60 ($x = 0,60$). Высокая магнитострикция этого состава приводит к тому, что даже небольшие остаточные поверхностные напряжения, возникающие при полировке, могут генерировать сложные лабиринтные структуры, маскирующие собственную доменную конфигурацию [60]. Это обстоятельство ещё раз подчёркивает, что для ТМ60 магнитоупругая анизотропия и напряжённое состояние зерна оказываются не менее важными, чем его геометрический размер.

Закономерности изменения остаточной намагниченности насыщения J_{rs} при росте размера зёрен титаномagnetита тесно связаны со сменой микромагнитной структуры. В SD-состоянии после снятия намагничивающего поля сохраняется почти однородная намагниченность, поэтому J_{rs} и отношение J_{rs}/J_s близки к теоретическому максимуму для невзаимодействующего ансамбля частиц. В модели Стонера–Вольфарта [45] для случайно ориентированных осей лёгкого намагничивания $J_{rs}/J_s = 0,5$. Для зёрен с преимущественно кубической магнитокристаллической анизотропией предельные значения J_{rs}/J_s могут быть выше 0,5 и достигать 0,83–0,87 [49], что необходимо учитывать при интерпретации гистерезисных параметров горных пород.

По мере укрупнения зёрен энергетически более выгодными становятся вихревые и многодоменные конфигурации, уменьшающие результирующий магнитный момент за счёт замыкания магнитного потока. Поэтому J_{rs} и отношение J_{rs}/J_s закономерно уменьшаются: спад обычно начинается уже в переходной области SD–PSD и усиливается по мере формирования устойчивых доменных стенок [56; 61]. Для титаномagnetита состава ТМ60 эта тенденция прослеживается в экспериментах в диапазоне размеров 1–30 мкм, где снижение J_{rs} сопровождается перестройкой доменной структуры и изменением механизмов перемагничивания [62].

Совместный анализ параметров J_{rs}/J_s и H_{cr}/H_c лежит в основе широко применяемой диагностической диаграммы Дзю [61], изображённой на рис. 1.4. В исходной работе [61] показано, что переход от SD- к PSD- и далее к MD-пове-

дению сопровождается систематическим уменьшением J_{rs}/J_s и ростом H_{cr}/H_c . Однако PSD-область на диаграмме следует понимать как эмпирическую область переходных, в основном вихревых структур, а не как строго выделяемое доменное состояние. Теоретическое обоснование диаграммы было существенно развито в работах Данлопа [56], где показано, что положение экспериментальных точек определяется не только размером однородных зёрен, но и характером смесей частиц с разными режимами магнитного поведения (SD+MD, SD+SP), а также уровнем внутренних напряжений.

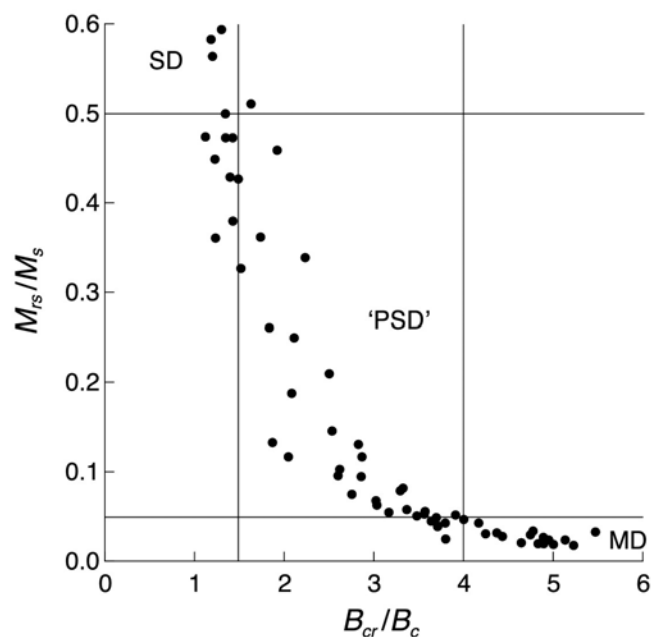


Рисунок 1.4. Оригинальная диаграмма Дэй (воспроизведена по [61]) в координатах J_{rs}/J_s и H_{cr}/H_c , используемая для диагностики доменного состояния ферромагнитных зёрен.

При практической интерпретации диаграммы Дэй необходимо учитывать, что одинаковые значения J_{rs}/J_s и H_{cr}/H_c могут реализовываться при различных сочетаниях факторов: минералогии, типа анизотропии, межзерновых взаимодействий, ширины распределения размеров, а также внутренних напряжений и дефектности [3; 56; 63].

Современные микромагнитные расчёты показывают, что по мере роста размера частицы переход от однородной SD-намагниченности к неоднородным конфигурациям может происходить не скачком, а через непрерывную перестройку структуры; поэтому критический размер d_0 следует трактовать как модельно-зависимый параметр [46—49]. При моделировании сфероидальных частиц магнетита с отношением полуосей $a/b = 0,5\text{--}2,0$ выявлены устойчивые

и метастабильные вихревые состояния [46]. Для сферических частиц магнетита диаметра $D = 100\text{--}500$ нм также получены вихревые конфигурации; при увеличении размера выше ~ 200 нм они эволюционируют в структуры с кольцевыми доменными стенками, а при $D \gtrsim 400$ нм расчёты дают резкое снижение отношения J_{rs}/J_s до значений ниже 0,03 [48]. Эти результаты подтверждают, что переходная область между SD и MD состояниями физически соответствует прежде всего вихревым структурам.

Прямые наблюдения магнитной микроструктуры методом электронной голографии [64] в природных магнетит-ульвошпинелевых сростаниях показали, что даже в пределах одного зерна отдельные блоки магнетита могут находиться в различных состояниях — от однодоменных до вихревых и многодоменных, причём для наночастиц существенную роль играют магнитостатические взаимодействия между блоками. Это подчёркивает, что микроструктура и степень кластеризации частиц являются определяющими факторами магнитного поведения, а любые обобщённые критерии доменного состояния без учёта этих факторов неизбежно имеют ограниченную применимость.

1.2 Окисление титаномагнетита

Титаномагнетит редко сохраняется в исходном состоянии: после кристаллизации он может претерпевать минералого-химические преобразования, меняющие магнитные свойства, что неизбежно сказывается на сохранности его палеомагнитной информации [65; 66].

Обычно выделяют три группы вторичных преобразований титаномагнетита [5; 66]:

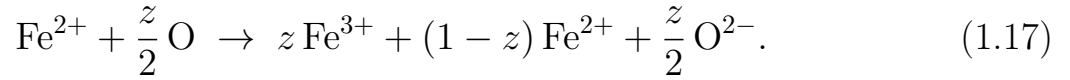
1. однофазное, низкотемпературное окисление (маггемитизация) с сохранением шпинельной структуры;
2. гетерофазное окисление с выделением новых фаз;
3. субсолидусный распад твёрдого раствора.

1.2.1 Однофазное окисление (маггемитизация)

Однофазное окисление протекает при сравнительно низких температурах (как правило, ниже $\sim 250^\circ\text{C}$) и связано с окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} и формированием катионных вакансий в октаэдрических позициях шпинельной решётки [3; 67].

Формально процесс однофазного окисления удобно описывать через «элементарную» реакцию окисления двухвалентного железа с включением кис-

лорода в решётку в классической формулировке О’Рейли [68]:



Здесь параметр z задаёт долю Fe^{2+} , окисляющуюся до Fe^{3+} . При росте z увеличивается вклад трёхвалентного железа и одновременно возрастает «кислородная» составляющая в виде O^{2-} . Зарядовый баланс при таком окислении обеспечивается главным образом формированием катионных вакансий в октаэдрической подрешётке (катион-дефицитная шпинель) [69].

Видно, что при $z = 0$ титаномагнетит не окислен, а при $z \rightarrow 1$ состав приближается к полностью окисленному титаномаггемиту, лежащему на линии соединения $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{TiO}_5$ на диаграмме составов [69]. При росте z температура Кюри повышается, тогда как спонтанная намагниченность и M_s в среднем уменьшаются; для титаномагнетитов с $x \approx 0,6$ при $0,3 < z < 0,7$ приводятся значения $M_s \approx 75\text{--}105$ кА/м [10].

Примечательная особенность маггемитизации — сохранение шпинельной структуры и формирование системы «ядро-оболочка» [70]. Относительно малое изменение параметра решётки (в сторону уменьшения [71]) поддерживает обменную связь между менее окисленным «ядром» и окисленной оболочкой отдельных зёрен. Одновременно накопление внутренних напряжений при усадке и росте дефектности может приводить к образованию усадочных трещин и, тем самым, к уменьшению эффективного магнитного размера зёрен и замедления дальнейшего процесса окисления [1; 70; 72; 73].

С палеомагнитной точки зрения ключевым вопросом является то, как при маггемитизации формируется CRM. В SD-частицах обменное взаимодействие через границу «ядро-оболочка» обеспечивает сонаправленность намагниченности новообразованной фазы и исходной TRM. Экспериментально показано, что при умеренном окислении (параметр нестехиометрии $z \lesssim 0,65$) CRM сохраняет направление, близкое к исходной TRM, даже если процесс протекает в присутствии внешнего магнитного поля [3; 74; 75]. При дальнейшем окислении и усложнении фазового состава спектр остаточной намагниченности может стать многокомпонентным за счёт появления фракций с различной магнитной жёсткостью [74].

Для крупных MD-зёрен ситуация принципиально иная. Из-за развитой доменной структуры и локализации обменной связи вблизи фронта окисления внешнее поле начинает активно влиять на ориентацию возникающей CRM. В

результате результирующий вектор остаточной намагниченности может отклоняться от исходного направления TRM в процессе прогрессирующего окисления в слабом магнитном поле [2; 74]. Существенную роль играет и механизм преобразования: при гидротермальном окислении, сопровождающемся выносом железа, уже на ранних стадиях формируется CRM-компонента, ориентированная по внешнему полю, что приводит к постепенному изменению суммарной остаточной намагниченности [76].

Несмотря на значительное число работ, посвящённых однофазному окислению титаномагнетита и свойствам CRM, вопросы диагностики и разделения первичной TRM и вторичной CRM в составе NRM однофазно-окисленного титаномагнетита остаются разработанными недостаточно полно. Особенно сложной эта задача становится в тех случаях, когда спектры деблокирующих температур и коэрцитивных сил для обеих компонент существенно перекрываются, так что стандартные приёмы TD и AF-размагничивания не позволяют однозначно выделить вклад первичной и вторичной намагниченности [A1–A3]. В результате интерпретация остаточной намагниченности таких пород нередко оказывается неоднозначной как в отношении компонентного состава её намагниченности, так и в отношении сохранности исходной палеомагнитной записи.

Недостаточно изучено и то, как однофазное окисление титаномагнетита влияет на корректность определения палеонапряжённости методом Телье–Кое в наиболее важных для палеомагнетизма случаях, когда вторичная CRM формируется в условиях, близких к природным, то есть при низкотемпературном окислении в слабом магнитном поле и её наложении на первичную TRM [4–7]. Кроме того, релаксационные процессы, лежащие в основе химического и термохимического намагничивания, в настоящее время наиболее полно описаны лишь для невзаимодействующих одnodоменных зёрен, тогда как для неоднородных ферромагнитных ансамблей, более характерных для природных базальтов, они изучены значительно слабее. Поэтому новые экспериментальные данные по химическому намагничиванию природных ансамблей таких зёрен представляют особый как практический, так и теоретический интерес для дальнейшего развития физической теории остаточной намагниченности [8; 9].

1.2.2 Гетерофазное окисление и распад твёрдого раствора

Гетерофазное окисление протекает при более высоких температурах и сопровождается распадом твёрдого раствора с выделением ильменитовых ла-

мелей FeTiO_3 (часто по плоскостям $\{111\}$) и, в зависимости от условий, с образованием, в конечном счёте, гематита. Для описания степени такого окисления широко используют классификацию Wilson и Watkins [77; 78] (табл. 1.1). Этот тип превращений существенно меняет магнитные свойства: обычно уменьшается M_s , возрастает коэрцитивность, а в ряде случаев наблюдается частичное или полное самообращение намагниченности, что критично для интерпретации палеомагнитных данных [79–81]. В отличие от однофазного окисления, гетерофазные превращения сопровождаются выраженной микроструктурной перестройкой и развитием дефектов, что дополнительно осложняет доменную структуру и спектры размагничивания [70].

Таблица 1.1. Классы окисления титаномагнетитов по Wilson и Watkins [77; 78].

Класс	Характерные признаки
I	Гомогенные (однофазные) титаномагнетиты
II	Редкие пластины ильменита в плоскостях $\{111\}$
III	Многочисленные ильменитовые ламели: развитые двухфазные срастания
IV	Окисление ламелей ильменита (рутил + гематит)
V	Окисление остаточного титаномагнетита и ильменита (рутил + гематит)
VI	Практически полное окисление до псевдобрукита с гематитом и/или рутилом

И однофазное, и гетерофазное окисление титаномагнетита могут приводить к формированию CRM, частично перекрывающей TRM. В реальных базальтах это часто реализуется как «разделение ролей» между фракциями зёрен: часть носителей, для которых температуры Кюри остаются выше температур вторичного воздействия, сохраняет TRM, тогда как низкотемпературная фракция приобретает CRM в ходе окисления. Важное следствие такого сценария — сдвиг спектра температур разблокирования в сторону более высоких температур по мере роста степени окисления, что может маскировать вторичную компоненту намагниченности и затруднять её выделение стандартными процедурами размагничивания.

Практическая проблема состоит в том, что при перекрывающихся спектрах блокирования/разблокирования TRM и CRM, вторичная CRM иногда «маскируется» под первичную: формально сохраняется линейность отдельных участков диаграмм Араи-Нагаты и выполняются статистические критерии

качества, хотя оценка палеонапряжённости оказывается систематически смещённой. Поэтому корректная интерпретация палеомагнитной записи требует совмещения методов размагничивания с магнитоминералогическими критериями и обязательного учёта доменного состояния носителей [5; 6; 70; 82].

1.3 Титаномагнетит как объект палеомагнитных и петромагнитных исследований

Титаномагнетит ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$) — ферримагнитный минерал, определяющий магнитные свойства многих основных и ультраосновных пород (базальтов, габбро, перидотитов) [3; 83–85]. В океанических базальтах наиболее распространены составы с долей ульвёшпинели порядка 60 % (ТМ60, $x \approx 0,60$) [13; 62]. Благодаря способности надёжно фиксировать термоостаточную намагниченность (TRM) титаномагнетит обычно является главным носителем палеомагнитного сигнала вулканических пород [3; 86].

В основных магматитах титаномагнетит встречается как акцессорная фаза; в океанических толеитах его содержание обычно составляет единицы объёмных процентов [3]. В подушечных лавах из-за быстрого охлаждения он формирует мелкие, часто субмикронные ксеноморфные выделения, нередко скелетной морфологии [3]. В интрузивных аналогах (долеритах, габбро) размеры зёрен, как правило, существенно больше (десятки–сотни микрометров), что отражает более медленное остывание расплава [3]. В природных титаномагнетитах обычны изоморфные примеси Al и Mg, замещающие Fe в шпинельной решётке [18].

Магнитные параметры титаномагнетита задаются главным образом составом и степенью низкотемпературного окисления. Для ТМ60 объёмная магнитная восприимчивость k лежит в диапазоне $(130\text{--}620) \times 10^{-6}$ (СИ), а удельная восприимчивость χ составляет $(2500\text{--}12000) \times 10^{-8}$ м³/кг [13; 62]. Величина k существенно зависит и от доменного состояния: по данным [13] максимум восприимчивости приходится на область PSD (см. [13, рис. 1]). Типичные значения NRM для базальтов с титаномагнетитом имеют порядок 1 А/м [86], однако в подушечных лавах они нередко выше из-за преобладания SD/PSD-зёрен [3; 87]. В интрузивных породах вклад крупных MD-зёрен обычно приводит к меньшей NRM и к снижению магнитной стабильности [3; 61].

Температура Кюри титаномагнетита резко меняется вдоль ряда составов: от $\sim 580^\circ\text{C}$ у магнетита ($x = 0$) до отрицательных значений у ульвёшпине-

ли ($x = 1$) [13]. Для TM60 характерны $T_c \approx 150\text{--}200^\circ\text{C}$ [3; 71]. Величина TRM также чувствительна к размеру зёрен и достигает максимума в области SD [13; 58]; для TM60 при намагничивании в поле 0,1 мТл типичная TRM составляет $\sim 10^{-2}\text{--}10^{-1}$ А/м [13]. Важной особенностью титаномагнетита TM60 является его метастабильность: низкотемпературное окисление с образованием катион-дефицитного титаномаггемита приводит к заметным изменениям коэрцитивности и спектров размагничивания [3; 87; 88]. В океанической коре этот процесс часто обусловлен взаимодействием с циркулирующими гидротермальными и морскими водами [3].

Состав титаномагнетита (в паре с ильменитом) широко используют для оценки температуры и кислородного потенциала кристаллизации магматических пород. Основа подхода — распределение Fe и Ti между сосуществующими Fe–Ti-оксидами и его термодинамическая зависимость от T и $f\text{O}_2$ [17]. Последующие работы были направлены на уточнение моделей твёрдых растворов и повышение применимости метода к природным, многокомпонентным составам [89–91].

Практическая точность оценок определяется тем, насколько близки оксиды к равновесию: для вулканитов и быстро охлаждённых систем важны кинетические ограничения, а также возможное субсолидусное переуравновешивание [92]. Отдельного внимания требует корректный пересчёт составов и учёт влияния многокомпонентности на вычисляемые T и $f\text{O}_2$ [93]. Для ассоциаций, включающих фаялитовый оливин, предложены и проверены расширенные равновесные соотношения [94]. На практике расчёты часто выполняют с использованием специализированных программ; наиболее известный пример — пакет QUILF [95], позволяющий совместно анализировать равновесия между Fe–Ti-оксидами и рядом силикатных фаз.

Таким образом, при интерпретации палео- и петромагнитных данных для базальтов и их интрузивных аналогов необходимо одновременно учитывать состав титаномагнетита, распределение размеров зёрен (и, следовательно, доменные состояния), а также степень низкотемпературного окисления. Именно сочетание этих факторов определяет стабильность TRM и корректность выводов о параметрах древнего геомагнитного поля по её величине и направлению [3; 86].

1.4 Теория термоостаточной намагниченности, законы Телье и ключевые экспериментальные свойства TRM

Теоретический фундамент современного описания термоостаточной намагниченности составляют работы Л. Нееля [96; 97] о термически активируемом блокировании магнитного момента и работа В. Ф. Брауна [98], в которой получено строгое решение для времени релаксации одноосной частицы в пределе высокого энергетического барьера [96–98]. Эти результаты до настоящего времени лежат в основе описания TRM в системах невзаимодействующих однодоменных зёрен.

Рассмотрим ансамбль невзаимодействующих однодоменных частиц с одноосной анизотропией, причём оси лёгкого намагничивания распределены в пространстве изотропно. В этом простейшем случае каждая частица обладает двумя энергетически эквивалентными устойчивыми состояниями магнитного момента, направленными вдоль оси лёгкого намагничивания в противоположные стороны.

Физическая основа модели заключается в энергетической конкуренции между анизотропией, формирующей энергетический барьер, и тепловыми флуктуациями, обеспечивающими термически активируемые переходы между минимумами энергии. Для частицы объёма v при одноосной анизотропии энергетический барьер в отсутствии поля равен $\Delta E = Kv$, где K — эффективная константа анизотропии.

Переходы через барьер описываются законом Аррениуса–Нееля, который вводит характерное время релаксации магнитного момента:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{Kv}{k_B T}\right), \quad (1.18)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель (обычно порядка 10^{-10} – 10^{-9} с), k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Экспоненциальная зависимость $\tau(T)$ объясняет резкий переход от суперпарамагнитного поведения к “заблокированному” состоянию при охлаждении.

Эквивалентная форма часто записывается как

$$\tau^{-1}(T) = f_0(T) \exp\left(-\frac{Kv}{k_B T}\right), \quad (1.19)$$

где f_0 — частотный фактор (частота попыток), а $\tau_0 = 1/f_0$.

В исходной трактовке Л. Нееля частотный фактор связывается с прецессией магнитного момента и характерными магнитоупругими и размагничивающими воздействиями; одна из используемых оценок имеет вид [96]:

$$f_0^{(\text{Néel})} = \frac{eH_c}{2m_e} (3G\lambda + DM_s^2) \sqrt{\frac{2v}{\pi Gk_B T}}, \quad (1.20)$$

где e , m_e — заряд и масса электрона, H_c — характерное поле, G — модуль сдвига, D — константа формы, λ — относительная деформация, v — объём зерна, M_s — намагниченность насыщения.

Более строгий вывод зависимости предэкспоненты от магнитных параметров и температуры дан В. Ф. Брауном на основе решения уравнения Фоккера–Планка для одноосной частицы [98]:

$$\tau = \frac{\exp(\beta/T)}{f_0^{(\text{Brown})}}, \quad f_0^{(\text{Brown})} = \frac{4\kappa\gamma_1 K_1}{M_s} \sqrt{\frac{\beta}{\pi T}}, \quad (1.21)$$

где $\beta = K_1 v / k_B$, $\gamma_1 = \gamma / (1 + \kappa^2)$, κ — безразмерный параметр затухания, K_1 — константа анизотропии, M_s — намагниченность насыщения. На практике детальная форма f_0 может уточняться в современных микромагнитных и кинетических моделях; принципиально важно, что τ_0 не обязательно является строгой константой и может зависеть от магнитных параметров и температуры [99].

Внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$ смещает энергетические минимумы для каждой частицы. Если ось лёгкого намагничивания образует угол φ с направлением поля, то разность энергий между двумя противоположными ориентациями момента равна $2\mu_0 m H \cos \varphi$, где $m = I_s v$ — магнитный момент частицы, I_s — намагниченность насыщения, μ_0 — магнитная постоянная. В состоянии теплового равновесия при температуре T вероятность того, что магнитный момент частицы установится в состоянии с положительной проекцией на направление поля, определяется больцмановским распределением:

$$p = \frac{1}{1 + \exp(-2\mu_0 m H \cos \varphi / k_B T)} = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{\mu_0 m H \cos \varphi}{k_B T} \right) \right]. \quad (1.22)$$

Средняя проекция магнитного момента одной частицы на направление поля равна

$$\langle m_{\parallel} \rangle = m \cos \varphi \cdot \tanh \left(\frac{\mu_0 m H \cos \varphi}{k_B T} \right). \quad (1.23)$$

Для ансамбля частиц с изотропным распределением осей ориентационное усреднение выражения (1.23) имеет ланжевеновский характер. Плотность вероятности для угла φ в сферических координатах (при выборе оси z вдоль $\mathbf{H}$) составляет $\sin \varphi/2$, поэтому

$$M_{\text{TRM}} = n \int_0^\pi m \cos \varphi \cdot \tanh \left(\frac{\mu_0 m H \cos \varphi}{k_B T} \right) \frac{\sin \varphi}{2} d\varphi, \quad (1.24)$$

где n — концентрация частиц. После замены $u = \cos \varphi$ получаем

$$M_{\text{TRM}} = \frac{nm}{2} \int_{-1}^1 u \cdot \tanh \left(\frac{\mu_0 m H u}{k_B T} \right) du = nm \int_0^1 u \cdot \tanh \left(\frac{\mu_0 m H u}{k_B T} \right) du. \quad (1.25)$$

В слабых полях, характерных для палеомагнитных задач ($\mu_0 m H \ll k_B T$), можно использовать приближение $\tanh(x) \approx x$. Тогда из (1.25) следует линейная зависимость TRM от поля:

$$M_{\text{TRM}} \approx nm \int_0^1 u \cdot \frac{\mu_0 m H u}{k_B T} du = \frac{nm \mu_0 m H}{3 k_B T} = \frac{1}{3} \frac{\mu_0 m H}{k_B T} M_s, \quad (1.26)$$

где $M_s = nm$ — намагниченность насыщения ансамбля.

Температура T в (1.26) в реальном опыте соответствует температуре блокирования T_B , при которой время релаксации (1.18) сравнивается с характерным временем эксперимента. Поскольку реальные ансамбли содержат распределение зёрен по объёму v и константам анизотропии K , формируется спектр блокирующих температур. Полная TRM складывается из вкладов частиц, каждая из которых “замораживает” намагниченность при своей T_B .

Для природных ансамблей с широким распределением размеров и анизотропий приближение “среднего” зерна может давать заметную погрешность. Как показано в [99], в этом случае и оценка блокирующей температуры, и вычисляемая величина TRM существенно зависят от реального распределения частиц, а также от выбора частотного фактора в уравнении Аррениуса.

Классические работы Э. и О. Телье показали, что термоостаточную намагниченность (TRM) удобно представлять как сумму частичных TRM (pTRM), блокированных в отдельных температурных интервалах [100, с. 285–286]. В сочетании с идеей блокирования Нееля [96; 97] это приводит к трём широко используемым законам Телье:

1. **Закон взаимности** (reciprocity): pTRM, приобретённая при охлаждении в поле в интервале (T_1, T_2) , удаляется при последующем нагреве в нулевом поле до температур того же интервала.

2. **Закон независимости** (independence): две pTRM, приобретённые в неперекрывающихся температурных интервалах, размагничиваются независимо друг от друга.
3. **Закон аддитивности** (additivity): векторная сумма pTRM по температурным интервалам равна полной TRM, полученной при однократном охлаждении в поле.

Экспериментальные исследования выделяют три ключевые особенности TRM и pTRM в природных ферромагнетиках. Во-первых, в слабых полях обычно наблюдается близкий к линейному рост TRM с увеличением поля (см. (1.26)). Во-вторых, эффективность образования TRM существенно зависит от доменного состояния и размера зёрен: при фиксированном слабом поле наибольшую удельную TRM, как правило, несут однодоменные (SD) зёрна, тогда как для псевдооднодоменных (PSD) и особенно многодоменных (MD) зёрен её величина меньше. В-третьих, законы Телье могут нарушаться при сильных магнитостатических взаимодействиях между зёрнами, в присутствии многодоменных частиц или вследствие минералогических преобразований, вызванных нагревом в ходе палеомагнитных процедур. Подробное обсуждение этих и других экспериментальных данных по термоостаточной намагниченности изверженных пород, а также ограничений классической теории TRM содержится, в частности, в работах [101—106].

Современные теоретические работы, основанные на строгом анализе кинетики Нееля, позволяют получить точные аналитические решения для процессов приобретения и разрушения термоостаточной (TRM) и термохимической (TCRM) намагниченностей в приближении ансамбля коллинеарных однодоменных зёрен с одноосной анизотропией [107]. Показано, что TCRM, обусловленная ростом температуры Кюри, практически неотличима от TRM и пригодна для определения палеонапряжённости, тогда как TCRM, связанная с увеличением объёма зёрен, приводит к выпуклым диаграммам Арай–Нагаты и не позволяет получать надёжные оценки палеонапряжённости. В этой же работе Щербакова В. П. установлено логарифмическое увеличение TRM с замедлением охлаждения (увеличение $\sim 5\%$ на декаду), а также возможность искажения диаграмм Арай–Нагаты при временах охлаждения, сопоставимых с вековой вариацией.

1.5 Базальты рифтовой зоны Красного моря

Базальты рифтовой зоны Красного моря представляют собой уникальный объект для изучения процессов формирования молодой океанической коры в условиях континентального рифтогенеза. Согласно данным, полученным в ходе подводных экспедиций с использованием обитаемых аппаратов, эти породы характеризуются молодым геологическим возрастом и формировались в условиях медленного спрединга; расчётная скорость составляет около 1.6 см/год [108; 109].

Результаты исследований советской экспедиции 1979–1980 годов в районе 18°N показали, что аксиальный рифт Красного моря имеет симметричное строение с последовательными тектоническими ступенями, спускающимися к осевой зоне [109; 110]. Внутреннее дно рифта шириной 4–5 км занято молодыми подушечными вулканами, которые либо изолированы, либо образуют вытянутые холмы.

По своему петрохимическому составу базальты Красного моря относятся к типичным среднеокеаническим хребтовым базальтам (MORB) с минералогией: плагиоклаз $\pm$ оливин $\pm$ клинопироксен $\pm$ шпинель [108; 111]. Сорок два образца, собранные подводным аппаратом, демонстрируют различную степень порфировости и были разделены на две основные группы: умеренно порфировые базальты (MPB) и от афировых до слабопорфировых базальтов (SAB).

Геохимические исследования выявили три субгруппы базальтов по степени эволюционности на основе отношения FeO^*/MgO [108]:

- Менее эволюционированные: $\text{FeO}^*/\text{MgO} < 1.22$
- Умеренно эволюционированные: $1.16 < \text{FeO}^*/\text{MgO} < 1.48$
- Наиболее эволюционированные: $\text{FeO}^*/\text{MgO} > 1.49$

Изотопный состав стронция ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), неодима ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) и свинца ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) в базальтах Красного моря практически идентичен составу пород Срединно-Атлантического и Восточно-Тихоокеанского хребтов. Это сходство убедительно свидетельствует об отсутствии контаминации магм континентальной корой, что особенно примечательно, учитывая формирование этих пород на начальных этапах раскола континента и открытия океана [108].

Совместный анализ магнитных и петрохимических данных позволил Трухину с соавторами выявить два этапа формирования Красноморских базальтов, различающиеся по скорости поступления магмы и окислительно-восстановительными условиями [111]. Выделенные этапы отчетливо маркируются двумя

обособленными группами пород, различающимися по своим петрохимическим и магнитным характеристикам. К первой группе отнесены образцы, отобранные в пределах экструзивной зоны, характеризующиеся более высокой степенью окисления железа ($F = \text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} \approx 0.13\text{--}0.16$) при неизменном содержании воды, что свидетельствует о кристаллизации в открытой магматической системе с повышенной фугитивностью кислорода. Вторая группа, представленная образцами более древних базальтов из зон, перекрытых осадками, обнаруживает меньшую окисленность ($F \approx 0.10\text{--}0.12$) и заметные вариации содержания TiO_2 , указывающие на дифференциацию расплава в условиях закрытой камеры на раннем этапе рифтогенеза.

Особенности магнитных свойств базальтов Красного моря тесно связаны с их тектонической позицией [111]. Образцы из участков предполагаемых трансформных смещений отличаются повышенными значениями коэрцитивной силы H_c (до 75 мТл), остаточно-коэрцитивной силы H_{cr} и постоянной магнитной вязкости S_v (см. формулу $I(t) = S_v \ln t + \text{const}$, где S_v — прирост намагниченности при увеличении времени в 10 раз), величина которой достигает около 1500 А/м. После лабораторного нагрева до 600°C у этих образцов наблюдается уменьшение H_{cr} , тогда как для базальтов из тектонически спокойных зон характерен рост H_{cr} . Это может указывать на то, что породы в зонах смещений испытывали *in situ* термодинамические воздействия (тектонические напряжения, вторичный разогрев), которые привели к частичному разрушению первичной термоостаточной намагниченности и, в некоторых случаях, к образованию вторичной химической или термоостаточной намагниченности на высокотемпературной магнитной фазе.

Магнитоминералогические исследования, проведенные Е. С. Курочкиной, позволили выделить три группы образцов по степени окисления титаномангнетита [112; 113]:

- Группа 1: образцы с точкой Кюри $T_C \leq 220^\circ\text{C}$ и низкой коэрцитивной силой;
- Группа 2: образцы с $T_c = 213\text{--}320^\circ\text{C}$ и высокой магнитной жесткостью;
- Группа 3: образцы с гетерофазным окислением, содержащие две магнитные фазы.

Минерально-жидкие равновесия указывают на полибарическую фракционную кристаллизацию плагиоклаза, оливина и вторичного клинопироксена. Темпера-

туры извержения, рассчитанные из равновесия оливин-жидкость, составляют около 1200°C[108].

Для базальтов Красного моря характерны высокие значения естественной остаточной намагниченности I_n и фактора Кёнигсбергера Q_n относительно других океанических базальтов, что связано с преобладанием мелких однодоменных зерен титаномагнетита и их высокой концентрацией [112]. Высокая дисперсность магнитных свойств свидетельствует о сложной палеотектонической истории региона и разнообразных термодинамических условиях формирования пород.

1.6 Выводы к главе

Кристаллохимия и магнитные свойства титаномагнетита контролируются как его положением в ряду твёрдого раствора магнетит–ульвёшпинель, так и особенностями катионного распределения в шпинельной структуре. Это распределение между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями не всегда является неизменным и может зависеть от термической предыстории образца. Поэтому температуру Кюри нельзя рассматривать как полностью однозначный индикатор химического состава: при термообработках T_c может изменяться не только из-за вариаций состава, но и вследствие перераспределения катионов. Соответственно, при интерпретации термомагнитных данных и обсуждении возможных палеотемпературных эффектов следует различать влияние состава и влияние термической истории.

Магнитная анизотропия титаномагнетитов имеет сложную природу и включает вклады магнитокристаллической, магнитоупругой анизотропии и анизотропии формы. Их соотношение существенно меняется в зависимости от состава x , размера зёрен и уровня внутренних напряжений. Для состава ТМ60 ($x \approx 0.6$), широко распространённого в океанических базальтах, характерна высокая магнитострикция. Это делает такие минералы чувствительными к механическим воздействиям и способствует доминированию магнитоупругой энергии в мелких напряжённых зёрнах.

Диагностика доменного состояния по гистерезисным параметрам (M_{rs}/M_s и B_{cr}/B_c) остаётся важным практическим инструментом, однако требует взвешенной интерпретации. Классическая диаграмма Дзю обеспечивает лишь качественную оценку, поскольку положение экспериментальных точек определяется не только размером зёрен, но и смесями разных доменных состояний,

внутренними напряжениями, степенью окисления и межчастичными взаимодействиями. Современные микромагнитные расчёты указывают на непрерывный характер перехода от однодоменного состояния к многодоменному через вихревые и иные неоднородные конфигурации, что ограничивает применимость упрощённых критериев. Перспективным дополнением к этим подходам являются FORC-диаграммы, позволяющие детальнее разделять вклад доменных состояний и межчастичных взаимодействий, однако высокая трудоёмкость их получения (большой объём измерений) и неоднозначность интерпретации в природных смесях накладывают практические ограничения на их широкое применение.

Окисление титаномagnetита существенно влияет на палеомагнитную запись. Однофазное низкотемпературное окисление (маггемитизация) протекает с сохранением шпинельной структуры и формированием оболочки, обогащённой вакансиями. При умеренных степенях окисления намагниченность способна сохранять направление исходной термоостаточной намагниченности за счёт обменной связи через границу ядро–оболочка. Вместе с тем для многодоменных зёрен возможны отклонения вектора CRM под действием внешнего поля. Гетерофазное окисление, напротив, сопровождается распадом твёрдого раствора, выделением ильменита и последующим образованием гематита, что приводит к резкой перестройке магнитных свойств и нередко к появлению самообращённых компонент.

Теория термоостаточной намагниченности, разработанная Неелем, остаётся фундаментом современного взгляда на свойства TRM природных вулканитов. Линейность TRM в слабых полях и законы Телье, предсказываемые теорией для ансамблей однодоменных невзаимодействующих частиц, в целом находят подтверждение в экспериментах. Однако количественное согласие между теоретическими оценками и измерениями на реальных породах, как правило, не достигается. Основная причина состоит в том, что природные объекты характеризуются широкими распределениями по размерам зёрен, их морфологии и внутренним напряжениям, а также сочетанием разных доменных состояний и степеней взаимодействия между частицами. Полная теория термонамагничивания для ансамблей псевдооднодоменных и многодоменных зёрен до настоящего времени не разработана, что естественным образом существенно ограничивает применение классической модели Нееля к большинству природных материалов.

Базальты рифтовой зоны Красного моря относятся к MORB-типу и характеризуются заметной дисперсностью магнитных свойств. Магнитные параметры этих пород отражают не только первичные условия кристаллизации, но и последующие тектонические воздействия, степень окисления и вариации состава титаномагнетита. В результате они подходят для апробации подходов к выделению компонент намагниченности и к оценке палеонапряжённости с учётом постмагматических преобразований ферримагнитных минералов.

Таким образом, можно заключить, что корректное выделение первичной компоненты естественной остаточной намагниченности и достоверное определение палеонапряжённости по базальтам затруднено без учёта состава и микроструктуры титаномагнетита, его доменного состояния и степени окисления.

Глава 2. Образцы, использованное оборудование и методы исследований

Задачи диссертационной работы требовали модельного объекта, на котором возможно контролируемо реализовать окисление титаномагнетита в слабом магнитном поле и корректно сопоставить изменения его магнитных свойств с результатами палеомагнитных процедур. Поэтому, при формировании коллекции образцов использовались следующие критерии: (1) молодые вулканические породы состава MORB, (2) титаномагнетит как доминирующий носитель намагниченности с долей ульвёшпинелевого компонента порядка 50–60%, (3) отсутствие признаков природного однофазного окисления, (4) отбор материала вне зоны закалки (стекловатой корки) для минимизации эффектов сверхбыстрого охлаждения, (5) химическая стабильность при нагреве в инертной атмосфере аргона, обеспечивающая возможность контроля степени окисления Z титаномагнетита.

В качестве объекта экспериментального моделирования выбран базальт П72-4, удовлетворяющий пяти критериям отбора, сформулированным выше. Из нескольких его фрагментов изготовлена коллекция ~300 дублей. Каждый дубль представлял собой кубик с ребром 1 см, что обеспечивало единообразие геометрии, удобство серийных измерений и сопоставимость результатов между параллельными экспериментальными сериями. Характеристика магнитных и петрофизических свойств дублей приведена далее.

Базальт П72-4 уже использовался в работах [А2–А4], где была показана его пригодность для лабораторного моделирования однофазного окисления титаномагнетита, изучены изменения его магнитных характеристик при нагревах и в палеомагнитных экспериментах, а также охарактеризованы применявшиеся оборудование и методы. Поэтому результаты, изложенные в настоящей главе, основаны на этих публикациях.

2.1 Оборудование

Программа экспериментальных исследований предусматривала комплексное изучение магнитных свойств образцов горных пород: измерение остаточной намагниченности, магнитной восприимчивости, петель гистерезиса и других параметров как при комнатной температуре, так и в ходе циклических нагревов и охлаждений, проводимых в заданных магнитных полях и контролируемой ат-

мосфере. Основное оборудование, задействованное в диссертационной работе, кратко описано ниже.

Распиловка образцов горных пород и подготовка кубических образцов выполнялись на двух отрезных станках (с большой и малой пилой), оснащенных алмазными дисками. В процессе резания обеспечивалась принудительная подача воды в зону контакта для интенсивного охлаждения образца. Водяное охлаждение предотвращает локальный перегрев, который может вызвать необратимые фазовые изменения ферромагнетика. Для доведения образцов до требуемых геометрических размеров и обеспечения плоскопараллельности граней использовался шлифовальный станок.

Ротационный магнитометр JR-6A (AGICO) применялся для измерений остаточной намагниченности образцов на всех этапах экспериментов: в исходном состоянии, после каждого шага ступенчатого размагничивания (AFD/TD), а также после каждого цикла в процедурах Телье–Кое и контрольных нагревов. Использовалась модификация JR-6A с автоматическим манипулятором позиционирования, что позволяет измерять все компоненты вектора остаточной намагниченности с одной постановки образца. В ряде экспериментов применялся JR-6/JR-6A без манипулятора.

Каппаметр MFK1-A (AGICO) использовался для измерений начальной магнитной восприимчивости при комнатной температуре (до и после термообработок), а также для терромагнитных экспериментов $\kappa(T)$ с регистрацией ветвей нагрева и охлаждения. Измерения выполнялись в *переменном* магнитном поле на частоте 976 Гц и амплитуде поля порядка $\hat{H} \approx 200 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$ (пиковое значение, что соответствует $B \approx 0,25 \text{ мТл}$). Диапазон доступных амплитуд составляет $2 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1} - 700 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$. Измерения $\kappa(T)$ проводились преимущественно в атмосфере аргона, чтобы минимизировать химические изменения при нагреве и корректно определять температуры Кюри исходного состояния образца и после отжигов.

Каппаметр ИМВО-М применялся прежде всего для быстрых серийных измерений магнитной восприимчивости: при контроле однородности коллекции дублей, их предварительном отборе в эксперимент, а также для оперативной оценки изменений κ после различных воздействий. Каппаметр ИМВО-М представляет собой лабораторный измеритель магнитной восприимчивости образцов горных пород. Принцип его работы основан на индукционном методе: преобразователь прибора содержит две одинаковые катушки индуктивности,

при этом исследуемый образец помещается во внутреннюю полость одной из них, что вызывает измеряемое изменение электромагнитного отклика системы. Для ИМВО-М указывается диапазон измерений порядка 10^{-5} –1.0 ед. СИ.

Автоматизированный высокочувствительный вибрационный магнитометр VMA-1 [114] использовался для регистрации кинетики роста химической намагниченности при изотермических выдержках непосредственно во время отжига, а также для измерения температурных зависимостей намагниченности $M(T)$ в постоянном магнитном поле. Применение этого прибора позволяло контролировать изменение магнитного состояния образцов в ходе термического воздействия и получать независимую информацию о характере химических преобразований титаномагнетита.

Для измерения параметров петли магнитного гистерезиса и кривых намагничивания в полях до ~ 1.5 Тл использовался вибрационный магнитометр, разработанный коллективом лаборатории геомагнетизма кафедры физики Земли физического факультета МГУ. Установка рассчитана на образцы объёмом порядка 1 см^3 ; максимальное магнитное поле между полюсами электромагнита составляет около 1.5 Тл. Диапазон измеряемых магнитных моментов охватывает значения от порядка 10^{-2} ед до нескольких сотен ед, что обеспечивается применением многокаскадного усиления и, при необходимости, аттенюаторов. На этой установке ток в обмотках электромагнита задавался программно, а оцифровка аналоговых сигналов измерительного тракта, их обработка, визуализация зависимостей магнитного момента от поля, построение петель гистерезиса и запись результатов в файл выполнялись в цифровой среде, разработанной автором диссертации. Автором диссертационной работы были разработаны как электроника оцифровки аналоговых сигналов, так и программное обеспечение для автоматизации измерений и обработки экспериментальных данных вибрационного магнитометра.

Ступенчатое размагничивание переменным магнитным полем проводилось на установке AFD LDA-3A (AGICO) в диапазоне амплитуд от 0 до 100 мТл при частоте 50 Гц. Процедура применялась как для выделения характеристической остаточной намагниченности с оценкой устойчивости направления и выбором линейных участков на диаграммах Зийдервельда, так и для предварительного размагничивания естественной остаточной намагниченности (NRM) перед другими экспериментами.

Немагнитная печь MMTD24 (Magnetic Measurements) использовалась для изотермических отжигов при повышенных температурах в заданном слабом магнитном поле $B_{\text{ан}}$. Для воспроизводимого позиционирования кубических образцов в печи автором диссертации был спроектирован специальный алюминиевый держатель. Держатель обеспечивает строгую фиксацию ориентации образца относительно оси печи и, как следствие, относительно направления лабораторного поля $B_{\text{ан}}$. В ходе экспериментов погрешность поддержания температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$, погрешность задания поля $B_{\text{ан}}$ не превышала ± 2 мкТл. При этом режим «нулевого поля» характеризовался остаточной магнитной индукцией менее 10 нТл.

Для ступенчатого термического размагничивания и экспериментов по методу Телье–Кое применялась двухкамерная печь, разработанная научной группой лаборатории геомагнетизма кафедры физики Земли МГУ имени М. В. Ломоносова. Печь размещена в трёхслойном пермалловом экране, обеспечивающем остаточное поле менее 100 нТл. Нагрев осуществляется бифилярной однослойной нихромовой (Ni–Cr) намоткой, что позволяет снизить паразитное магнитное поле нагревателя. Принцип работы: образец нагревается в «горячей» зоне до заданной температуры, выдерживается около 10 минут для термостабилизации, а затем быстро переносится в «холодную» камеру для охлаждения либо в нулевом поле, либо в заданном поле, создаваемом соленоидом.

Контроль температуры в печи осуществлялся двумя термопарами: одна расположена внутри кварцевой колбы непосредственно рядом с образцами, вторая — снаружи нагревательной зоны. Конструкция колбы позволяет создавать инертную среду (азот или аргон), что предотвращает окисление образцов при высоких температурах. Установка обеспечивает одновременный нагрев до четырёх кубических образцов с ребром 1 см. Характерное время полного цикла нагрева и охлаждения составляет около 30 минут.

Для длительных изотермических выдержек применялась еще одна цилиндрическая печь с магнитным экраном, разработанная в лаборатории геомагнетизма кафедры физики Земли МГУ имени М. В. Ломоносова. Эта печь обеспечивает нагрев образцов от комнатной температуры до 600°C с точностью поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$, что достигается за счёт ограничения мощности нагрева и повышенной тепловой инерционности системы. Магнитный экран снижает остаточное поле в рабочем объёме до уровня менее 100 нТл. Принципиальной особенностью установки является возможность создавать слабое

магнитное поле заданной величины как вдоль, так и поперёк оси печи, что позволяет изучать анизотропию термоостаточной намагниченности и другие эффекты, зависящие от ориентации поля. Конструкция рассчитана на размещение до четырёх кубических образцов с ребром 1 см.

Морфологию, микроструктуру и локальную химию магнитных зёрен изучали методом СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) в режимах SE (вторичные электроны) и BSE (обратно рассеянные электроны) с микроанализом EDS (энергодисперсионный) или WDS (волнодисперсионный). Применялся электронный микроскоп Tescan Vega TS5130MM с системой EDS INCA Energy 450 (детектор Si(Li) PentaFET x3), а также Tescan Vega II XMU с системами EDS INCA Energy 450 (Si(Li) x-sight) и WDS INCA Wave 700. Управление спектрометрами и обработка данных выполнялись в INCA Suite v4.15; типовые режимы включали ускоряющее напряжение 20 кВ и ток пучка 250–500 пА с калибровкой по эталонным стандартам. Микроскопические исследования выполнены к.ф.-м.н. А.Н. Некрасовым в Институте экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН (ИЭМ РАН). Комплекс СЭМ/микроанализа использовался как для подтверждения однофазного характера преобразований (без появления вторичных железисто-окисных фаз), так и для фиксации микроструктурных признаков окисления (трещиноватость, неоднородности, текстуры распада) при их наличии.

Порошковая рентгенодифракция применялась для фазовой диагностики и оценки кристаллохимических параметров магнитного носителя (включая контроль параметра решётки a_0 и признаков распада/окси-экссолуции). Измерения выполнялись на порошковом дифрактометре класса Rigaku RINT Ultima+, как правило по магнитной фракции, выделенной из базальта, что повышало чувствительность XRD к изменениям в шпинельной фазе титаномагнетита/титаномаггемита.

Визуализация доменной структуры отдельных зёрен выполнялись методами атомно-силовой (АСМ) и магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Измерения выполнялись на сканирующем зондовом микроскопе Solver NT-MDT (Россия), работающем в двухпроходном режиме: на первом проходе регистрировалась топография поверхности в полуконтактном режиме АСМ, на втором — фазовый сдвиг колебаний кантилевера, обусловленный магнитным взаимодействием. Во втором проходе зонд двигался над поверхностью на заданной

высоте для исключения воздействия близкодействующих сил на кантилевер. Применялись стандартные кремниевые кантилеверы с магнитным покрытием

2.2 Методы исследований и подготовка образцов

Подготовка образца заключалась в следующем. Исходный фрагмент базальта П72-4 распиливался алмазной пилой на пластины толщиной 10–11 мм. Затем поверхности пластин выравнивались и полировались на шлифовальном станке, чтобы обеспечить плоско-параллельность граней. После этого пластины разрезались на узкие полосы, из которых изготавливались кубические образцы ребром 10 мм. Такая последовательность механической обработки позволяла получить серию образцов-дублей одинаковой формы и близких размеров, пригодных для сопоставимых петромагнитных и палеомагнитных экспериментов.

Особое внимание уделялось минимизации влияния полидисперсности свойств образцов базальта. В анализ включались только образцы, отобранные из центральной части куска: материал из краевых участков и зоны закалки исключался. Дополнительным критерием отбора служило совпадение температур Кюри различных частей образца в пределах погрешности измерений, что рассматривалось как признак однородности магнитной фазы.

На следующем этапе проводилась сортировка образцов по их естественным магнитным характеристикам, прежде всего по значениям NRM и начальной магнитной восприимчивости κ_0 . Для сравнительного анализа результатов процедур Телье использовались образцы с наименьшим разбросом этих параметров. Такой подход позволял сформировать максимально однородные серии дублей и тем самым повысить воспроизводимость экспериментов.

Измерения NRM и начальной восприимчивости. Вектор NRM измерялся ротационным магнитометром (см. § 2.1). Начальная восприимчивость κ_0 определялась при комнатной температуре до и после термообработок. Фактор Кёнигсбергера рассчитывался стандартно как отношение остаточной намагниченности к индуцированной намагниченности в поле H [3]:

$$Q_n = \frac{NRM}{\kappa_0 H}, \quad (2.1)$$

где NRM — естественная остаточная намагниченность, выраженная в объёмных или удельных единицах, κ_0 — начальная магнитная восприимчивость в той же системе нормировки, то есть объёмная или удельная соответственно, а H — напряжённость геомагнитного поля (в расчётах принималось $H = 40$ А/м).

Температура Кюри T_c определялась по зависимостям $\kappa(T)$ и/или $M(T)$ по стандартным критериям интерпретации термомагнитных кривых (в частности, по экстремуму производной $d\kappa/dT$) [3; 115]. Для минимизации лабораторного окисления часть измерений выполнялись в инертной атмосфере (Ar).

Петромагнитная характеристика образцов включала измерение петель магнитного гистерезиса и при необходимости кривых начального намагничивания. По этим данным определялись основные гистерезисные параметры: намагниченность насыщения M_s , остаточная намагниченность насыщения M_{rs} , коэрцитивная сила B_c и остаточная коэрцитивная сила B_{cr} .

Для корректного выделения ферромагнитного вклада учитывался (и при необходимости вычитался) вклад парамагнитной матрицы. Коррекция выполнялась по высокополевому линейному участку зависимости $M(B)$, где ферромагнитная компонента близка к насыщению, а остаточный рост намагниченности обусловлен преимущественно парамагнитными минералами. Линейный тренд, аппроксимированный в интервале сильных полей, экстраполировался на весь диапазон и вычитался из измеренной кривой гистерезиса, после чего вычислялись значения M_s , M_{rs} и B_c .

Остаточная коэрцитивная сила B_{cr} определялась по кривой перемагничивания полем противоположного знака (backfield curve). Методика состоит в следующем: образец предварительно насыщается в сильном поле, затем в противоположном направлении прикладываются возрастающие по модулю поля, и после каждого шага измеряется остаточная намагниченность. Значение B_{cr} соответствует такому обратному полю, при котором остаточная намагниченность обращается в нуль.

На основе скорректированных параметров рассчитывались отношения M_{rs}/M_s и B_{cr}/B_c . Эти безразмерные величины широко используются для оценки доменного состояния и магнитной структуры ферромагнитных зёрен [3; 61].

Для выделения компонент характеристической остаточной намагниченности (ХОН) применялись ступенчатое размагничивание переменным магнитным полем и нагревы в инертной немагнитной среде. Направление ХОН определялось для каждого образца методом главных компонент (МГК, principal component analysis — PCA) по алгоритму, предложенному Киршвинком [116].

По найденному единичному вектору направления $\hat{\mathbf{m}} = (m_x, m_y, m_z)$ рассчитываются склонение (DECL) и наклонение (INCL):

$$\text{DECL} = \arctg\left(\frac{m_y}{m_x}\right), \quad \text{INCL} = \arctg\left(\frac{m_z}{\sqrt{m_x^2 + m_y^2}}\right). \quad (2.2)$$

Для диагностики ферромагнитных минералов использовался тест Лаури [117]. Процедура заключается в последовательном создании трёх ортогональных компонент IRM в полях разной величины (сильном, среднем и слабом) с последующим ступенчатым терморазмагничиванием образца. Такой подход позволяет разделять магнитные минералы по их коэрцитивным спектрам и температурам разблокирования.

Определения абсолютной палеонапряжённости выполнялись по методу Телье [100] в модификации Кое [118]. Анализ диаграмм Араи–Нагаты и расчёт статистических параметров выполнялись в соответствии с принятыми стандартными определениями [119].

Для выбранного интервала ступеней процедуры Телье–Кое $i = \text{start}, \dots, \text{end}$ вводились $y_i = |\text{NRM}(T_i)|$ (остаток NRM после шага Z) и $x_i = |\text{TRM}(T_i)|$ (образованная pTRM после i-го шага). Наклон b определялся методом стандартизованной главной оси (SMA), который является предпочтительным при решении задач палеонапряжённости [119–121]:

$$b = \text{sign}\left(\sum_{i=\text{start}}^{\text{end}} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\right) \left(\frac{\sum_{i=\text{start}}^{\text{end}} (y_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=\text{start}}^{\text{end}} (x_i - \bar{x})^2}\right)^{1/2}, \quad (2.3)$$

где $\bar{x}$ и $\bar{y}$ — средние по выбранному сегменту, $n = \text{end} - \text{start} + 1$. Стандартная ошибка наклона рассчитывалась как:

$$\sigma_b = \left(\frac{2 \sum (y_i - \bar{y})^2 - 2b \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n - 2) \sum (x_i - \bar{x})^2}\right)^{1/2}. \quad (2.4)$$

Искомая палеонапряжённость:

$$B_{\text{calc}} = |b| B_{\text{lab}}, \quad (2.5)$$

где B_{lab} — лабораторное поле.

Для количественной оценки качества определения палеонапряжённости по методу Телье–Кое использовались стандартные статистические параметры,

характеризующие линейный сегмент диаграммы Арай–Нагаты [119; 121]. К ним относятся параметр f (*NRM fraction*) — доля естественной остаточной намагниченности, задействованная в выбранном интервале температур; параметр g (*gap factor*) — фактор равномерности распределения экспериментальных точек вдоль сегмента, определяемый выражением

$$g = 1 - \frac{\sum_{i=\text{start}}^{\text{end}-1} (y_{i+1}^0 - y_i^0)^2}{\Delta y_0^2},$$

где y_i^0 — ординаты экспериментальных точек, спроецированных на аппроксимирующую прямую, а Δy_0 — длина выбранного линейного сегмента оси *NRM*; параметр $\beta = \sigma_b/|b|$ — относительная погрешность определения наклона сегмента, где b — наклон прямой, пропорциональный палеонапряжённости, а σ_b — его среднеквадратичная ошибка.

На основе этих величин рассчитывается интегральный фактор качества

$$q = \frac{|b| f g}{\sigma_b}, \quad (2.6)$$

который служит обобщённым показателем качества оценки: чем выше q , тем более достоверным считается результат определения палеонапряжённости.

Стабильность образцов в ходе эксперимента Телье–Кое контролировалась с помощью процедуры чек-точек (check-points) [122]. Для каждой такой проверки вычислялась разность между повторно созданной парциальной термоостаточной намагниченностью и исходным значением *pTRM* на соответствующем шаге процедуры Телье:

$$\delta pTRM_{i,j} = pTRM_{\text{check } i,j} - pTRM_i, \quad (2.7)$$

Для нормировки отклонений использовался параметр DRAT (difference ratio) [119; 122]:

$$\text{DRAT} = \frac{\max |\delta pTRM_{i,j}|}{L} \cdot 100\%, \quad L = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta y')^2}, \quad (2.8)$$

где L — длина анализируемого сегмента диаграммы Арай–Нагаты в единицах магнитного момента или намагниченности. Дополнительно применялась усреднённая мера отклонений по всем *pTRM*-проверкам — Mean DRAT, соответствующая параметру SPD (sum of percent deviations), предложенная в работе [119].

Отбор приемлемых результатов проводился по общепринятым критериям качества [119; 123; 124]: фактор качества $q \gtrsim 5$, средняя величина Mean DRAT $\lesssim 3.5\text{--}5\%$, доля использованной естественной остаточной намагниченности $f \gtrsim 0.35$ и относительная погрешность наклона на диаграмме Араи–Нагаты $\beta \lesssim 0.1$. Дополнительными критериями в современных работах служат отклонения в рTRM-проверках: максимальное относительное отклонение $\delta(\text{СК}) \lesssim 5\text{--}7\%$ и кумулятивная ошибка $\delta(\text{pal}) \lesssim 5\text{--}10\%$ [124]. Для контроля влияния многодоменных зёрен также используются проверки рTRM-хвостов с пороговыми значениями $\delta(\text{TR}) \lesssim 10\%$ и $\delta(t^*) \lesssim 3\text{--}9\%$ в зависимости от класса определения [124]. Кроме того, согласно современным рекомендациям, минимальное число точек на выбранном линейном сегменте должно составлять не менее четырёх [119].

2.3 Образцы: базальт П72-4 в исходном состоянии

Базальт П72-4 был отобран со дна рифтовой зоны Красного моря (координаты: $17^\circ 56' 0''$ с.ш., $40^\circ 06' 0''$ в.д.) в ходе 30-го рейса НИС «Академик Курчатов» (1980 г.). Образец был любезно предоставлен для исследований участником экспедиции, ведущим научным сотрудником ИО РАН А.А. Шрейдером [125]. Особенностью рейса стало первое применение для геологических работ глубоководного обитаемого аппарата «Пайсис-ХІ» с рабочими погружениями до ~ 2 км [126]. Отбор проб осуществлялся механическим манипулятором аппарата непосредственно на дне.

Геологическая позиция и морфология образца характеризуются следующим. Образец происходит из аксиальной зоны рифта, характеризующейся активным тектоническим режимом с открытыми трещинами, сбросами и недавним вулканизмом [109]. Согласно тектонической схеме [127], образец был отобран из базальтового ложа голоценового возраста. Морфологически образец представляет собой фрагмент подушкообразной лавы (pillow lava) со стекловатой коркой. По данным таблицы 1 работы [108], образец имеет пористость 1.62 %.

Петрография и минералогия образца также подробно изучены. Согласно классификации, приведённой в работе [108], образец П72-4 относится к умеренно порфировым базальтам (MPB) с общим содержанием фенокристаллов и микрофенокристаллов 4.3 об. %. Модальный состав включает плагиоклаз (фенокристаллы 2.4 %, микрофенокристаллы 1.1 %), оливин (фенокристал-

лы отсутствуют, микрофенокристаллы 0.4 %), клинопироксен (фенокристаллы отсутствуют, микрофенокристаллы 0.4 %). Текстура основной массы — стекловатая. Образец относится к подгруппе умеренно порфировых базальтов с преобладанием плагиоклаза над клинопироксеном и оливином.

Геохимия целых пород представлена следующими основными компонентами (по данным таблицы 3 [108]): $\text{SiO}_2 = 51.45 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.90 \%$, $\text{FeO}^* = 11.34 \%$ (суммарное железо в пересчете на FeO), $\text{CaO} = 11.70 \%$, $\text{MgO} = 7.60 \%$, $\text{TiO}_2 = 1.05 \%$, $\text{Na}_2\text{O} = 2.09 \%$, $\text{K}_2\text{O} = 0.14 \%$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.08 \%$. В этой же работе определены важнейшие петрохимические параметры: отношение $\text{FeO}^*/\text{MgO} = 1.48$, магнезиальное число (Mg-number) — 54.6, расчетное содержание форстерита в оливине $\text{Fo} = 80.1 \%$, анортита в плагиоклазе $\text{An} = 80.0 \%$. Геохимический состав показывает пониженное содержание литофильных элементов (Li, Be, Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, Hf) и минимальное количество летучих компонентов с преобладанием воды [108]. Такое истощение по литофильным элементам базальта П72-4 характерно для MORB-расплавов, генерируемых из истощённого мантийного источника в условиях спрединга [126].

Основной ферритмагнитный минерал базальта П72-4 — титаномagnetит. По данным СЭМ, преобладают скелетные и неправильной формы зёрна титаномagnetита (рис. 2.1), характерные для лав с закалочным охлаждением. В изученных шлифах не наблюдаются признаки высокотемпературного распада или развитой трещиноватости, что указывает на хорошую сохранность первичного титаномagnetита [73]. Размеры зёрен титаномagnetита составляют единицы микрометров: в части шлифов преобладают значения 5–10 мкм, при этом встречаются более мелкие зёрна порядка ~ 1 мкм и более крупные — ~ 20 мкм.

По данным микрозондового анализа, титаномagnetит имеет состав со средним содержанием ульвёшпинели 49,9–55,1 мол.% (Fe_2TiO_4); содержание примесей Mg и Al невелико (в среднем 1,17 и 2,38 ат.% соответственно). По результатам рентгеноструктурного анализа постоянная решётки титаномagnetита составляет $a = 8,4545 \text{ \AA}$ [A3]. Это значение согласуется с параметром решётки $a = 8,4560 \text{ \AA}$, приведённым в работе Грибова С.К. [128] для другого фрагмента базальта П72-4.

Были сформированы две серии дублей образца П72-4, полученные из разных кусков базальта. Первая серия использовалась в экспериментах по *низкотемпературному* отжигу (гл. 4–5); в неё вошло около 200 образцов. Об-

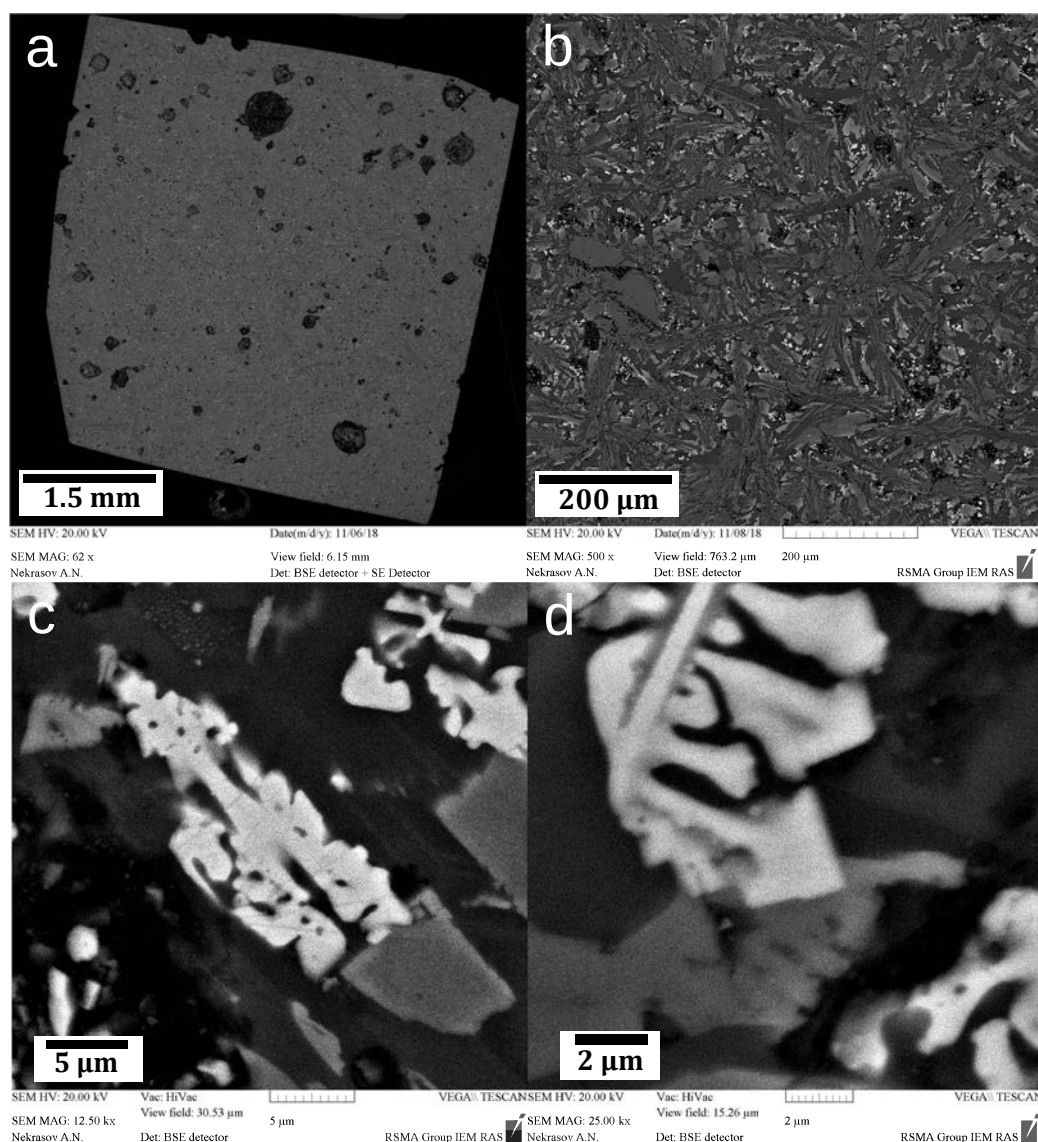


Рисунок 2.1. Микроструктура титаномagnetита в базальте П72-4 (СЭМ изображение в обратно рассеянных электронах). Зёрна имеют скелетную или неправильную форму с размерами от 1 до 20 мкм. Такая морфология характерна для быстрого охлаждения магмы в океанических базальтах. Опубликовано в работе [A1]

разцы этой серии выдерживались в магнитном поле при температурах, не превышающих T_c значительной части зёрен. Часть образцов была впоследствии отбракована, однако общий объём серии составлял порядка 200 образцов. Вторая серия была задействована в экспериментах по *высокотемпературному* отжигу (гл. 3); она включала около 100 образцов. В этой серии температуры обработки превышали T_c подавляющего большинства зёрен титаномagnetита. Таким образом, общее число подготовленных образцов составляло около 300.

Серия, использованная в «высокотемпературных» экспериментах (гл. 3), характеризуется значениями NRM от 33.1 до 50.6 А/м (среднее 39.6 А/м) и начальной восприимчивостью k в диапазоне $(1.77\text{--}2.38) \times 10^{-2}$ ед. СИ.

Серии дублей, предназначенные для низкотемпературного отжига (гл. 4–5), характеризуются значениями NRM 38.8–63.3 А/м (среднее 54.3 А/м) и удельной магнитной восприимчивостью $(0.53\text{--}0.97) \times 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$. Такое сочетание естественных магнитных характеристик указывает на высокую концентрацию магнитных зёрен.

Относительный вклад остаточной и индуцированной намагниченности оценивали по параметру Кенигсберга

$$Q_n = \frac{\text{NRM}}{\kappa H}, \quad H = 40 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}. \quad (2.9)$$

Для высокотемпературной серии получены значения $Q_n = 38\text{--}70$. В пределах выборки Q_n линейно возрастает с увеличением NRM (рис. 2.2), что при сходной минералогии и составе указывает на существенную роль доменного состояния в формировании этой зависимости. Поскольку высокие значения фактора Кёнигсбергера обычно характерны для ансамблей с заметным вкладом однодоменных или близких к однодоменным зёрен титаномагнетита, наблюдаемую зависимость можно связать с увеличением доли таких зёрен по мере роста NRM. Вероятнее всего, эта закономерность отражает различия в скорости охлаждения разных частей базальта.

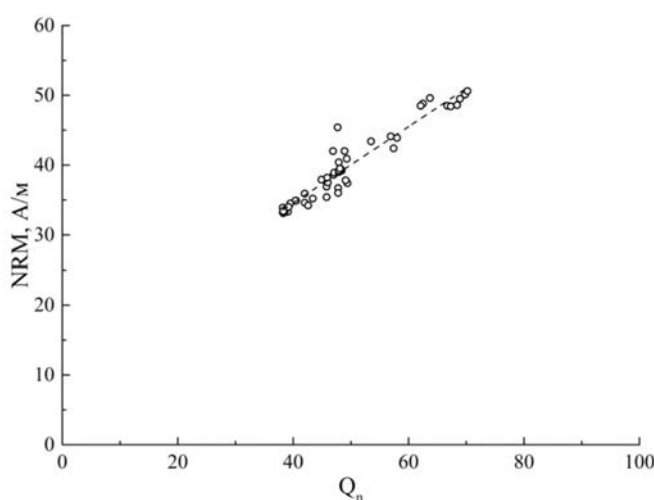


Рисунок 2.2. Соотношение между NRM и параметром Q_n для образцов-дублей базальта П72-4 (расчёт Q_n выполнен при $H = 40 \text{ А} \cdot \text{м}^{-1}$). Опубликовано в работе [А3].

Высокие значения Q_n , значительно превышающие единицу, свидетельствуют о доминировании стабильной остаточной намагниченности над индуцированной. Это типично для образцов, где основными носителями являются однодоменные (SD) и псевдооднодоменные (PSD) зёрна, эффективно записывающие и сохраняющие геомагнитное поле.

На рис. 2.3 приведена характерная кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости $\kappa(T)$ для базальта П72/4, измеренная в инертной атмосфере аргона. Ветви нагрева и охлаждения практически совпадают, что указывает на отсутствие заметных необратимых превращений титаномагнетита в цикле «нагрев–охлаждение» и подтверждает его химическую стабильность. Измерения температуры Кюри, выполненные на отдельных фрагментах базальта П72/4 по кривым намагниченности в поле 0.24 Тл и по магнитной восприимчивости, показывают её вариации в пределах $\sim 200\text{--}260^\circ\text{C}$. Начальная восприимчивость после предварительного отжига напряжений возрастает примерно в 1.5 раза. Это увеличение объясняется релаксацией внутренних напряжений в магнитных частицах.

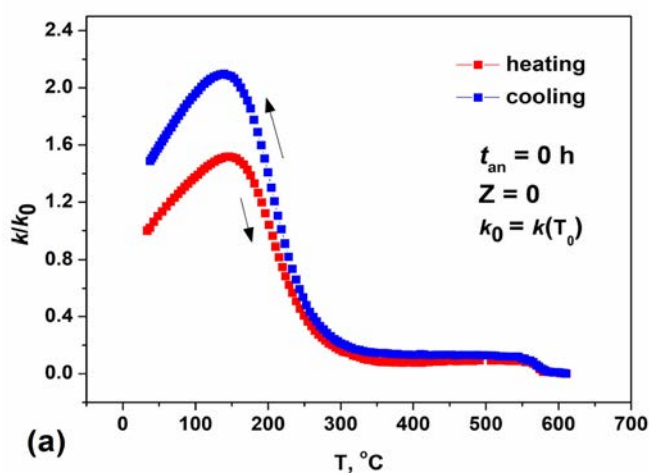


Рисунок 2.3. Характерная, температурная зависимость магнитной восприимчивости $\kappa(T)$ базальта Р72/4 (исходное состояние), измеренная в атмосфере аргона. Красным показана ветвь нагрева, синим — ветвь охлаждения. Опубликовано в работе [А1].

Циклические нагревы образца П72/4 в исходном (NRM) состоянии на воздухе сопровождаются выраженными необратимыми изменениями магнитной восприимчивости $\kappa(T)$. Уже при температурах выше 300°C ветви нагрева и последующего охлаждения начинают заметно расходиться, причём степень необратимости возрастает с увеличением максимальной температуры цикла. Такое поведение указывает на прогрессирующее окисление титаномагнетита.

Иная картина наблюдается при циклических нагревах в атмосфере аргона. Во всём исследованном интервале температур, вплоть до 600°C , кривые $\kappa(T)$, полученные при нагреве и последующем охлаждении, практически совпадают (рис. 2.4). Это свидетельствует об отсутствии заметных необратимых

минералогических изменений при нагреве в инертной среде и подтверждает высокую химическую стабильность титаномагнетита образца П72/4 в отсутствие кислорода.

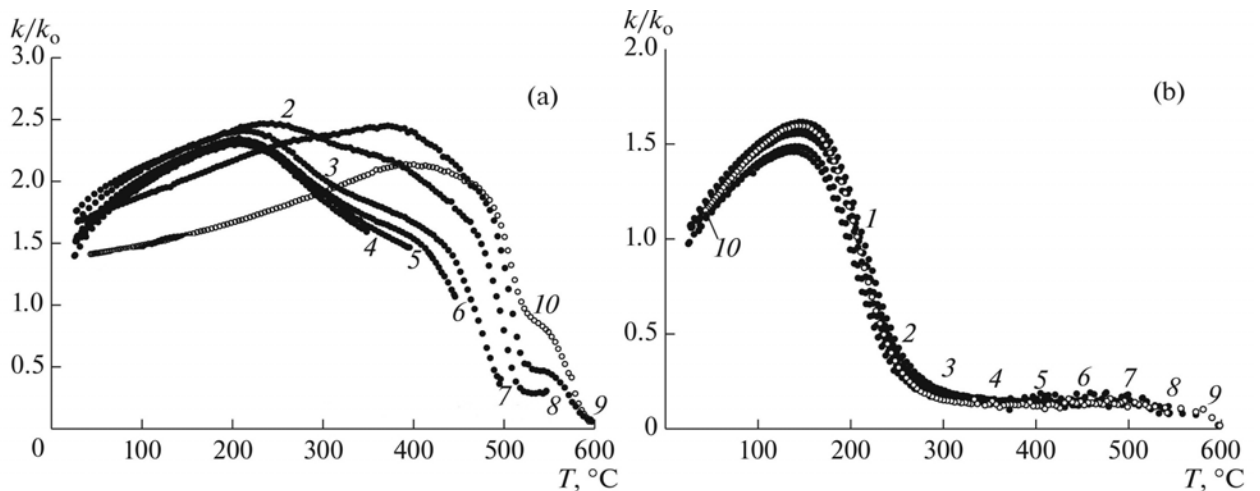


Рисунок 2.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\kappa(T)$ образца базальта П72/4 в исходном состоянии при циклическом нагреве: в (а) — нагрев на воздухе, в (б) — нагрев в аргоне. Номера кривых соответствуют: (1) — нагрев до 200°C; (2) — до 250°C; (3) — до 300°C; (4) — до 350°C; (5) — до 400°C; (6) — до 450°C; (7) — до 500°C; (8) — до 550°C; (9) — до 600°C; (10) — кривая охлаждения после нагрева до 600°C. Опубликовано в работе [A4].

Гистерезисные параметры в исходном состоянии соответствуют псевдо-однодоменному (PSD) доменному состоянию зёрен титаномагнетита [A2, A3]. Коэрцитивная сила составляет $B_c = 17.3$ мТл, остаточная коэрцитивная сила — $B_{cr} = 22.1$ мТл ($B_{cr}/B_c \approx 1.28$). Отношение остаточной намагниченности насыщения к намагниченности насыщения равно $M_{rs}/M_s \approx 0.37$, при этом $M_s \approx 2400$ А/м (измерения в поле 1.5 Тл). Положение точки с координатами B_{cr}/B_c и M_{rs}/M_s соответствует PSD-области диаграммы Дзя-Данлопа [56; 61].

Ступенчатое терморазмагничивание NRM, показанное на рис. 2.5, свидетельствует, что основная часть намагниченности (~ 55 – 60 %) разрушается в интервале температур, близких к T_c , тогда как полное размагничивание достигается при нагреве до ~ 400 °C. На диаграммах Зийдervельда выделяется единственная линейная компонента намагниченности в исследуемом температурном интервале (рис. 2.5). На этом рисунке показан образец, репрезентативный для данной выборки. Для группы из 8 образцов среднее направление этой компоненты, рассчитанное по статистике Фишера, составляет $\text{Dec} = 113.6^\circ$, $\text{Inc} = -26.7^\circ$ при параметре кучности $k \approx 716$ и $\alpha_{95} \approx 2.1^\circ$.

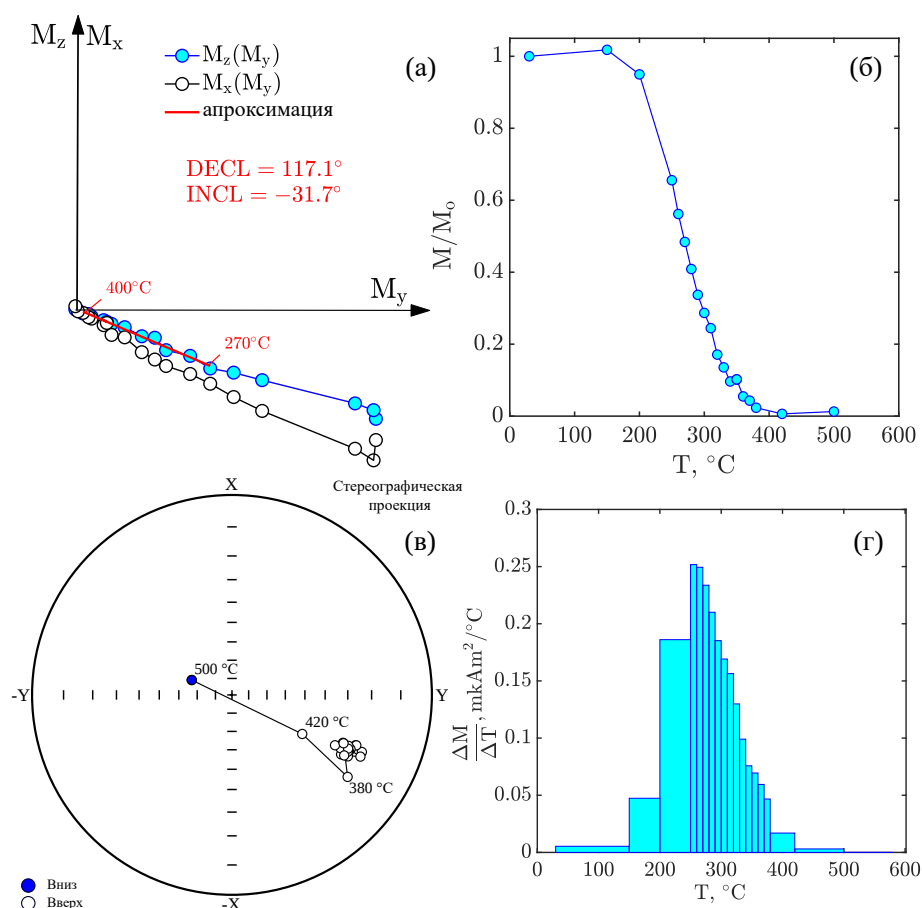


Рисунок 2.5. Терморазмагничивание (TD) NRM образца П72-4(176): (а) диаграмма Зийдervельда; (б) зависимость NRM от температуры; (в) стереограмма; (г) спектр деблокирующих температур. Опубликовано в работе [A2].

Неполное (порядка 50 %) разрушение NRM вблизи средней T_c связано с неоднородностью ансамбля частиц титаномагнетита по составу и размерам в образце базальта. Разброс в содержании ульвёшпинели в зёрнах титаномагнетита приводит к распределению T_c и, соответственно, уширению спектра деблокирующих температур: более магнетитовые (с меньшей долей Ti) зёрна сохраняют остаточную намагниченность до более высоких температур. В этих условиях $T_c \approx 260^\circ\text{C}$ целесообразно трактовать как *медианное* значение для ансамбля, а не как единственную характеристическую температуру. Дополнительно широкий диапазон размеров (от единиц до 20 мкм) и преимущественно PSD-состояние расширяют спектр температур разблокирования. В результате кривая терморазмагничивания убывает плавно: около половины NRM теряется вблизи 260°C , а оставшаяся часть размагничивается при нагреве до $\sim 400^\circ\text{C}$, отражая вклад высокотемпературного «хвоста» с большим содержанием магнетита в частицах.

Результаты размагничивания переменным магнитным полем (AFD) согласуются с данными терморазмагничивания (TD). Диаграмма Зийдервельда (рис. 2.6а) демонстрирует единственный линейный участок, что указывает на доминирование одной компоненты намагниченности, интерпретируемой как первичная TRM. По зависимости остаточной намагниченности NRM от амплитуды переменного поля (рис. 2.6б) определены характерные поля размагничивания: медианное $h_{0.5} = 15.5$ мТл и поле 90 %-ного размагничивания $h_{0.9} = 31.9$ мТл [A2]. Эти значения, а также форма коэрцитивного спектра (рис. 2.6г), соответствуют преобладанию зёрен с умеренной коэрцитивностью [56] и согласуются с ранее диагностированной псевдооднодоменной (PSD) природой основных носителей намагниченности. Высокая устойчивость NRM на начальных шагах AFD (практически отсутствие размагничивания в полях до ~ 10 мТл) указывает на малую долю многодоменных (MD) зёрен титаномангнетита в образце.

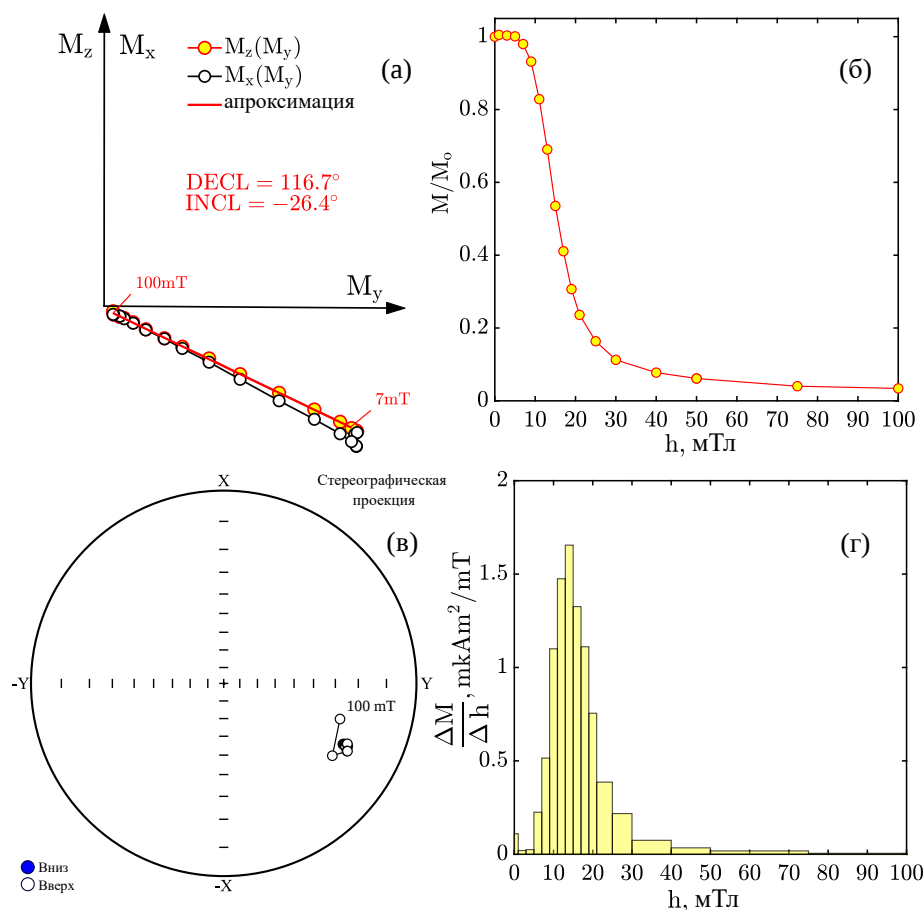


Рисунок 2.6. Размагничивание переменным магнитным полем (AFD) NRM образца базальта П72-4(176): (а) диаграмма Зийдервельда; (б) зависимость NRM от амплитуды поля; (в) стереограмма; (г) спектр коэрцитивных сил. Опубликовано в работе [A2].

Таким образом, NRM базальта П72-4 следует интерпретировать как намагниченность термоостаточной природы. Об этом свидетельствуют первичный состав зёрен титаномагнетита, однокомпонентное поведение при TD- и AF-размагничивании, а также отсутствие в крупных зёрнах характерных трещин, обычно рассматриваемых как признак их природного однофазного окисления. Решающим аргументом служит близость спектров деблокирующих температур NRM и лабораторной TRM: терморазмагничивание в ходе процедуры Телье-Кое искусственно созданной TRM показало практически тот же интервал и тот же общий характер разрушения намагниченности, что и для исходной NRM (рис. 5.5 и рис. 2.5б,г).

Можно заключить, что титаномагнетит базальта П72-4 является главным носителем NRM термоостаточной природы, характеризуется PSD доменным состоянием и не демонстрирует признаков существенных преобразований при нагреве в инертной среде аргона. Именно эта комбинация свойств обеспечивает однозначность экспериментов и позволяет интерпретировать последующие изменения NRM, T_c , a и гистерезисных параметров в ходе отжигов при повышенной температуре и нормальном парциальном давлении кислорода как следствие контролируемого лабораторного окисления, вызванного термическим воздействием, а не иных причин.

Глава 3. Свойства CRM титаномагнетита на разных стадиях окисления: признаки химического перемагничивания и определение палеонапряженности методом Телье–Кое

В данной главе рассматривается моделирование формирования искусственной химической остаточной намагниченности (CRM) на природном титаномагнетите базальта П72/4, свойства этой CRM и анализ возможности восстановления поля её формирования с применением процедуры Телье–Кое. Окисление титаномагнетита и формирование CRM осуществлялось посредством изотермических отжигов образцов при температуре T_{an} в немагнитной печи в лабораторном поле B_{lab} .

Режим отжига можно условно отнести к «высокотемпературному»: температура T_{an} превышает точку Кюри исходного титаномагнетита. Благодаря этому при нагреве исходная NRM термически разрушается, и регистрируемая после выдержки намагниченность обусловлена исключительно химическими преобразованиями в поле B_{lab} . Дополнительно, для гарантированного удаления NRM перед отжигом образцы подвергались размагничиванию переменным магнитным полем.

Основное внимание в главе сосредоточено на трёх взаимосвязанных аспектах: методике формирования химической остаточной намагниченности (CRM) на образцах, эволюции магнитных свойств титаномагнетита и степени его однофазного окисления (Z) с увеличением времени отжига, а также исследовании магнитных состояний, представленных изолированной CRM и её суперпозицией с парциальной термоостаточной намагниченностью (pTRM), в экспериментах по методу Телье–Кое. Такой подход позволяет, с одной стороны, проследить, как по мере роста степени окисления (Z) изменяются свойства окисленного титаномагнетита (титаномаггемита), а с другой — выявить возможное смещение величины магнитного поля, определяемой методом Телье–Кое по состояниям с CRM и CRM+pTRM.

Глава основана на материалах публикации [A3], посвящённой формированию искусственной CRM на природном титаномагнетите, исследованию её свойств на разных стадиях окисления и анализу состояний CRM и CRM+pTRM в экспериментах методом Телье–Кое. В тексте диссертации эти результаты объединены и представлены в систематизированном виде.

3.1 Методика формирования искусственной CRM и проведения экспериментов Телье-Кое

Перед формированием CRM образцы подвергались предварительному размагничиванию. С этой целью их сначала нагревали в атмосфере аргона до 400°C , то есть выше T_c исходного титаномagnetита, и затем охлаждали до комнатной температуры в нулевом магнитном поле. Далее производилось дополнительное размагничивание переменным магнитным полем с максимальной амплитудой 100 мТл и частотой 50 Гц. Такая последовательность термического и AFD-размагничивания обеспечивала максимально полное удаление NRM и исключала её вклад в последующие измерения.

Блок-схема методики формирования лабораторной CRM и проведения экспериментов Телье-Кое показана на рис. 3.1. Искусственная CRM создавалась путём изотермического отжига образцов-дублей при температуре $T_{\text{ан}} = 355^{\circ}\text{C}$ в поле $B_{\text{ан}} = 100$ мкТл. Отжиги проводились на воздухе, то есть при нормальном парциальном давлении кислорода $p\text{O}_2$, в течение 4.5, 16.5, 40.5, 110 и 350 часов. Выбор именно этой температуры был принципиален. С одной стороны, она превышает T_c исходной титаномagnetитовой фазы, так что формирование новой намагниченности происходило уже после разрушения исходной NRM. С другой стороны, этот режим обеспечивает развитие однофазного окисления в широком интервале состояний: от начальных стадий до состояния высокоокисленного титаномagnetемита, для которого параметр Z приближается к единице, тогда как дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к появлению признаков его распада.

Для каждого времени выдержки t использовались пары образцов-дублей. На одной подсерии после изотермической выдержки в поле $B_{\text{ан}}$ и последующего охлаждения до комнатной температуры в нулевом поле измерялась только химическая остаточная намагниченность CRM_t . На второй подсерии комбинированное состояние $\text{CRM}_t + \text{pTRM}$ получали после формирования CRM_t путём охлаждения образца от $T_{\text{ан}}$ до комнатной температуры в поле B_{lab} . Иными словами, после изотермической выдержки при $T_{\text{ан}}$ поле не выключалось, а дальнейшее охлаждение до комнатной температуры происходило в поле B_{lab} , так что на образце создавалось состояние $\text{CRM}_t + \text{pTRM}$.

Состояния CRM_t и $\text{CRM}_t + \text{pTRM}$ исследовались по методу Телье в модификации Кое. Эксперимент представлял собой последовательность парных нагревов образца до ступенчато возрастающих температур, при которой каж-

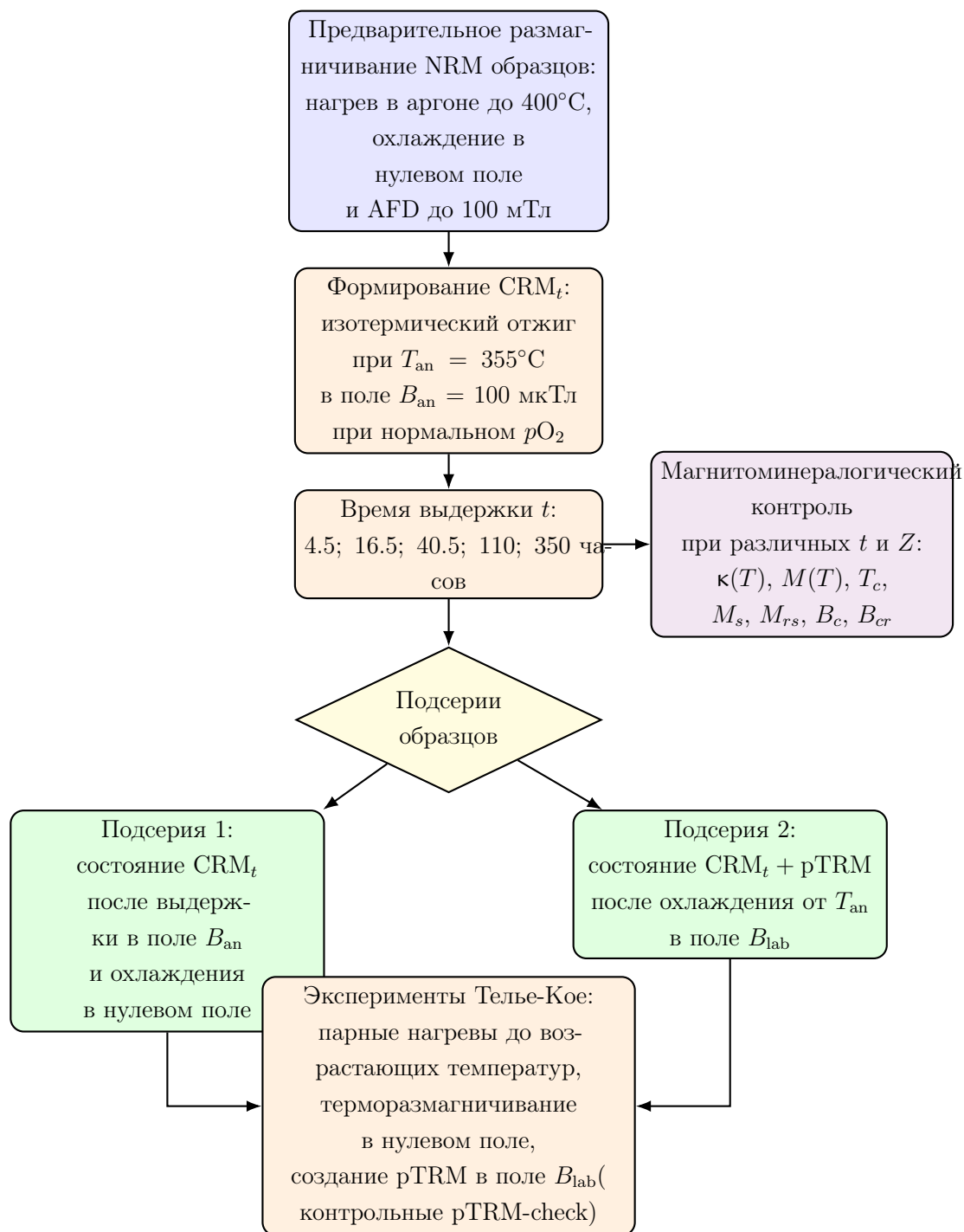


Рисунок 3.1. Блок-схема экспериментальной методики формирования искусственной CRM и проведения экспериментов Телье-Кое. Здесь $B_{\text{ан}}$ — поле, в котором осуществлялся изотермический отжиг и формировалась CRM, а B_{lab} — лабораторное поле, использовавшееся при проведении процедуры Телье-Кое и создании pTRM. Обозначения CRM_t и CRM_t + pTRM относятся к состояниям образца после отжига продолжительностью t ; индекс t указывает время изотермической выдержки. Состояние CRM_t соответствует химической остаточной намагниченности, сформированной при выдержке в поле $B_{\text{ан}}$, после чего образец охлаждался до комнатной температуры в нулевом поле. Состояние CRM_t + pTRM получали после формирования CRM_t путём охлаждения образца от $T_{\text{ан}}$ до комнатной температуры в поле B_{lab} . Методика апробирована в работе [A3]

дая температурная ступень включала два взаимосвязанных шага. На первом шаге каждого цикла образец нагревался и охлаждался в нулевом поле, что обеспечивало ступенчатое терморазмагничивание остаточной намагниченности. На втором шаге образец вновь нагревался до той же температуры в нулевом поле, а затем охлаждался в лабораторном поле B_{lab} , в результате чего формировалась соответствующая рTRM.

Для контроля химических изменений титаномагнетита выполнялась процедура рTRM-«check», то есть возвратные нагревы на более низкие температурные ступени с повторным созданием ранее приобретённой рTRM. В полном варианте один эксперимент включал 16–18 парных нагревов до максимальной температуры 580°C и 8–9 рTRM-check. Результаты представлялись в виде диаграммы Араи–Нагаты, а величина B_{calc} и параметры качества рассчитывались по формулам и критериям, приведённым в главе 2.

Параллельно с экспериментами Телье–Кое на образцах-дублях в исходном состоянии и после каждого времени отжига выполнялся магнитоминералогический контроль. Для этого измерялись термомагнитные зависимости $\kappa(T)$ и $M(T)$, рассчитывались температуры Кюри, а также определялись параметры петли магнитного гистерезиса (M_s , M_{rs} , B_c) и параметр B_{cr} . Дополнительно, на вибрационном магнитометре регистрировалась кинетика роста химической остаточной намагниченности при изотермической выдержке. Такое сочетание измерений позволяло интерпретировать поведение диаграмм Араи–Нагаты не изолированно, а в прямой связи с фазовым состоянием титаномагнетита и степенью его окисления на каждой стадии эксперимента.

3.2 Влияние степени окисления на фазовые, структурные и магнитные свойства титаномагнетита

В этом параграфе рассматривается эволюция магнитных и фазовых свойств титаномагнетита базальта П72-4 при изотермическом отжиге в магнитном поле, выполненном по методике, описанной выше. Поскольку температура отжига $T_{\text{ан}} = 355^\circ\text{C}$ существенно превышает температуру Кюри исходного титаномагнетита ($T_c = 203\text{--}208^\circ\text{C}$), остаточная намагниченность, формирующаяся в ходе выдержки, связана уже с химической перестройкой зёрен и интерпретируется как искусственная CRM. Основное внимание далее уделено тому, как по мере однофазного окисления изменяются магнитные характеристики и фазовое состояние титаномагнетита.

Рост CRM с увеличением времени выдержки отражает как увеличение доли окисленных зёрен титаномагнетита, так и эволюцию его магнитных параметров (рис. 3.2; табл. 3.1). На ранних стадиях окисления CRM возрастает наиболее интенсивно: от 17.9 А/м после 4.5 ч до 24.7 и 28.4 А/м после 16.5 и 40.5 ч соответственно. Этот рост сопровождается увеличением степени окисления до $Z \approx 0.81$, повышением M_s от 3210 до 3420 А/м и ростом T_c до 447–452°С. После 110 ч, при $Z \approx 0.93$, величина CRM несколько снижается до 26.0 А/м, несмотря на дальнейший рост M_s и T_c . По-видимому, это отражает смену доминирующего процесса: если на более ранних стадиях рост CRM определялся развитием однофазного окисления, то при высоких степенях окисления существенную роль начинают играть структурные преобразования высокоокисленного титаномагнетита, предшествующие его распаду.

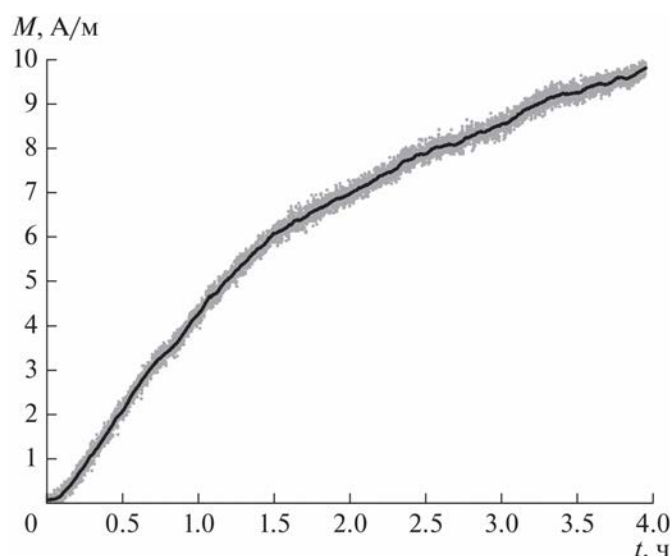


Рисунок 3.2. Рост химической остаточной намагниченности (CRM) в течение первых 4 ч отжига при $T_{\text{ан}} = 355^\circ\text{C}$ в магнитном поле $B_{\text{ан}} = 100$ мкТл. Опубликовано в работе [A3].

Терромагнитные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные в поле 0.24 Тл, обеспечивающем значения M , близкие к M_s , показывают, что с увеличением времени выдержки кривые систематически смещаются в сторону более высоких температур (рис. 3.3). Уже после 4.5 ч на кривой $M(T)$ фиксируются две температуры Кюри, что указывает на фазовую неоднородность и сосуществование исходного титаномагнетита с продуктом его однофазного окисления — титаномаггемитом [67]. После 16.5 ч высокотемпературная составляющая становится доминирующей, хотя переходный характер состояния ещё сохраняется. При выдержке 40.5 ч зависимость $M(T)$ уже соответствует почти однородному состоянию высокоокисленного титаномаггемита с $T_c \approx 447\text{--}452^\circ\text{C}$.

После 110 ч температура Кюри возрастает до 463–477°C, что указывает на приближение однофазного окисления к завершению. При наиболее длительной выдержке, 350 ч, кривая $M(T)$ приобретает ещё один высокотемпературный перегиб в области $T_c \approx 570^\circ\text{C}$, характерной для магнетита. Это свидетельствует о появлении новой магнитной фазы и начале оксираспада метастабильного титаномаггемита [129].

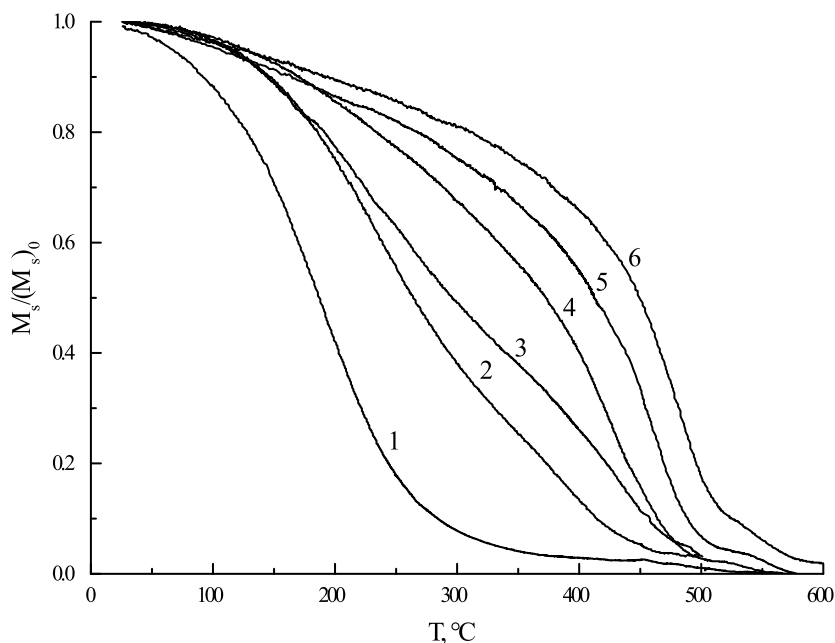


Рисунок 3.3. Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ образцов базальта П72-4 в исходном состоянии и после отжига при $T_{\text{ан}} = 355^\circ\text{C}$ при нормальном парциальном давлении кислорода: 1 — исходное состояние; 2 — 4.5 ч; 3 — 16.5 ч; 4 — 40.5 ч; 5 — 110 ч; 6 — 350 ч. Измерения выполнены в поле 0.24 Тл. Намагниченность нормирована на значение при комнатной температуре. Опубликовано в работе [А3].

Аналогичную картину дают и термомагнитные зависимости магнитной восприимчивости $\kappa(T)$, измеренные в атмосфере аргона (рис. 3.4). Для образцов, отожжённых в течение 4.5, 16.5, 40.5 и 110 ч, ветви нагрева и охлаждения заметно расходятся: при нагреве T_c^{κ} повышается до 270–423°C, 442°C, 452°C и 463°C соответственно, тогда как при охлаждении возвращается к значениям 210, 223, 226 и 216°C, близким к температуре Кюри исходного состояния (табл. 3.1) [А3]. Такое поведение указывает на частичную гомогенизацию катион-дефицитного титаномаггемита при последующем нагреве в инертной атмосфере и показывает, что до стадии 110 ч однофазно-окисленный титаномагнетит сохраняет тенденцию к восстановлению исходных магнитных параметров. Для образца после 350 ч выдержки зависимость $\kappa(T)$ изменяется качественно:

T_c^k при охлаждении остаётся повышенной (360°C), а возврата к исходному состоянию уже не наблюдается (рис. 3.4б).

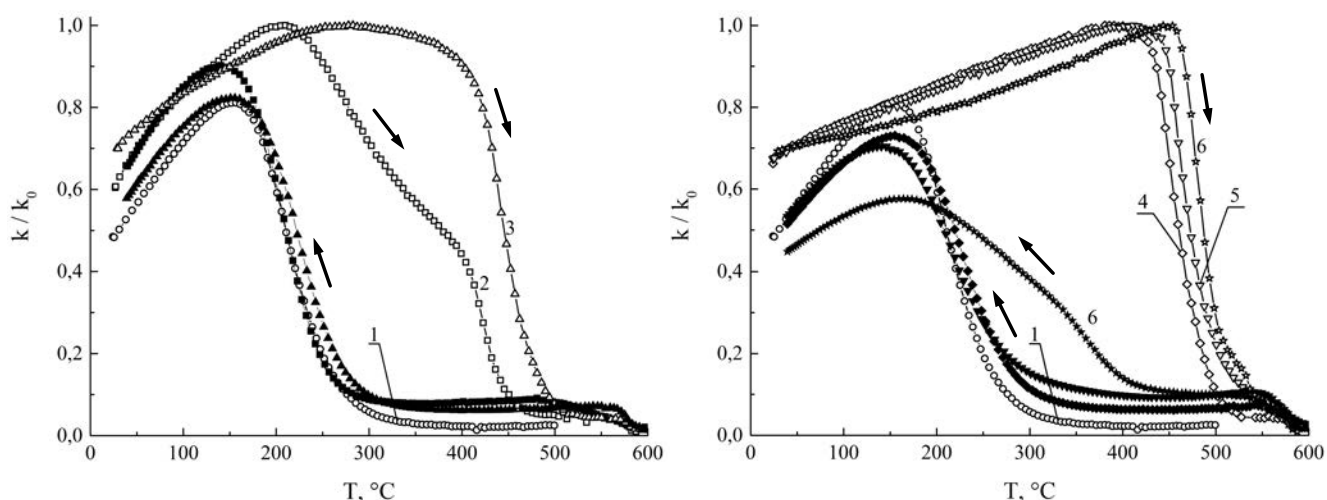


Рисунок 3.4. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\kappa(T)$ образцов базальта П72-4 в исходном состоянии и после отжига при $T_{\text{ан}} = 355^\circ\text{C}$ при нормальном парциальном давлении кислорода: 1 — исходное состояние; 2 — 4.5 ч; 3 — 16.5 ч; 4 — 40.5 ч; 5 — 110 ч; 6 — 350 ч. Измерения выполнены в атмосфере аргона; пустые символы соответствуют нагреву, сплошные — охлаждению. Опубликовано в работе [А3].

Рост температуры Кюри отражает увеличение степени однофазного окисления Z , оценённой по смещению T_c [71]; соответствующие значения приведены в табл. 3.1. После 4.5 и 16.5 ч. отжига величина Z определяется лишь интервально что связано с сосуществованием двух магнитных фаз и широким распределением температур Кюри: в частности, после 4.5 ч. при нагреве фиксируются два значения T_c (270 и 423°C). Это указывает на фазовую неоднородность окисленного титаномагнетита и незавершённость однофазного окисления. После 40.5 и 110 ч. Z возрастает примерно до 0.81 и 0.93, а T_c при нагреве в аргоне увеличивается до 452 и 463°C соответственно; одновременно распределение температур Кюри заметно сужается, что соответствует формированию более однородного высокоокисленного состояния. Следовательно, к 110 ч. однофазное окисление практически завершается, тогда как дальнейший отжиг переводит систему в область структурной нестабильности, что проявляется, в частности, в необратимости кривых $\kappa(T)$: после 350 ч. T_c при охлаждении составляет 360°C .

Магнитные характеристики, приведённые в табл. 3.1 и на рис. 3.5, дополняют картину. Наиболее заметно изменяется M_s , которое возрастает от 2580 А/м (исходное состояние) до 4150 А/м после 350 ч. отжига, что отражает последовательное развитие окисления зёрен титаномагнетита. Одновременно на

ранних стадиях отжига снижаются коэрцитивные параметры: B_c уменьшается с 12.8 до 10.4 и 9.4 мТл после 4.5 и 16.5 ч, а B_{cr} — с 16.9 до 14.6 и 14.3 мТл. В дальнейшем, вплоть до 110 ч., оба параметра изменяются уже слабо: минимальное значение B_c достигается примерно при $t \approx 100$ ч, тогда как B_{cr} в интервале 40.5–110 ч. остаётся близким к 14.5 мТл.

Таблица 3.1. Магнитные характеристики и степень окисления Z титаномагнетита базальта П72-4 после различного времени отжига при $T_{an} = 355^\circ\text{C}$ при нормальном парциальном давлении кислорода. Опубликовано в работе [А3].

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

Начиная примерно со 100 ч. отжига на рисунке 3.5) фиксируется начало роста параметров, отражающих магнитную жёсткость. В логарифмическом масштабе времени этот линейный рост на этой поздней стадии окисления проявляется особенно отчётливо. После участка слабых изменений значения B_c и B_{cr} увеличиваются от 9.2 и 14.5 мТл при 110 ч. и до 10.1, 16.8 мТл при 350 ч. соответственно. Такое поведение указывает на смену режима окисления с переходом от однофазного окисления к гетерофазному.

Остаточная намагниченность насыщения M_{rs} в ходе отжига изменяется менее выражено (рис. 3.5). После начального роста от 661 до 763–784 А/м её значения далее остаются в сравнительно узком интервале. При этом локальный минимум M_{rs} отмечается при $t = 110$ ч., то есть вблизи того времени, начиная с которого вновь фиксируется рост параметров, отражающих магнитную жёсткость. Таким образом, на поздней стадии окисления M_{rs} также обнаруживает тенденцию к росту, однако этот рост выражен существенно слабее, чем для параметров B_c и B_{cr} , что указывает на меньшую чувствительность M_{rs} к переходу системы в область окислительного распада.

По совокупности термомагнитных и гистерезисных данных в эволюции титаномагнетита в ходе его отжига можно выделить три стадии его окисли-

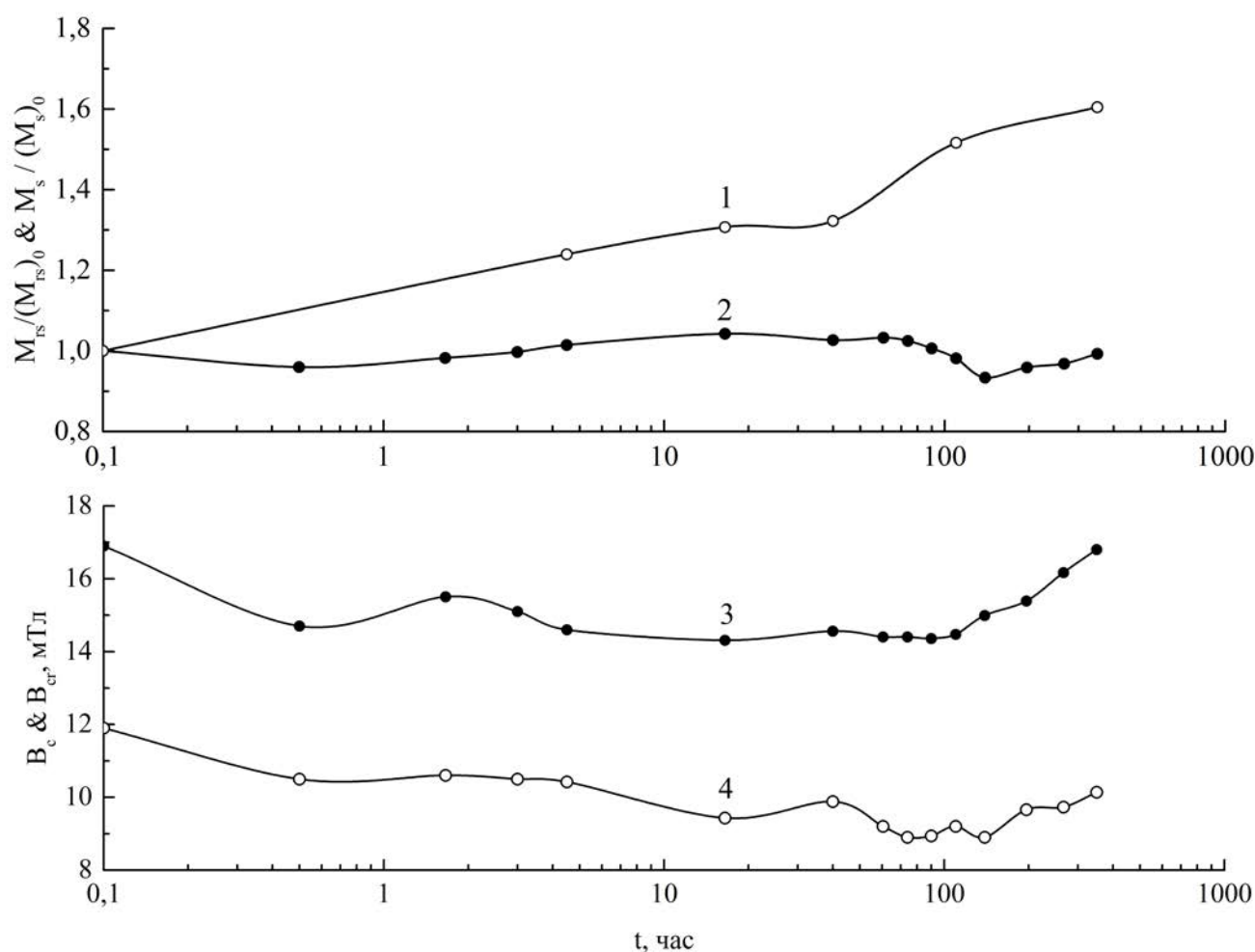


Рисунок 3.5. Изменение гистерезисных характеристик M_s (1), M_{rs} (2), B_c (3) и B_{cr} (4) в зависимости от времени отжига при $T_{ан} = 355^\circ\text{C}$ для базальта П72-4. Опубликовано в работе [А3].

тельного преобразования [А3]. На первой стадии, от 0 до 16.5 ч., доминирует однофазное окисление, при этом сохраняется фазовая неоднородность системы. На второй стадии, от 40.5 до 110 ч., формируется относительно гомогенный высокоокисленный титаномаггемит. Наконец, на третьей стадии, начиная примерно со 100–110 ч., проявляются признаки структурной неустойчивости и начального окислительного распада метастабильной окисленной фазы, что, вероятно, связано с достижением критического пересыщения вакансиями кристаллической решётки [73]. Установленные различия в структурных и фазовых свойствах ансамбля частиц титаномагнетита далее используются при интерпретации поведения диаграмм Араи–Нагаты и при анализе точности восстановления поля методом Телье–Кое.

3.3 Оценка поля формирования CRM и pTRM с применением процедуры Телье–Кое

Основной вопрос, рассматриваемый далее, состоит в том, в какой степени процедура Телье–Кое применима для восстановления поля формирования химической остаточной намагниченности на разных стадиях окисления титаномагнетита. Для его решения эксперименты Телье–Кое выполнялись для двух типов состояний; схема их формирования приведена на рис. 3.1. Первое состояние, CRM_t, представляло собой химическую остаточную намагниченность, приобретённую непосредственно в ходе изотермического отжига при $T_{\text{ан}} = 355^\circ\text{C}$ в поле $B_{\text{ан}} = 100$ мкТл. Его исследование позволяло рассматривать собственные свойства CRM и оценивать, как процедура Телье–Кое работает применительно к химической компоненте как таковой. Второе состояние, CRM_t + pTRM, получали после формирования CRM_t при охлаждении образца от $T_{\text{ан}}$ в лабораторном поле B_{lab} , в результате чего дополнительно создавалась парциальная термоостаточная намагниченность.

На рис. 3.6 показано поведение состояний CRM_t в последовательных циклах процедуры Телье–Кое, включающих разрушение исходной намагниченности и приобретение pTRM. Для образцов с длительностью отжига до 110 ч в интервале температур, близком к $T_{\text{ан}}$, кривые сохраняют в целом регулярный характер: CRM_t убывает, pTRM накапливается монотонно, а на диаграммах Арай–Нагаты выделяются участки, допускающие линейную аппроксимацию. При более высоких температурах, особенно в наиболее окисленных состояниях, вклад термоминералогических преобразований возрастает, что приводит к усилению нелинейности и снижает однозначность интерпретации.

Результаты определения B_{calc} для разных состояний и температурных интервалов приведены в табл. 3.2. Наиболее показательны интервалы, начинающиеся вблизи $T_{\text{ан}}$. Для образцов после 4.5 и 16.5 ч отжига при использовании интервала $355\text{--}501^\circ\text{C}$ получены близкие значения B_{calc} : для CRM_t — 42 и 48 мкТл, для CRM_t + pTRM — 44 и 52 мкТл. Таким образом, в обоих типах состояний наблюдается устойчивое занижение B_{calc} примерно на 48–58% по сравнению с заданным полем 100 мкТл. Важно, что именно для этих интервалов значения параметра качества q уже достаточно высоки ($q = 8.9\text{--}23.8$), а величины DRAT остаются умеренными. Следовательно, речь идёт не о случайном разбросе, а о воспроизводимом систематическом смещении.

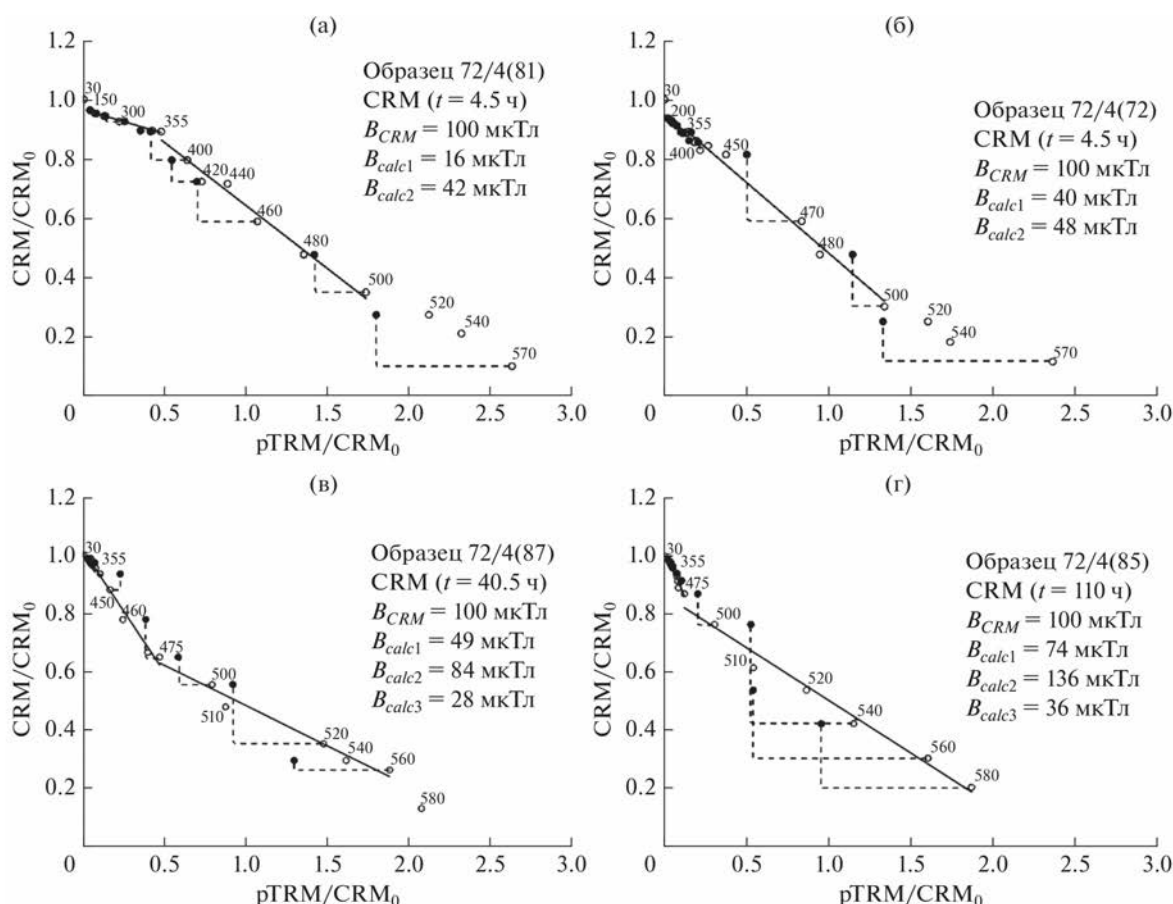


Рисунок 3.6. Диаграммы Арай–Нагаты для химической остаточной намагниченности (CRM), полученной на образцах базальта П72/4 в результате изотермического отжига при $T_{an} = 355^\circ\text{C}$ в магнитном поле $B_{an} = 100 \text{ мкТл}$ в течение различного времени: (1) – 4.5 ч; (2) – 16.5 ч; (3) – 40.5 ч; (4) – 110 ч. Пустые символы соответствуют данным, полученным в циклах Телье, сплошные символы – данным check-point. Опубликовано в работе [A3].

После 40.5 ч картина усложняется. В интервале 355–475°C для CRM_t получено $B_{calc} = 84 \text{ мкТл}$, то есть занижение уменьшается до 16%. Для $CRM_t + pTRM$ в том же интервале $B_{calc} = 66 \text{ мкТл}$, что соответствует занижению на 34%. Однако при переходе к интервалу 475–560°C оценки резко уменьшаются: до 28 мкТл для CRM_t и до 30 мкТл для $CRM_t + pTRM$. Иначе говоря, в верхней части температурной шкалы B_{calc} оказывается заниженным примерно на 70–72%. Это означает, что при высоких температурах начинает доминировать уже не собственно информация о поле формирования намагниченности, а изменение магнитного состояния образца в ходе нагревов.

Для наиболее длительной выдержки, 110 ч., интервалы ниже 475°C дают внутренне противоречивые результаты. В диапазоне 355–475°C получены значения 136 и 140 мкТл для CRM_t и $CRM_t + pTRM$ соответственно, то есть формально даже завышенные оценки поля. Однако этим значениям соответствуют крайне низкие q (0.7 и 0.9) и, для состояния $CRM_t + pTRM$, очень

большие отклонения pTRM-check ($\text{DRAT}_{\text{max}} = 42.9\%$). Поэтому физически интерпретировать их как надёжные нельзя. Напротив, в высокотемпературном интервале $485\text{--}580^\circ\text{C}$ для обоих состояний получено одинаковое значение $B_{\text{calc}} = 36$ мкТл. При этом формальные статистические показатели здесь заметно лучше ($q = 7.7$ и 9.2 , $\text{DRAT}_{\text{max}} = 3.8$ и 3.9%). Следовательно, даже при внешне приемлемых параметрах аппроксимации процедура Телье–Кое может давать сильно заниженную величину B_{calc} , если в ходе нагревов существенно меняется магнитное состояние системы.

Диаграммы Араи–Нагаты для состояний $\text{CRM}_t + \text{pTRM}$ приведены на рис. 3.7. Они показывают, что наклон выделяемого линейного сегмента определяется не только долей использованной намагниченности, но и температурным интервалом, в котором выполняется аппроксимация. Для ранних стадий окисления наиболее устойчивые оценки получаются в области, примыкающей к $T_{\text{ан}}$, тогда как включение более высокотемпературных ступеней приводит к дополнительному занижению B_{calc} . По мере увеличения степени окисления эта зависимость усиливается. В большинстве случаев диаграммы имеют вогнутую форму, что отражает отклонение от идеального линейного поведения и указывает на неоднородный вклад разных температурных интервалов в суммарную намагниченность. Тем не менее такая форма не исключает формального выделения линейных участков и расчёта B_{calc} , однако получаемое значение в этом случае существенно зависит от выбора температурного диапазона аппроксимации.

Для состояния $\text{CRM}_t + \text{pTRM}$ расчётные значения поля B_{calc} (табл. 3.2, рис. 3.7) существенно зависят от выбранного температурного интервала аппроксимации. На ранних стадиях окисления, при $t = 4.5$ и 16.5 ч, в интервале $30\text{--}355^\circ\text{C}$ получены значения $B_{\text{calc}} = 90$ и 103 мкТл, то есть близкие к полю формирования составного состояния (100 мкТл), тогда как для интервала $355\text{--}501^\circ\text{C}$ они снижаются до 44 и 52 мкТл. При $t = 40.5$ ч разброс возрастает: для интервалов $30\text{--}355^\circ\text{C}$, $355\text{--}475^\circ\text{C}$ и $475\text{--}560^\circ\text{C}$ получены соответственно 139 , 66 и 30 мкТл. Для наиболее окисленного состояния ($t = 110$ ч.) первые два сегмента Диаграммы Араи–Нагаты дают уже завышенные оценки, 144 и 140 мкТл, тогда как на наиболее высокотемпературном интервале ($485\text{--}580^\circ\text{C}$) B_{calc} вновь уменьшается до 36 мкТл. Таким образом, для состояний $\text{CRM}_t + \text{pTRM}$ величина B_{calc} не является однозначной и определяется не только степенью окисления, но и формальным выбором линейного сегмента на диаграмме Араи–Нагаты.

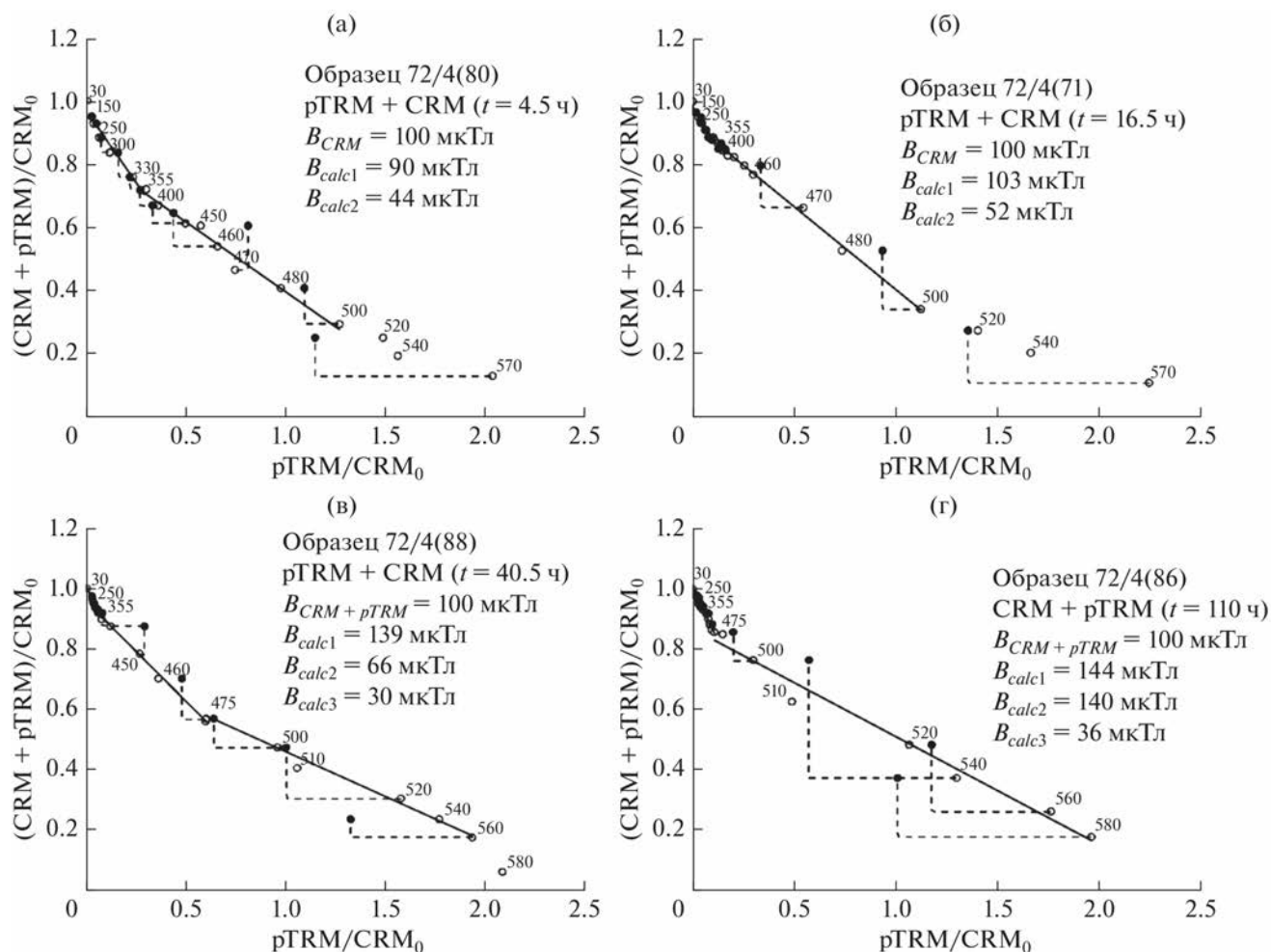


Рисунок 3.7. Диаграммы Арай-Нагаты для состояния $CRM_t + pTRM$, полученного на образцах базальта П72/4 в результате изотермического отжига при $T_{ан} = 355^\circ\text{C}$ в магнитном поле $B_{ан} = 100$ мкТл в течение: (а) 4.5 ч; (б) 16.5 ч; (в) 40.5 ч; (г) 110 ч. Пустые символы соответствуют данным, полученным в циклах Телье, сплошные символы – данным check-point.

Опубликовано в работе [А3].

Существенное различие между сериями CRM_t и $CRM_t + pTRM$ проявляется в низкотемпературной части размагничивания, то есть при $T < T_{ан}$. На ранних стадиях окисления начальные ступени для CRM_t , по-видимому, заметно искажаются вкладом вязкой компоненты, относительная доля которой особенно велика при малой величине CRM . В состояниях $CRM_t + pTRM$ этот эффект выражен слабее, поскольку предварительный нагрев перед созданием $pTRM$, вероятно, частично удаляет неустойчивую низкотемпературную намагниченность и тем самым снижает вклад вязкой компоненты. Поэтому низкотемпературные интервалы для обеих серий, особенно на ранних стадиях окисления, следует рассматривать с осторожностью.

Вместе с тем одних только $pTRM$ -check в данном случае недостаточно для надёжного контроля необратимых изменений магнитного состояния. Поэто-

Таблица 3.2. Результаты определения магнитного поля методом Телье-Кое по смоделированным намагниченностям в образцах базальта Красного моря П72-4. Опубликовано в работе [А3].

t , ч	№ дубля	Состояние*)	ΔT , °C	N	q	g	f	$ b $	$\sigma(b)$	DRAT, %		B_{calc} , мкТл
										mean	max	
4.5	81	CRM	150–355	7	1.2	0.99	0.072	0.16	0.010	1.3	2.7	16
			355–501	8	10.0	0.97	0.543	0.42	0.023	2.6	4.3	42
	80	CRM+pTRM	30–355	7	2.7	0.91	0.284	0.90	0.090	2.5	3.9	90
			355–501	10	8.9	0.97	0.425	0.44	0.021	3.7	10.8	44
16.5	72	CRM	150–355	7	0.9	0.96	0.051	0.40	0.023	4.6	11	40
			355–501	11	14.4	0.95	0.587	0.48	0.019	2.5	6.6	48
	71	CRM+pTRM	30–355	7	1.1	0.90	0.121	1.03	0.109	3.2	7.6	103
			355–501	12	23.8	0.95	0.538	0.52	0.011	2.0	6.5	52
40.5	87	CRM	30–355	7	0.1	0.93	0.022	0.49	0.372	6.6	12.9	49
			355–475	8	5.2	0.91	0.317	0.84	0.047	10.1	18.1	84
			475–560	7	5.5	0.98	0.388	0.28	0.021	3.1	6.5	28
	88	CRM+pTRM	30–355	7	0.9	0.88	0.080	1.39	0.113	2.6	4.6	139
			355–475	8	13.7	0.92	0.351	0.66	0.016	5.8	14.4	66
			475–560	7	7.5	0.98	0.394	0.30	0.016	3.4	7.2	30
110	85	CRM	30–355	7	0.3	0.92	0.035	0.74	0.095	6.1	17.1	74
			355–475	8	0.7	0.91	0.094	1.36	0.166	2.1	4.4	136
			485–580	7	7.7	0.97	0.565	0.36	0.027	3.2	3.8	36
	86	CRM+pTRM	30–355	7	0.4	0.86	0.060	1.44	0.213	4.9	10.5	144
			355–475	8	0.9	0.90	0.082	1.40	0.110	12.3	42.9	140
			485–580	7	9.2	0.98	0.585	0.36	0.023	2.9	3.9	36

Примечания: *) CRM — химическая остаточная намагниченность; CRM+pTRM — сумма химической остаточной и парциальной термоостаточной намагниченности. Определения параметров N , f , g , b , $\sigma(b)$, q , $\text{DRAT}_{\text{mean}}$ и DRAT_{max} , а также способ расчёта B_{calc} , приведены в главе 2.

му дополнительно сопоставлялось поведение намагниченности в циклических нагревах в нулевом поле и в циклах Телье–Кое при тех же температурных ступенях. Расхождение этих кривых служит прямым признаком необратимых преобразований в ходе эксперимента и, следовательно, даёт более жёсткий критерий физической корректности результата, чем pTRM-check сами по себе.

Результаты сравнения приведены на рис. 3.8. Для выдержек 4.5 и 16.5 ч. различия между сериями ещё сравнительно невелики, что согласуется с меньшей степенью окисления и с более умеренным смещением B_{calc} . Для состояний после 40.5 и особенно 110 ч. расхождение заметно возрастает в верхней части температурной шкалы. Это означает, что на высоких ступенях нагрева вклад собственно термоминералогических изменений становится сопоставимым с эффектом терморазмагничивания и приобретения pTRM. Следовательно, при интерпретации B_{calc} необходимо контролировать не только статистику линейного сегмента диаграммы Араи–Нагаты, но и реальную стабильность магнитного состояния системы в ходе всей процедуры Телье–Кое.

3.4 Выводы к главе

Проведённая серия экспериментов позволила проследить связь между степенью однофазного окисления титаномагнетита, изменением его магнитных свойств и характером поведения диаграмм Араи–Нагаты в процедурах Телье–Кое. Основные результаты главы сводятся к следующим выводам:

1. Терморазрушение остаточной намагниченности при $T < T_{\text{ан}}$ предположительно связано с наличием вязкой составляющей, формирующейся наряду с химической намагниченностью. Для состояний с малыми временами отжига её вклад оказывается заметным и должен учитываться при интерпретации диаграмм Араи–Нагаты.
2. При высокой степени однофазного окисления термическая устойчивость титаномаггемита резко ухудшается, и в высокотемпературной области процедура Телье–Кое перестаёт давать физически корректную оценку поля формирования CRM. В интервале 475–580°C значения B_{calc} , определённые по состояниям CRM_{40.5} и CRM₁₁₀, оказываются заниженными на 69–72 и 62–63%. Это связано с минералогическими изменениями титаномаггемита при нагревах в ходе Телье-экспериментов и с началом его окислительного распада.

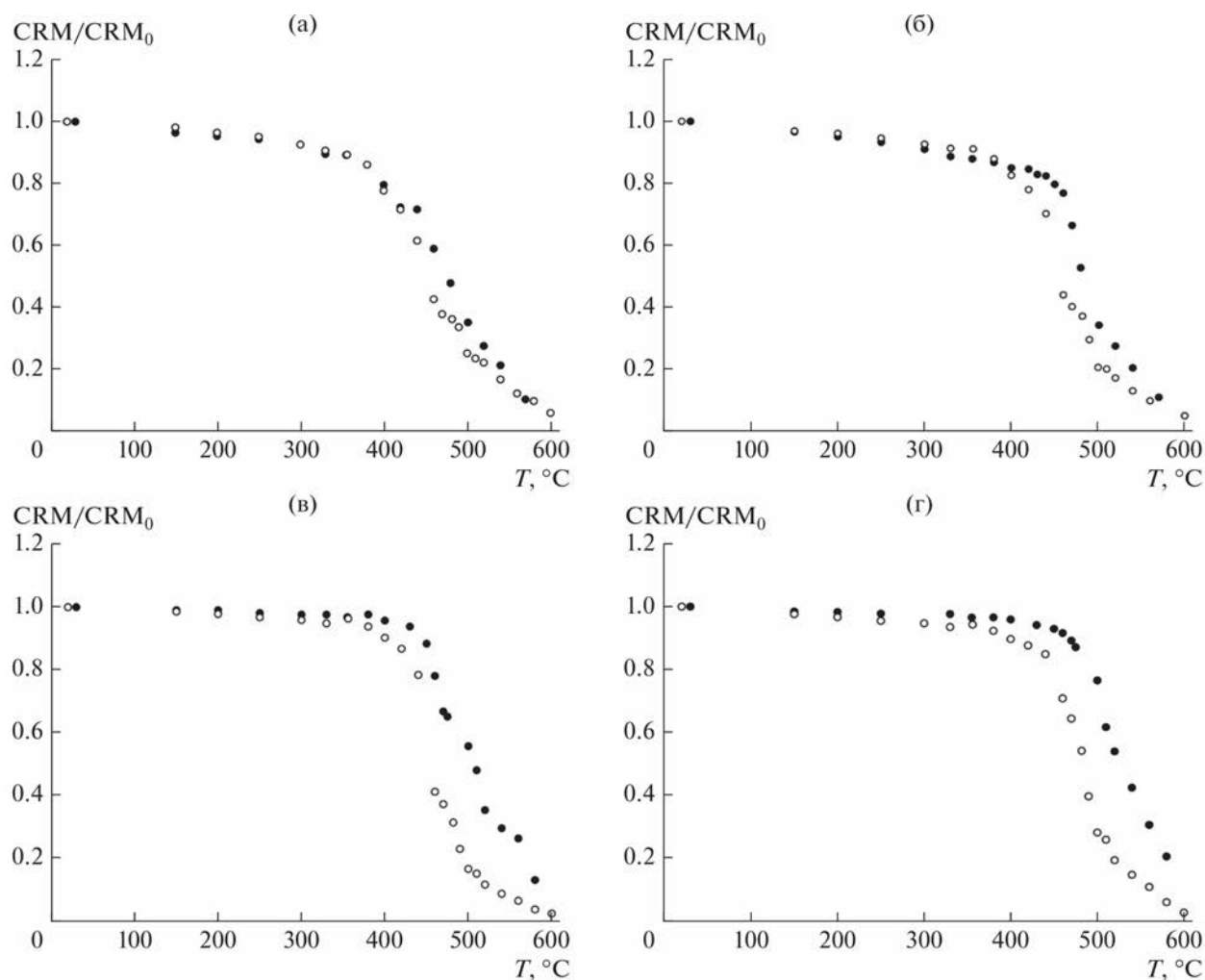


Рисунок 3.8. Сопоставление изменения химической остаточной намагниченности при циклическом нагреве до одинаковых температур: пустые символы — циклы размагничивания в нулевом поле ($B = 0$), залитые символы — соответствующие шаги в процедуре Телье–Кое; панели: (а) $t = 4.5$ ч.; (б) $t = 16.5$ ч.; (в) $t = 40.5$ ч.; (г) $t = 110$ ч. (отжиг при $T_{\text{ан}} = 355^\circ\text{C}$ в поле $B_{\text{ан}} = 100$ мкТл). Опубликовано в работе [А3].

3. В температурном интервале $355\text{--}475^\circ\text{C}$ величина B_{calc} , определяемая по химической части намагниченности, оказывается систематически заниженной по сравнению с полем её формирования. Для состояний, соответствующих временам отжига 4.5, 16.5 и 40.5 ч., это занижение составляет соответственно 55, 48–52 и 16–34%. Следовательно, при ошибочной интерпретации химической остаточной намагниченности как TRM метод Телье–Кое приводит к систематически заниженной оценке поля, причём разница между расчётным и истинным полем уменьшается с ростом степени однофазного окисления.
4. Контроль минералогических изменений при определении палеонапряжённости следует вести не только по контрольным pTRM-check, но и по различию в разрушении остаточной намагниченности в циклах

Телье–Кое и при терморазмагничивании в нулевом поле. Такое сопоставление позволяет выявлять случаи, когда статистически приемлемые параметры линейного сегмента ещё не гарантируют корректности определения B_{calc} .

Глава 4. Влияние низкотемпературного однофазного окисления титаномагнетита на сохранность NRM в базальте П72/4

Как было показано в главе 2, исходный базальт П72/4 характеризуется NRM термоостаточной природы, псевдооднодоменным состоянием зёрен титаномагнетита и химической стабильностью при нагреве в инертной атмосфере аргона. Поэтому изменения магнитных характеристик образца в ходе лабораторных отжигов при нормальном парциальном давлении кислорода можно с уверенностью связывать именно с индуцированным однофазным окислением.

Низкотемпературное однофазное окисление титаномагнетита приводит к уменьшению первичной TRM, повышению температуры Кюри и формированию химической остаточной намагниченности (CRM)(глава 1). Формирующаяся при этом CRM может существенно искажать как направление, так и величину исходного палеомагнитного сигнала в зависимости от термодинамических условий.

В связи с этим целью данной главы является исследование влияния лабораторного однофазного окисления титаномагнетита на сохранность палеомагнитного сигнала NRM термоостаточной природы. Основное внимание уделено количественной оценке искажений направления и величины древнего магнитного поля при их определении методом Телье–Кое, а также выявлению признаков, позволяющих отличать вторичную CRM от первичной TRM в природных образцах. Глава основана на данных, опубликованных в работе [A2].

4.1 Методика лабораторного моделирования однофазного окисления

Из одного фрагмента базальта П72-4 была изготовлена коллекция кубических образцов-дублей с ребром 1 см. Часть образцов были отбракованы. Критериями отбора образцов служили близкие значения естественной остаточной намагниченности (NRM), начальной магнитной восприимчивости k_0 и фактора Кёнигсбергера Q_n , а также практически одинаковая медианная температура Кюри исходного титаномагнетита ($T_c \approx 260^\circ\text{C}$); разброс указанных параметров не превышал 3–5 %. Такая однородность обеспечивала воспроизводимость результатов и позволяла связывать последующие изменения магнитных свойств именно с лабораторным воздействием.

Исходное магнитное состояние, сохранявшее информацию о «древнем» поле, создавали нагревом всех образцов в атмосфере аргона до $T_{\text{ан}} = 260^\circ\text{C}$, то есть до медианной температуры Кюри исходного титаномагнетита, с последую-

щим охлаждением до комнатной температуры в нулевом магнитном поле. При такой обработке часть NRM, связанная с зёрнами, имеющими блокирующие температуры $T_b \leq 260^\circ\text{C}$, разрушалась, тогда как сохранялась только намагниченность с $T_b > 260^\circ\text{C}$. Поскольку, как показано в разд. 2.3, NRM исходного базальта имеет термоостаточную природу, оставшаяся намагниченность рассматривалась как аналог стабильной первичной TRM (pTRM). Следовательно, сведения о величине и направлении древнего магнитного поля должны были быть сохранены именно в этой высокотемпературной части остаточной намагниченности.

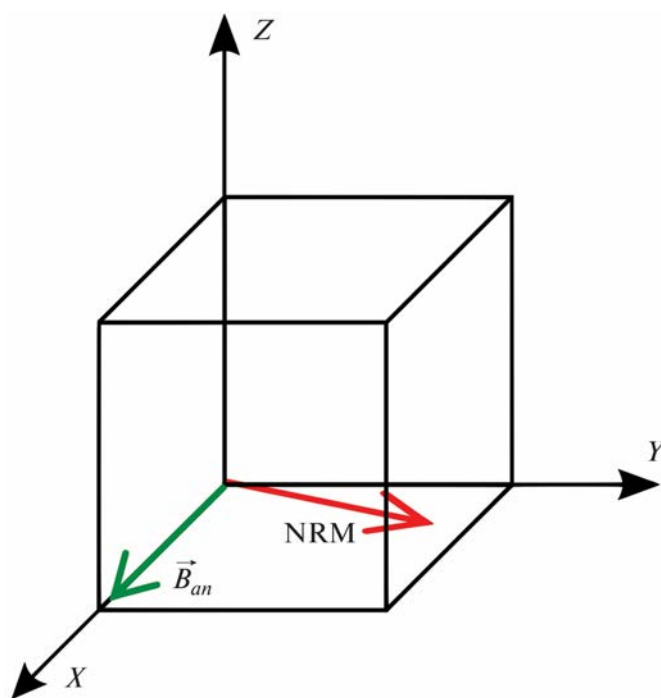


Рисунок 4.1. Направление намагничивающего поля B_{an} во время отжига (зелёная стрелка) относительно направления NRM (красная стрелка) в системе координат кубического образца базальта П72-4. Угол между векторами B_{an} и NRM составляет $\sim 110^\circ$. Опубликовано в работе [A2].

Далее на образцах в этом состоянии моделировали однофазное окисление титаномагнетита в магнитном поле, в результате чего поверх NRM с $T_b > 260^\circ\text{C}$ формировалась химическая остаточная намагниченность (CRM). Отжиг проводили на воздухе при $T_{an} = 260^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле $B_{an} = 50$ мкТл, направленном вдоль оси OX образца, то есть под углом $\sim 110^\circ$ к вектору исходной NRM. Выбор температуры T_{an} определялся необходимостью, с одной стороны, сохранить существенную часть исходного сигнала ($\sim 55\text{--}60\%$ NRM), а с другой — обеспечить развитие измеримой степени окисления за лабораторно реализуемое время. Для исследования кинетики процесса использовали четыре

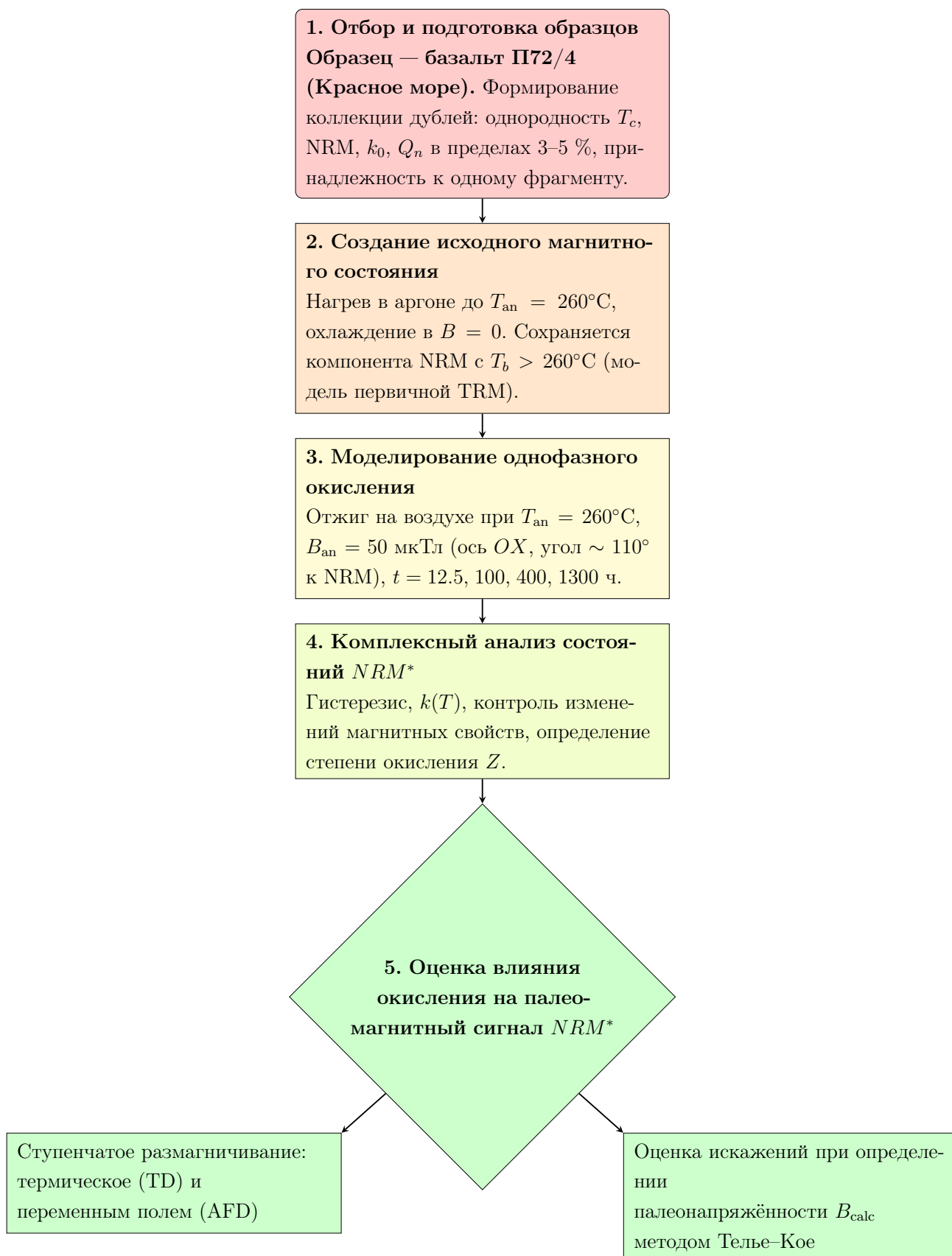


Рисунок 4.2. Блок-схема экспериментальной методики моделирования низкотемпературного однофазного окисления титаномagnetита и оценки его влияния на палеомагнитный сигнал. NRM^* — изменённая естественная остаточная намагниченность образца после отжига, в которой палеомагнитная информация сохраняется в области температур блокирования $T_b > 260^\circ\text{C}$. Методика апробирована в работе [A2].

временных интервала изотермической выдержки: $t = 12.5, 100, 400$ и 1300 ч. После достижения указанного времени поле отключали при температуре реакции, и образцы охлаждали в его отсутствии. Полученные магнитные состояния обозначались как NRM^* .

После каждого цикла отжига для состояний NRM^* выполняли комплексный магнито-минералогический анализ. Он включал измерение параметров петли магнитного гистерезиса (B_c , B_{cr} , M_s , M_{rs}), запись термомагнитных кривых $k(T)$ на воздухе и в аргоне, ступенчатое размагничивание переменным магнитным полем (AFD) и ступенчатыми нагревами в немагнитной среде (TD), а также эксперименты по определению палеонапряжённости методом Телье–Кое. Такое сочетание измерений позволяло проследить, как по мере окисления изменяются фазовое состояние титаномагнетита, устойчивость остаточной намагниченности и корректность восстановления параметров древнего поля по NRM^* .

Важную роль в диагностике однофазного окисления играл термомагнитный анализ. Сравнение температуры Кюри T_{c1} , измеренной непосредственно после окислительного отжига на воздухе, с температурой T_{c2} , полученной после последующего нагрева в аргоне до 600°C (процедура гомогенизации), позволяло надёжно идентифицировать присутствие катион-дефицитного титаномагнетита и количественно оценить степень окисления Z по известным калибровочным зависимостям [71]. Таким образом, разность $\Delta T_c = T_{c1} - T_{c2}$ использовалась как параметр, отражающий степень однофазного окисления Z титаномагнетита.

4.2 Фазовые и магнитные изменения при окислении

Выявлено, что изотермический отжиг при $T_{\text{ан}} = 260^\circ\text{C}$ в поле $B_{\text{ан}} = 50$ мкТл вызвал систематические изменения магнитных и фазовых свойств образца (табл. 4.1). Наиболее прямым «магнитным» признаком однофазного окисления служит рост температуры Кюри T_{c1} : от 260°C в исходном состоянии до интервала $370\text{--}435^\circ\text{C}$ после 1300 ч. отжига. Такой сдвиг соответствует переходу от исходного титаномагнетита к катион-дефицитному титаномаггемиту, а степень окисления Z возрастает от ~ 0 до $0.42\text{--}0.69$.

Другим диагностическим признаком однофазного характера окисления является обратимость возникающих изменений: при последующем нагреве окисленного отжигом образца в аргоне до 600°C происходит гомогенизация, кривая $k(T)$ при охлаждении приближается к исходной кривой не отожженного образ-

Таблица 4.1. Фазовые и магнитные характеристики образца П72/4 после отжига при $T_{\text{ан}} = 260^\circ\text{C}$, $B_{\text{ан}} = 50$ мкТл. Опубликовано в работе [A2].

t , ч	$NRM_{\text{уд}}^*$, мкА·м ² /г	$k_{0\text{уд}} \times 10^{-2}$, ед. СИ/г	B_c , мТл	B_{cr} , мТл	B_{cr}/B_c	M_{rs} , А/м	M_s , А/м	M_{rs}/M_s	T_{c1} , °C	T_{c2} , °C	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	0.35–0.60
1300	12.1	0.83	14.3	19.2	1.34	944	3030	0.31	370–435	285	0.42–0.69

ца, а T_{c2} возвращается к значениям $\sim 260\text{--}285^\circ\text{C}$ (табл. 4.1). Поэтому разность $\Delta T_c = T_{c1} - T_{c2}$ может использоваться как надёжный критерий выявления однофазно-окисленных зёрен и оценки степени окисления *in situ* по отношению к референсному образцу, не затронутому окислением.

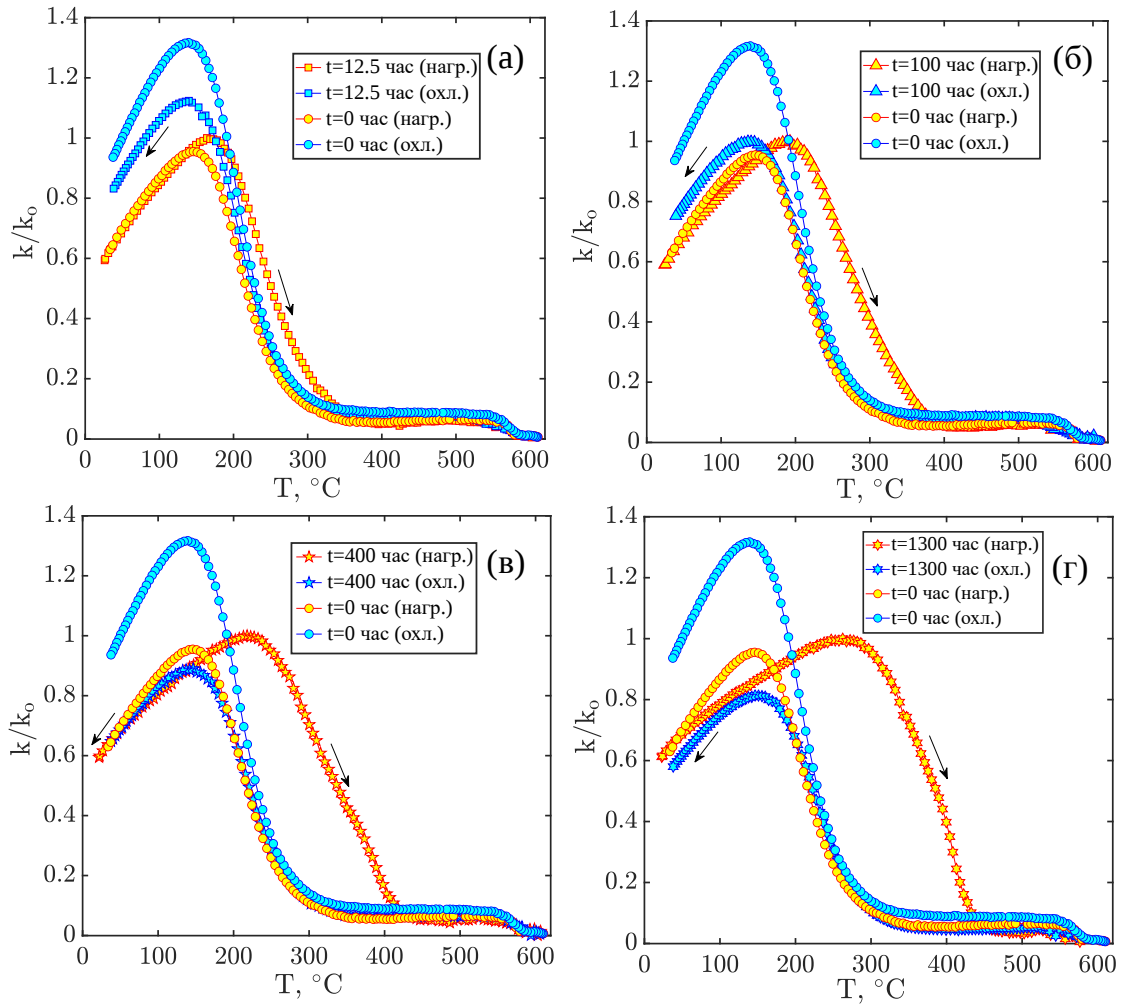


Рисунок 4.3. Терромагнитные кривые $\kappa(T)$ образца П72/4 после отжига при 260°C : (а) 12 ч, (б) 100 ч, (в) 400 ч, (г) 1300 ч. На каждом рисунке для сравнения приведена также кривая $\kappa(T)$ исходного состояния (0 часов отжига). Опубликовано в работе [A2].

Следует отметить, что эффект гомогенизации в результате нагрева в инертной среде аргона сам по себе не является уникальным признаком однофазного окисления титаномагнетита, поскольку сходное поведение возможно и для титаномагнетитов со структурами спинодального распада [130]. Вместе с тем спинодальный распад обычно сопровождается образованием низкотитанистой и высокотитанистой фаз, что должно проявляться в появлении двух температур Кюри. В исследованном нами образцах базальта [A2], однако, по результатам термомагнитного анализа (рис. 2.3, 2.4) наблюдается только одна температура Кюри, без признаков второй ферромагнитной фазы с температурой Кюри ниже температуры Кюри исходного титаномагнетита. Поэтому более обоснованной представляется интерпретация наблюдаемых изменений как следствия однофазного окисления, а не спинодального распада.

Из табл. 4.1 видно, что по мере отжига удельная намагниченность $NRM_{уд}^*$ монотонно уменьшается — от 16.3 до 12.1 мкА·м²/г, то есть примерно на 25%. По-видимому, это отражает не столько собственно химическое преобразование исходной магнитной фазы, сколько магнитную релаксацию той части зёрен, для которых блокирующие температуры (и соответствующие времена релаксации) лишь незначительно превышают $T_{ан}$ и длительность эксперимента. Одновременно удельная магнитная восприимчивость возрастает от 0.54 до 0.83×10^{-2} ед. СИ/г, а M_s — от 2400 до 3030 А/м, что соответствует образованию титаномаггемита с более высокой спонтанной намагниченностью [A2].

Коэрцитивные параметры при этом уменьшаются: B_c снижается от 17.3 до 14.3 мТл, а B_{cr} — от 22.1 до 19.2 мТл. Отношение B_{cr}/B_c остаётся практически постоянным на ранних стадиях (~ 1.28 – 1.29) и увеличивается до 1.34 после максимального отжига. Отношение M_{rs}/M_s уменьшается от 0.37 до 0.30–0.31, что указывает на изменение магнитной микроструктуры и относительное усиление вклада состояний с меньшей остаточной намагниченностью. В целом эти данные свидетельствуют о сопутствующих изменениях магнитных свойств ансамбля частиц титаномагнетита на фоне однофазного окисления.

4.3 Влияние окисления на направление NRM

Для оценки возможности определения направления первичного геомагнитного поля по изменённой естественной остаточной намагниченности NRM^* были применены два независимых метода ступенчатого размагничивания: размагничивание переменным полем (AFD) и терморазмагничивание (TD). Анализ

проводился по диаграммам Зийдervельда, стереограммам и зависимостям компонент намагниченности от размагничивающего воздействия. Основные параметры NRM^* для всех исследованных состояний приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Величина и свойства изменённой естественной остаточной намагниченности (NRM^*) образца базальта Красного моря П72/4 после различных времён (t_i) отжига при $T_{an} = 260^\circ\text{C}$ в магнитном поле $B_{an} = 50$ мкТл. Опубликовано в работе [A2]

Время отжига t , ч	NRM*, мкА·м ² /Г				$T_{0.5}$, °C	$T_{0.9}$, °C	$h_{0.5}$, мТл	$h_{0.9}$, мТл	D_{TD} , град.	I_{TD} , град.	D_{AFD} , град.	I_{AFD} , град.
	M_x	M_y	M_z	NRM*								
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

Примечания: $T_{0.5}$ и $T_{0.9}$ — температуры 50- и 90%-ного размагничивания NRM^* , соответственно; $h_{0.5}$ и $h_{0.9}$ — поля 50- и 90%-ного размагничивания NRM^* , соответственно. D_{TD} , I_{TD} — склонение и наклонение наиболее стабильной части NRM^* по результатам терморазмагничивания; D_{AFD} , I_{AFD} — склонение и наклонение по результатам размагничивания переменным магнитным полем.

Результаты размагничивания переменным магнитным полем (рис. 4.4) показывают, что после однократного нагрева до 260°C ($t = 0$ ч.) NRM^* представлена одной стабильной компонентой. Её направление ($D_{AFD} = 116.7^\circ$, $I_{AFD} = -26.4^\circ$) близко к среднему направлению, определённом по 8 образцам и принятому далее за референтное палеонаправление: $Dec = 113.6^\circ$, $Inc = -26.7^\circ$, $k \approx 716$, $\alpha_{95} \approx 2.1^\circ$. Именно с этим направлением далее сопоставляются направления остаточной намагниченности после различных стадий однофазного окисления. Спектр коэрцитивных сил сосредоточен в интервале 10–40 мТл, а поведение компонент M_x , M_y и M_z при размагничивании практически одинаково.

Уже после 100 ч. отжига вектор NRM^* заметно отклоняется в сторону оси OX , вдоль которой было направлено поле $B_{an} = 50$ мкТл (рис. 4.4.2). Склонение, определённое по результатам AFD, уменьшается до 106.7° , а наклонение составляет -32.0° (табл. 4.2). При дальнейшем увеличении времени отжига до 400 и 1300 ч. это смещение усиливается: D_{AFD} достигает 104.2° и 103.0° соответственно, а наклонение остаётся близким к -32° . На диаграммах Зийдervельда

и стереограммах для $t = 400$ и 1300 ч. выделяются две компоненты, ни одна из которых не совпадает с исходным направлением (рис. 4.4.(3, 4)).

Характерной особенностью AFD-кривых для образцов, отождѐнных в течение 100–1300 ч., является небольшое увеличение NRM^* на начальных ступенях размагничивания (при $h \lesssim 10$ мТл) при почти неизменном направлении вектора. Этот эффект, наиболее выраженный при $t = 1300$ ч, может быть связан с магнитостатическим взаимодействием между окисленной оболочкой и менее окисленным ядром зѐрен титаномагнетита [70].

Одновременно с увеличением степени окисления (Z возрастает от 0.31 при 100 ч. до 0.42–0.69 при 1300 ч; табл. 4.1) наблюдается закономерное снижение полей 50- и 90-%-ного размагничивания: от $h_{0.5} = 15.2$ и $h_{0.9} = 28.7$ мТл при 100 ч. до $h_{0.5} = 13.1$ и $h_{0.9} = 24.8$ мТл при 1300 ч. (табл. 4.2). Анализ поведения компонент M_x , M_y и M_z при AFD-размагничивании позволяет проследить, как с увеличением времени отжига, а следовательно, и степени однофазного окисления изменяется сохранность информации об «истинном» палеонаправлении, отмеченном на стереографических проекциях (рис. 4.4, 1-4в) звѐздочкой. После однократного нагрева до 260°C без последующего окислительного отжига ($t = 0$ ч.) зависимости $M_x(h)$, $M_y(h)$ и $M_z(h)$ имеют практически одинаковый характер, что соответствует размагничиванию одной устойчивой компоненты и, соответственно, надёжному выделению исходного палеонаправления (рис. 4.4, 1г). Однако с ростом времени отжига это сходство нарушается: зависимости $M_x(h)$ и $M_y(h)$, $M_z(h)$ становятся различными. Наиболее отчётливо это видно при максимальных временах отжига (рис. 4.4, 4г). Одновременно все компоненты размагничиваются быстрее, что согласуется с общим уменьшением магнитной жѐсткости ферромагнитных зѐрен. В результате оценка палеонаправления систематически смещается относительно референтного направления, что хорошо видно на стереограмме для состояния NRM^* после 1300 ч. отжига (рис. 4.4, 4в).

Ступенчатое терморазмагничивание (TD) (рис. 4.5) показывает, что после 100 ч. отжига и более в составе NRM^* отчётливо выделяются две компоненты. Низкотемпературная компонента разрушается при нагреве примерно до 260°C и, по-видимому, связана с вязкой или термовязкой намагниченностью, приобретѐнной во время длительной изотермической выдержки в поле $B_{\text{ан}}$. При этом компонента M_x , коллинеарная магнитному полю, действовавшему в процессе окисления, характеризуется более низкими температурами деблокирования.

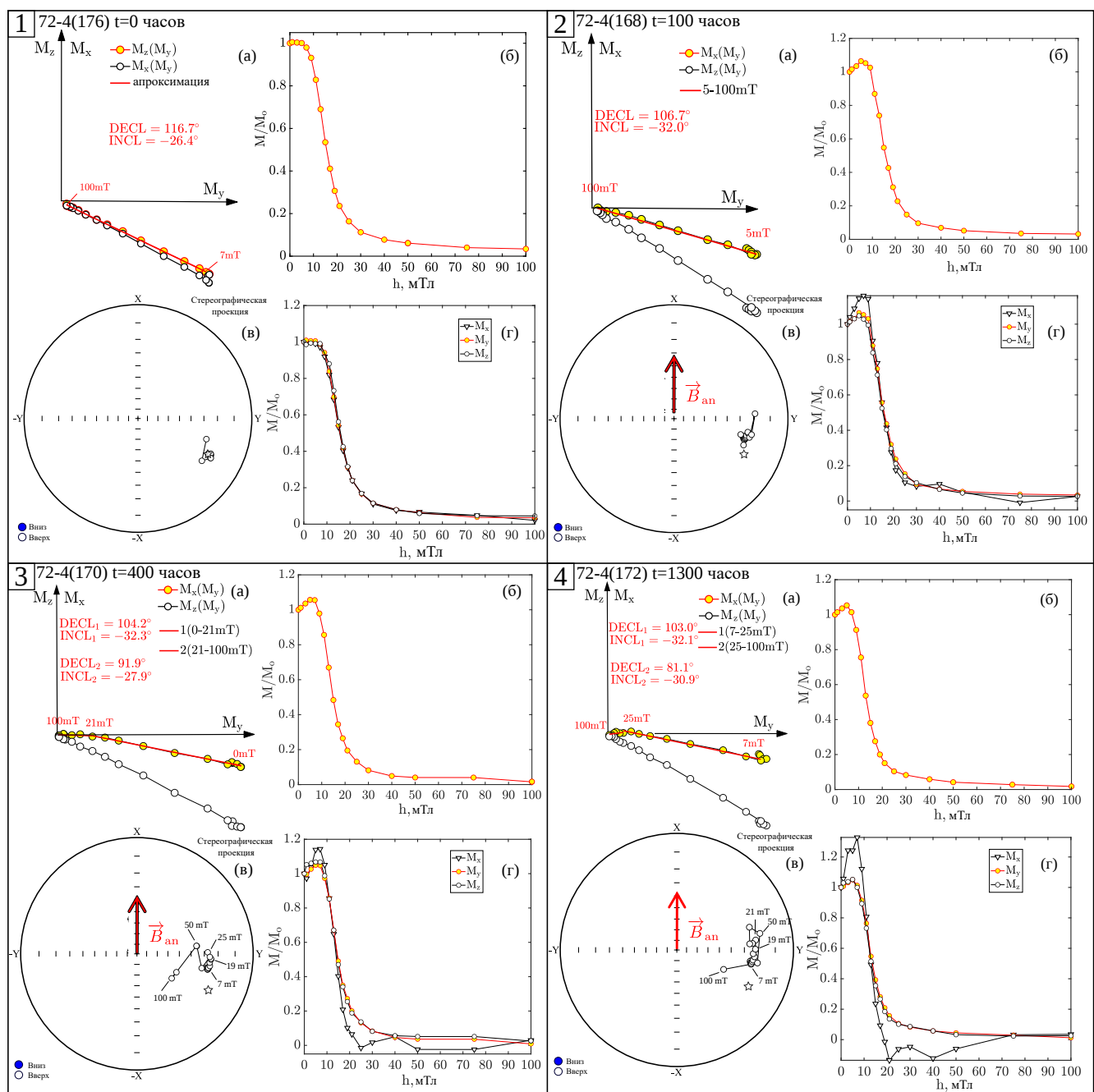


Рисунок 4.4. Размагничивание переменным магнитным полем NRM^* после отжига при $T_{an} = 260^\circ\text{C}$ в магнитном поле $B_{an} = 50$ мкТл: (1) 0 часов, (2) 100 часов, (3) 400 часов, (4) 1300 часов; (а) диаграмма Зийдервельда, (б) зависимость NRM^* от поля, (в) стереограмма, (г) компоненты M_x , M_y , M_z . В процессе отжига поле B_{an} было направлено вдоль оси OX в системе координат образца. Обозначение NRM^* соответствует остаточной намагниченности образца после отжига, включающей сохранившуюся часть исходной NRM с $T_b > T_{an}$ и вторичную намагниченность, приобретённую в ходе однофазного окисления. На стереограммах звёздочкой показано исходное палеонаправление, определённое по 8 образцам ($Dec = 113.6^\circ$, $Inc = -26.7^\circ$, $k \approx 716$, $\alpha_{95} \approx 2.1^\circ$); параметры k и α_{95} характеризуют соответственно степень кучности направлений и радиус 95%-ного доверительного конуса среднего направления по статистике Фишера. Рисунок воспроизводится по материалам работы [A2] с уточнением статистических параметров.

Высокотемпературная компонента, выделяемая по части NRM^* с температурами деблокирования $T > 260^\circ\text{C}$, в наибольшей степени сохраняет информацию об исходной NRM .

Для исходного состояния ($t = 0$) температура 50-%-ного размагничивания составляет $T_{0.5} = 266^\circ\text{C}$, а температура 90-%-ного размагничивания — $T_{0.9} = 347^\circ\text{C}$ (табл. 4.2). С увеличением времени отжига спектр температур деблокирования этой высокотемпературной компоненты закономерно смещается в область более высоких значений. Это прямо связано с ростом температуры Кюри зёрен при однофазном окислении. Так, после 100 ч отжига $T_{0.5}$ повышается до 326°C , а после 1300 ч — до 354°C ; $T_{0.9}$ достигает соответственно 422 и 445°C (табл. 4.2). Дополнительно отметим, что если исходная NRM практически полностью разрушалась при нагреве до 400°C , то после 1300 ч отжига при 260°C около 20–25% NRM^* сохранялось после нагрева до этой же температуры.

Анализ стереограмм (рис. 4.5в) показывает, что заметное смещение направления вектора NRM^* в сторону поля $B_{\text{ан}}$ проявляется у образцов, отожжённых в течение 400 ч и более. При этом для образца, выдержанного 100 ч (степень окисления $Z \approx 0.31$), палеонаправление, определённое по высокотемпературной части намагниченности ($D_{\text{TD}} = 114.4^\circ$, $I_{\text{TD}} = -28.9^\circ$), остаётся близким к референтному палеонаправлению, определённому по 8 образцам ($D_{\text{ср}} = 113.6^\circ$, $I_{\text{ср}} = -26.7^\circ$). Напротив, при больших временах выдержки (400 и 1300 ч, $Z = 0.35$ – 0.69) направление стабильной высокотемпературной компоненты уже отклоняется от референтного, и ни AFD-, ни терморазмагничивание не позволяют его воспроизвести.

Полученные результаты показывают, что однофазное окисление титаномагнетита в лабораторных условиях приводит к формированию вторичной химической намагниченности, направление которой контролируется полем, действовавшим в процессе отжига. При сравнительно низкой степени окисления ($Z \sim 0.3$, $t = 100$ ч) высокотемпературная часть NRM^* ещё сохраняет информацию о первичном направлении, и TD позволяет её выделить. При $Z > 0.35$ вклад химической составляющей становится доминирующим, и исходная направленность записи уже не восстанавливается.

Важно отметить, что при $t = 100$ ч. результаты AFD- и TD-размагничивания дают разные оценки направления: AFD фиксирует более сильное отклонение в сторону поля отжига ($D_{\text{AFD}} = 106.7^\circ$), тогда как TD воспроизводит исходное направление значительно точнее ($D_{\text{TD}} = 114.4^\circ$). По-видимому,

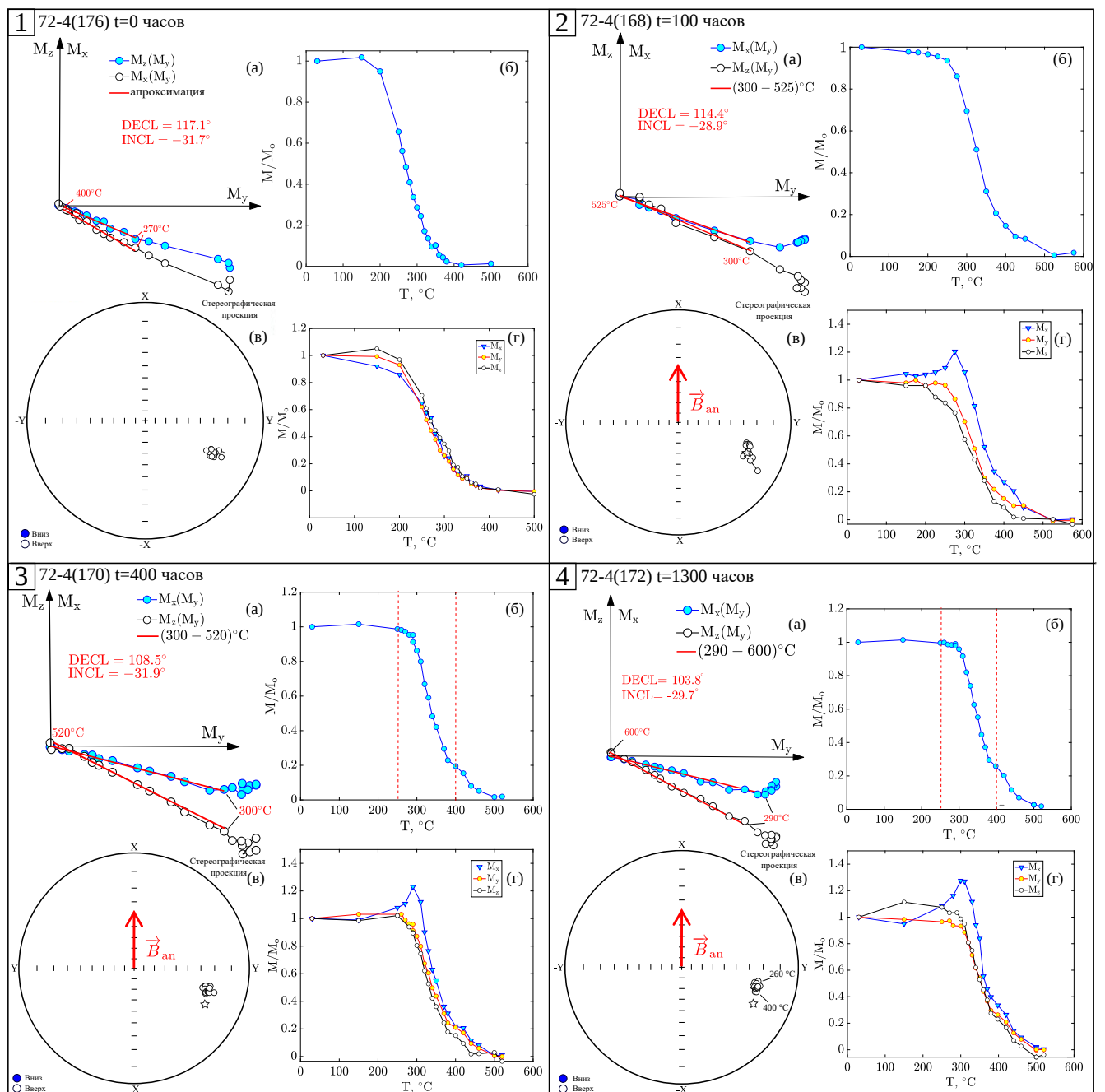


Рисунок 4.5. Терморазмагничивание (TD) NRM^* после отжига при $T_{an} = 260^\circ\text{C}$ в магнитном поле $B_{an} = 50$ мкТл: (1) 0 ч., (2) 100 ч., (3) 400 ч., (4) 1300 ч.; (а) диаграмма Зийдервельда, (б) зависимость NRM^* от температуры, (в) стереограмма, (г) компоненты M_x , M_y , M_z . В процессе отжига поле B_{an} было направлено вдоль оси OX в системе координат образца; на стереограммах его направление показано красной стрелкой. Обозначение NRM^* соответствует остаточной намагниченности образца после отжига, включающей сохранившуюся часть исходной NRM с $T_b > T_{an}$ и вторичную намагниченность, приобретённую в ходе однофазного окисления. Звёздочкой отмечено исходное палеонаправление, определённое по 8 образцам ($Dec = 113.6^\circ$, $Inc = -26.7^\circ$, $k \approx 716$, $\alpha_{95} \approx 2.1^\circ$); параметры k и α_{95} характеризуют соответственно степень кучности направлений и радиус 95%-ного доверительного конуса среднего направления по статистике Фишера. Рисунок воспроизводится по материалам работы [A2] с уточнением статистических параметров.

это связано с тем, что CRM формируется преимущественно на зёрнах, чьи блокирующие температуры не превышают температуру отжига $T_{\text{ан}}$, но чья коэрцитивность достаточно высока. Поэтому при невысоких степенях однофазного окисления спектры блокирующих температур CRM и исходной NRM термостатической природы перекрываются лишь частично, и терморазмагничивание позволяет лучше отделить низкотемпературную химическую составляющую от высокотемпературной первичной компоненты. При более высоких степенях окисления такое разделение становится менее эффективным, и ни один из методов уже не обеспечивает надёжного восстановления первичного палеонаправления, что ограничивает возможность использования таких пород в палеомагнитных реконструкциях.

4.4 Определение палеонапряжённости методом Телье

Для количественной оценки влияния однофазного окисления на палеомагнитный сигнал величина древнего магнитного поля определялась методом Телье–Коэ по изменённой остаточной намагниченности NRM^* . Согласно схеме эксперимента, информация о первичном поле могла сохраняться только в компоненте с блокирующими температурами $T_b > T_{\text{ан}} = 260^\circ\text{C}$, поскольку охлаждение от этой температуры до комнатной происходило в нулевом поле.

В серии Телье рассматривались исходное состояние и три представительных состояния после отжига: 12.5, 400 и 1300 ч.. На диаграммах Арай–Нагаты для этих состояний выделяются два линейных сегмента (рис. 4.6). Для первого интервала, $270(290)\text{--}360^\circ\text{C}$, расчётные значения поля составили 59.8, 49.5, 50.1 и 47.5 мкТл для $t = 0, 12.5, 400$ и 1300 ч. соответственно. Следовательно, для окисленных образцов ($t \geq 12.5$ ч.) величина B_{calc} оказывается примерно на 20% ниже, чем для исходного состояния, и близко к полю $B_{\text{ан}} = 50$ мкТл, действовавшему в ходе окисления.

Для первого температурного интервала линейной аппроксимации ($270\text{--}360^\circ\text{C}$, $280\text{--}360^\circ\text{C}$ и $290\text{--}360^\circ\text{C}$; табл. 4.3) качество определений палеонапряжённости во всех случаях остаётся приемлемым. Это прежде всего подтверждается высокими значениями интегрального параметра качества q , который для всех времён отжига существенно превышает пороговый уровень 5 и составляет 16.8 при $t = 0$ ч., 16.0 при $t = 12.5$ ч., 18.6 при $t = 400$ ч. и 9.5 при $t = 1300$ ч. Дополнительно на приемлемое качество указывают умеренные значения DRAT: $\text{DRAT}_{\text{mean}} = 3.3\text{--}9.7\%$ и $\text{DRAT}_{\text{max}} = 4.8\text{--}11.6\%$.

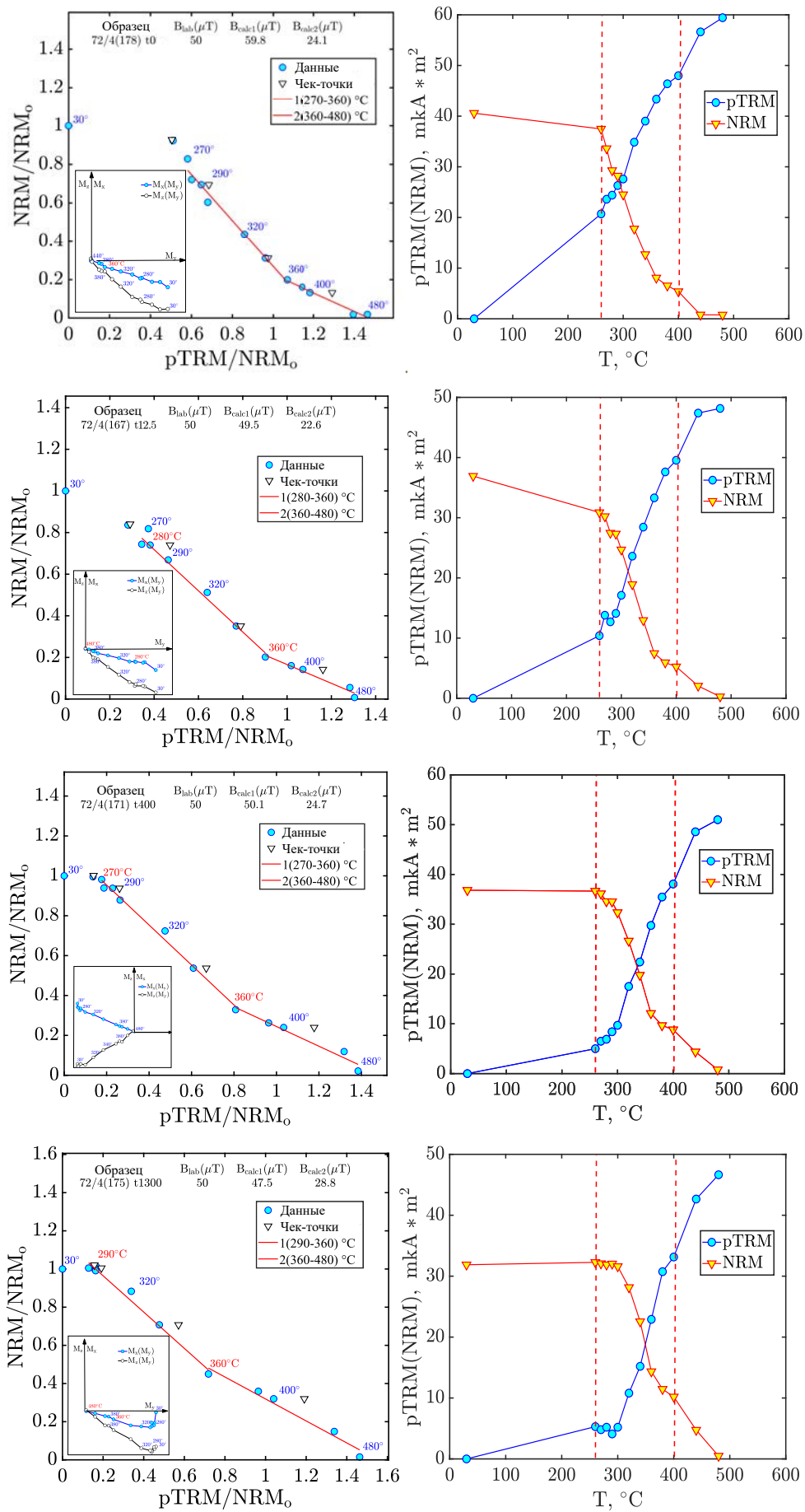


Рисунок 4.6. Результаты Телле экспериментов обр. П72/4 после отжига при $T_{an} = 260^\circ\text{C}$ в магнитном поле с индукцией $B_{an} = 50 \mu\text{T}$ в течение: (а) $t = 0$; (б) $t = 12.5$ ч; (в) $t = 400$ ч; (г) $t = 1300$ ч. Слева – диаграммы Арай–Нагаты и Зийдервельда (слева внизу). Справа – зависимости образования pTRM(T) и разрушения NRM(T) в циклах Телле. Опубликовано в работе [A2].

В качестве референтного значения можно принять $B_{\text{calc}} = 59.8$ мкТл, полученное при $t = 0$ ч. На этом фоне для отождествленных состояний в том же низкотемпературном интервале наблюдается уменьшение B_{calc} до 49.5, 50.1 и 47.5 мкТл при $t = 12.5$, 400 и 1300 ч. соответственно, то есть примерно на 16–21% относительно референтного уровня.

Таблица 4.3. Результаты определения палеонапряжённости по NRM^* базальта П72/4, полученной в результате лабораторных отжигов при $T_{\text{an}} = 260^\circ\text{C}$ в течение времени $t = (0\text{--}1300)$ ч в магнитном поле $B_{\text{an}} = 50$ мкТл. Опубликовано в работе [A2].

t , ч	ΔT , $^\circ\text{C}$	N	q	g	f	$ b $	σ_b	DRAT, %		B_{calc} , мкТл
								mean	max	
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
	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

Примечания: t — время отжига образца; ΔT — температурный интервал линейной аппроксимации на диаграмме Араи–Нагаты, по которому определялась величина 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, использованной для аппроксимации; σ_b — среднеквадратичная ошибка определения b ; $q = |b|fg/\sigma_b$ — интегральный показатель качества определения палеонапряжённости; $B_{\text{calc}} = |b|B_{\text{lab}}$, где $B_{\text{lab}} = 50$ мкТл; $\text{DRAT}_{\text{mean}}$ и DRAT_{max} — среднее и максимальное отклонения значений pTRM check-points от линии аппроксимации в выбранном температурном интервале.

Попытки определить палеонапряжённость по второму линейному сегменту диаграмм Араи–Нагаты ($\Delta T = 360\text{--}480^\circ\text{C}$, табл. 4.3) оказываются неудовлетворительными. Получаемые значения B_{calc} здесь существенно ниже, чем в первом интервале, и составляют лишь 22.6–28.8 мкТл. Формальное качество этих оценок невысоко: во всех случаях аппроксимация строится только по пяти точкам ($N = 5$), а интегральный параметр качества остаётся низким ($q = 3.2, 3.5, 3.7, 4.9$) и не достигает принятого порогового уровня $q > 5$. На это же указывают и повышенные значения DRAT_{max} , достигающие 17.6–24.9%. Следует, однако, отметить, что с ростом времени отжига увеличивается доля NRM^* , приходящаяся на высокотемпературную часть спектра деблокирования: параметр f для второго сегмента возрастает от 0.18–0.19 при $t = 0$ и

12.5 ч до 0.43 при $t = 1300$ ч и становится сопоставимым с $f = 0.55$ для первого сегмента. Тем не менее даже в этом случае качество определения остаётся недостаточным, что, вероятно, связано с дополнительными минералогическими изменениями образца в ходе процедуры Телье–Кое.

Таким образом, лабораторное однофазное окисление приводит к последовательному занижению палеонапряжённости, определяемой методом Телье–Кое, по сравнению с референтным значением, полученным для состояния при $t = 0$. Этот эффект проявляется уже на ранних стадиях окисления и в рассматриваемом диапазоне Z изменяется сравнительно слабо. Следует, однако, подчеркнуть, что данный результат получен для составного состояния CRM+NRM термоостаточной природы при угле около 110° между их направлениями (рис. 4.1).

4.5 Выводы к главе

В главе 4 исследовано влияние низкотемпературного однофазного окисления титаномagnetита в базальте П72-4 на сохранность естественной остаточной намагниченности (термоостаточной природы). Показано, что по мере прогрессирующего окисления в образце формируется вторичная химическая остаточная намагниченность, накладывающаяся на первичную термоостаточную намагниченность, снижающая надёжность палеомагнитной интерпретации. Основные результаты, характеризующие магнитоминералогические и палеомагнитные последствия этого процесса, сводятся к следующему:

1. Однофазное окисление титаномagnetита надёжно диагностируется по эффекту термической гомогенизации: последующий нагрев окисленного образца в инертной среде (аргоне) до 600°C приводит к понижению температуры Кюри до значений, близких к T_c исходного титаномagnetита. Сопоставление температур Кюри до и после такого прогрева позволяет не только выявлять наличие однофазно-окисленного состояния, но и количественно оценивать степень окисления Z .
2. Формирование однофазно-окисленного состояния сопровождается умеренными, но закономерными изменениями магнитных свойств: уменьшается удельная величина NRM^* , возрастают магнитная восприимчивость и M_s , а коэрцитивные параметры в целом снижаются. Уменьшение NRM^* , по-видимому, связано главным образом с магнитной релаксацией той части зёрен, для которых блокирующие

- температуры и времена релаксации лишь незначительно превышают T_{an} и длительность эксперимента.
3. При АФ-размагничивании окисленных образцов наблюдается увеличение остаточной намагниченности на начальных ступенях, а поведение компонент M_x , M_y и M_z перестаёт быть одинаковым. Аналогичный эффект прослеживается и при терморазмагничивании, что указывает на присутствие дополнительной вторичной составляющей. Особенно показательное поведение компоненты M_x , коллинеарной полю окислительного отжига: её начальный рост при малых размагничивающих воздействиях затем сменяется более резким разрушением и поворотом вектора намагниченности; не исключено, что это отражает возможное частичное самообращение намагниченности. Вероятной причиной такого поведения является магнитостатическое взаимодействие между окисленной оболочкой и менее окисленным ядром зёрен титаномагнетита.
 4. Наложение вторичной CRM осложняет выделение «истинного» палеонаправления. При низкой степени окисления восстановление исходного направления ещё возможно по данным термического размагничивания, поскольку спектры блокирующих температур CRM и первичной NRM термоостаточной природы перекрываются неполностью. Однако уже при более высоких степенях окисления как AFD-, так и TD-размагничивание перестают обеспечивать надёжное выделение исходного палеомагнитного направления.
 5. Применение метода Телье–Кое к состояниям NRM^* в низкотемпературном интервале диаграмм Араи–Нагаты даёт формально приемлемые определения палеонапряжённости ($q > 5$), однако в данной серии опытов значения B_{calc} для окисленных состояний оказываются на 16–21% ниже референтного значения, полученного для состояния при $t = 0$. Попытки использовать второй линейный сегмент диаграмм Араи–Нагаты ($T > 360^\circ\text{C}$) оказываются неудовлетворительными: соответствующие определения характеризуются низкими значениями $q < 5$ и повышенными параметрами DRAT, поэтому получаемые по ним оценки B_{calc} нельзя считать надёжными.

Особого внимания заслуживает аномальное поведение компоненты M_x , коллинеарной полю окислительного отжига: на начальных ступенях размаг-

ничивания наблюдается её рост, сменяющийся максимумом и последующим ускоренным разрушением. Такое поведение может указывать на частичное самообращение намагниченности. Вероятно, оно связано с магнитостатическим взаимодействием между более окисленной оболочкой и менее окисленным ядром зёрен титаномагнетита и потому представляет самостоятельный интерес для дальнейшего изучения механизмов химического перемагничивания при однофазном окислении.

Глава 5. Моделирование окисления титаномагнетита, вызванного внедрением магмы

Настоящая глава посвящена лабораторному моделированию низкотемпературного окисления титаномагнетита, инициируемого вторичным тепловым воздействием, и анализу того, как этот процесс влияет на сохранность первичной термоостаточной намагниченности (TRM) и результаты определения палеонапряжённости методом Телье–Кое.

Палеомагнитное исследование магматических комплексов, формировавшихся в условиях многофазного магматизма, сопряжено с существенными методическими трудностями. Более поздние извержения оказывают тепловое воздействие на вмещающие породы и ранние магматические тела, инициируя низкотемпературное окисление титаномагнетита и связанное с ним термохимическое перемагничивание. В результате на первичную TRM накладывается вторичная CRM, что приводит к искажению исходного палеомагнитного сигнала.

Надёжное выделение первичных палеомагнитных направлений необходимо для корреляции разобщённых магматических тел, реконструкции последовательности отдельных магматических импульсов и оценки длительности их формирования. Такие данные важны для интерпретации эволюции магматических систем, механизмов формирования рудных провинций и роли крупномасштабного магматизма в геологической истории.

За исходное магнитное состояние принимается TRM, сформированная в лабораторных условиях после процедуры размагничивания NRM. Эксперимент, методика которого приведена в следующем параграфе, воспроизводит вторичное тепловое воздействие при температурах ниже блокирующей температуры части зёрен ансамбля титаномагнетита. В таких условиях первичная TRM сохраняется лишь частично, а при выдержке в магнитном поле формируется вторичная CRM. Варьирование времени теплового воздействия позволяет оценить сохранность палеомагнитной информации, записанной в TRM(pTRM), в зависимости от степени окисления.

Основой настоящей главы послужили результаты, опубликованные в работе [A1].

5.1 Методика эксперимента по лабораторному моделированию химического перемагничивания, вызванного однофазным окислением в результате вторичного теплового воздействия

Общая схема эксперимента приведена на рис. 5.1. Методика включала три основных этапа: отбор образцов, формирование исходного магнитного состояния и моделирование однофазного окисления титаномagnetита в магнитном поле.

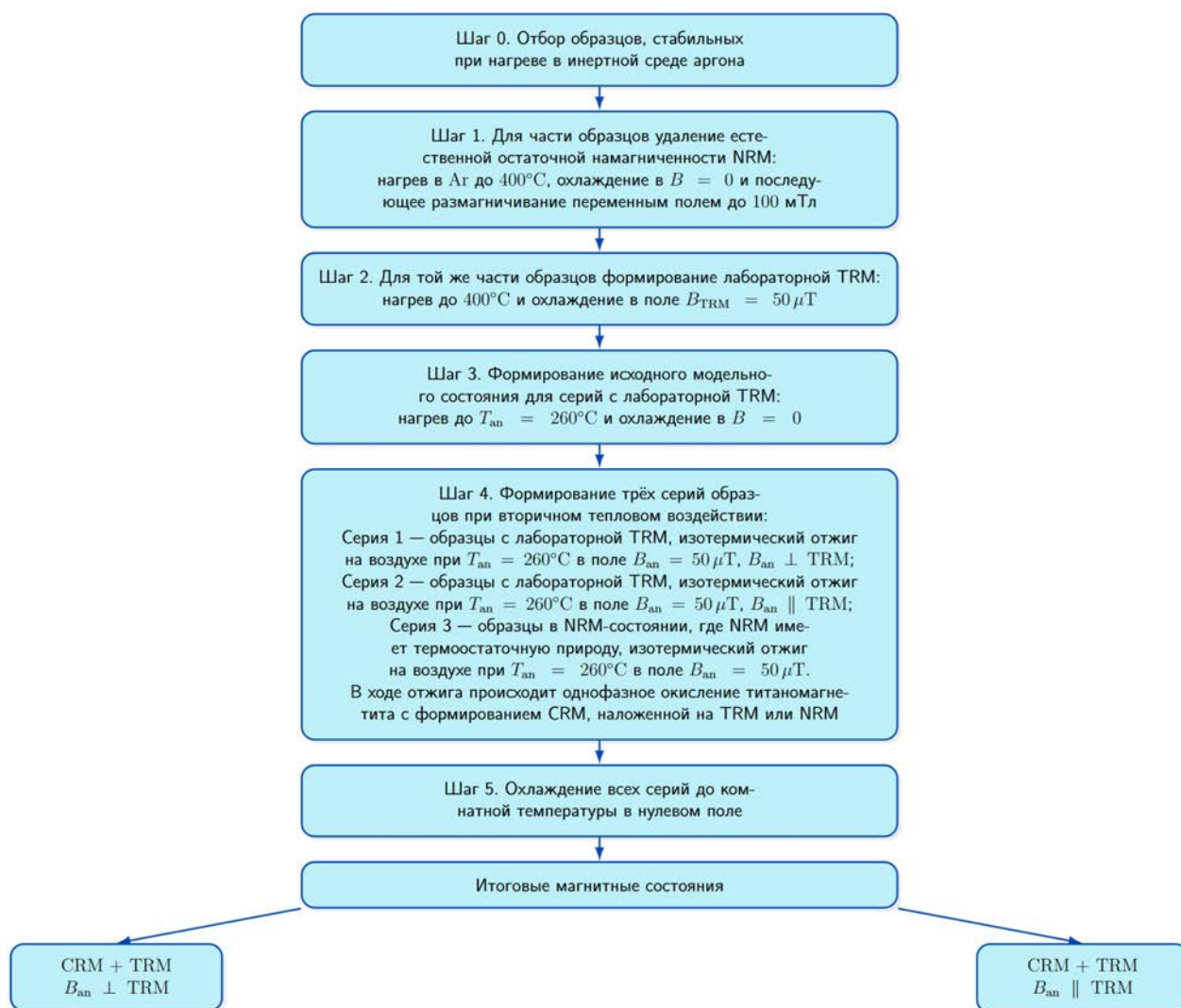


Рисунок 5.1. Блок-схема лабораторного моделирования постмагматического окисления титаномagnetита, вызванного внедрением магмы. Методика апробирована в работе [A1]

На, условно, нулевом этапе для экспериментов были отобраны образцы вулканитов (базальт П72-4, см. гл.2), ферримagnetитные минералы которых сохраняли химическую стабильность при нагреве в атмосфере аргона. Это условие было принципиально важным, поскольку позволяло на подготовительных стадиях изменять магнитное состояние в ходе нагревов образца без сопутствующего окисления титаномagnetита.

Перед постановкой основных опытов образцы подвергались размагничиванию. Сначала их нагревали до 400°C в инертной атмосфере аргона и охлаждали до комнатной температуры в отсутствии магнитного поля, после чего выполняли дополнительное размагничивание переменным полем с максимальной амплитудой 100 мТл. После обеих процедур остаточная намагниченность составляла менее 0.3 А/м, что соответствует примерно 0.5% от исходного значения NRM. Такая последовательность обеспечивала воспроизводимое начальное магнитное состояние и исключала влияние природной NRM на последующие измерения.

Далее, на первом этапе в образцах формировалась лабораторная TRM, рассматриваемая как аналог первичной палеомагнитной записи. Для этого образцы нагревали до 400°C в атмосфере аргона и затем охлаждали до комнатной температуры в постоянном магнитном поле $B_{\text{TRM}} = 50$ мкТл, направленном вдоль оси z в системе координат образца.

На втором этапе подготавливалось исходное магнитное состояние, соответствующее частично сохранившейся первичной намагниченности. Для этого образцы повторно нагревали до $T_{\text{ан}} = 260^{\circ}\text{C}$ и охлаждали в нулевом магнитном поле. Такая процедура удаляла низкотемпературную часть ранее созданной TRM, тогда как в образце сохранялась рTRM с температурами разблокирования 260–400 $^{\circ}\text{C}$. В природных условиях именно эта высокотемпературная рTRM соответствует той части термоостаточной намагниченности, которая *in situ* сохраняет информацию о магнитном поле Земли, существовавшем во время остывания первичного магматического расплава, несмотря на последующий прогрев породы при внедрении магмы и связанное с этим частичное переманчивание.

На третьем этапе осуществлялось, собственно, лабораторное моделирование постмагматического окисления титаномагнетита. Образцы нагревали до $T_{\text{ан}} = 260^{\circ}\text{C}$ на воздухе в нулевом поле, затем выдерживали (отжигали) при этой температуре в магнитном поле $B_{\text{ан}} = 50$ мкТл в течение $t_{\text{ан}} = 12.5, 100, 400$ и 1300 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в отсутствии поля. Варьирование времени выдержки позволяло последовательно изменять степень окисления титаномагнетита, которое контролировалось по температуре Кюри. Определяющим параметром схемы эксперимента была ориентация поля $B_{\text{ан}}$ относительно направления исходной TRM, заданного вдоль оси OZ : для одной серии образцов поле прикладывалось параллельно TRM, для другой — перпен-

дикулярно ей (рис. 5.1). Тем самым моделировались два предельных случая ориентации поля относительно первичной TRM.

Физический смысл такой схемы состоит в следующем. При температуре отжига $T_{\text{ан}} = 260^\circ\text{C}$ часть зёрен титаномагнетита сохраняет исходную высоко-температурную pTRM, тогда как в другой части ансамбля в ходе окисления в магнитном поле формируется вторичная CRM. В результате после отжига возникает суперпозиция остаточной pTRM и новообразованной CRM. Именно такое смешанное состояние и рассматривалось как лабораторная модель постмагматического преобразования палеомагнитного сигнала в базальтах, подвергшихся тепловому воздействию внедряющейся магмы.

Предложенная методика позволяет в контролируемых условиях проследить, как по мере увеличения времени отжига и степени окисления изменяется соотношение между сохранившейся первичной TRM и вновь приобретённой CRM в следствии вторичного теплового воздействия при нормальном парциальном давлении кислорода.

5.2 Эволюция петромагнитных свойств в зависимости от степени окисления

Для исследования был выбран однородный фрагмент базальта P72/4, из которого была сформирована серия экспериментальных дублей. По своим естественным магнитным характеристикам этот фрагмент в целом близок средним значениям по всей коллекции образцов и отличается лишь несколько более высокой температурой Кюри, около 260°C . Однородность T_c в разных частях фрагмента в пределах погрешности измерений позволила использовать его как исходный материал для анализа изменений фазового состава и магнитных свойств при последующем отжиге.

В исходном состоянии ($t_{\text{ан}} = 0$) образцы базальта P72/4 характеризовались следующими петромагнитными параметрами (табл. 5.1): $\kappa_0 = 0.54 \times 10^{-2}$ СИ/Г, $B_c = 17.3$ мТл, $B_{cr}/B_c = 1.28$, $M_s = 2400$ А/м и $M_{rs}/M_s = 0.37$. Совокупность этих гистерезисных параметров соответствует псевдооднодоменному состоянию зёрен титаномагнетита. По данным термоманитного анализа температуры Кюри, определённые по кривым нагрева и охлаждения магнитной восприимчивости, составляли $T_{c1} = 260^\circ\text{C}$ и $T_{c2} = 265^\circ\text{C}$. Близость этих значений указывает на химическую стабильность титаномагнетита при нагреве

в атмосфере аргона. Степень однофазного окисления (Z в исходном состоянии была принята за ноль.

Данные табл. 5.1 показывают, что изотермический отжиг при $T_{\text{ан}} = 260^\circ\text{C}$ в магнитном поле $B_{\text{ан}} = 50$ мТл приводит к систематическому изменению магнитных свойств образца. Наиболее отчётливо это проявляется в росте температур Кюри, определяемых по ветви нагрева, и намагниченности насыщения, а также в снижении коэрцитивной силы.

Таблица 5.1. Магнитные характеристики образцов базальта Р72/4 до и после отжига. Опубликовано в работе [A1].

$t_{\text{ан}}, \text{ч}$	$B_{\text{ан}} \parallel \text{TRM}$		$B_{\text{ан}} \perp \text{TRM}$		$\kappa_0 \cdot 10^{-2}, \text{СИ/Г}$	$B_c, \text{мТл}$	B_{cr}/B_c	$M_s^a, \text{А/м}$	M_{rs}/M_s	$T_{c1}^b, ^\circ\text{C}$	$T_{c2}^b, ^\circ\text{C}$	Z^c
	$M_x, \text{А/м}$	$M_z, \text{А/м}$	$M_x, \text{А/м}$	$M_z, \text{А/м}$								
0	–	30.0	–	28.0	0.54	17.3	1.28	2400	0.37	260	265	0.00
12.5	–	33.8	2.8	24.4	0.59	17.4	1.28	2520	0.36	301	260	0.15
100	–	32.3	3.1	22.7	0.65	16.4	1.29	2730	0.35	340	267	0.31
400	–	33.3	4.4	21.9	0.73	14.4	1.29	2820	0.30	350–415	269	0.48
1300	–	33.9	6.1	21.6	0.83	14.3	1.34	3030	0.31	370–435	285	0.56

$^a M_s$ — намагниченность насыщения, измеренная при 1.5 Тл; $^b T_{c1}$ соответствует кривой нагрева, а T_{c2} — кривой охлаждения на зависимости магнитной восприимчивости $\kappa(T)$; $^c Z$ — степень однофазного окисления титаномагнетита, определённая по температуре Кюри.

Температура Кюри T_{c1} , определяемая по ветви нагрева $\kappa(T)$, возрастает от 260°C в исходном состоянии до $370\text{--}435^\circ\text{C}$ после 1300 ч отжига. Это отражает прогрессирующее однофазное окисление титаномагнетита. В то же время температура Кюри T_{c2} , определяемая по ветви охлаждения после нагрева в аргоне, остаётся близкой к исходному значению и изменяется в пределах $260\text{--}285^\circ\text{C}$. Именно расхождение между T_{c1} и T_{c2} служит характерным признаком однофазного окисления: при нагреве в инертной среде катион-дефицитный титаномагнетит гомогенизуется, и при охлаждении система возвращается к состоянию, близкому к исходному титаномагнетиту.

Одновременно при отжиге возрастает намагниченность насыщения M_s : от 2400 до 3030 А/м. Коэрцитивная сила B_c , напротив, уменьшается от 17.3 до 14.3 мТл, тогда как отношение B_{cr}/B_c изменяется сравнительно слабо — от 1.28 до 1.34. В совокупности эти изменения показывают, что отжиг сопровождается ростом степени окисления и перестройкой магнитных свойств исходной шпинельной фазы.

Анализ кривых термического размагничивания трёхкомпонентной IRM, созданной последовательным намагничиванием образца в полях 1.5 Тл вдоль оси z , 0.05 Тл вдоль оси y и 0.018 Тл вдоль оси x , выполнен по методу Лаури

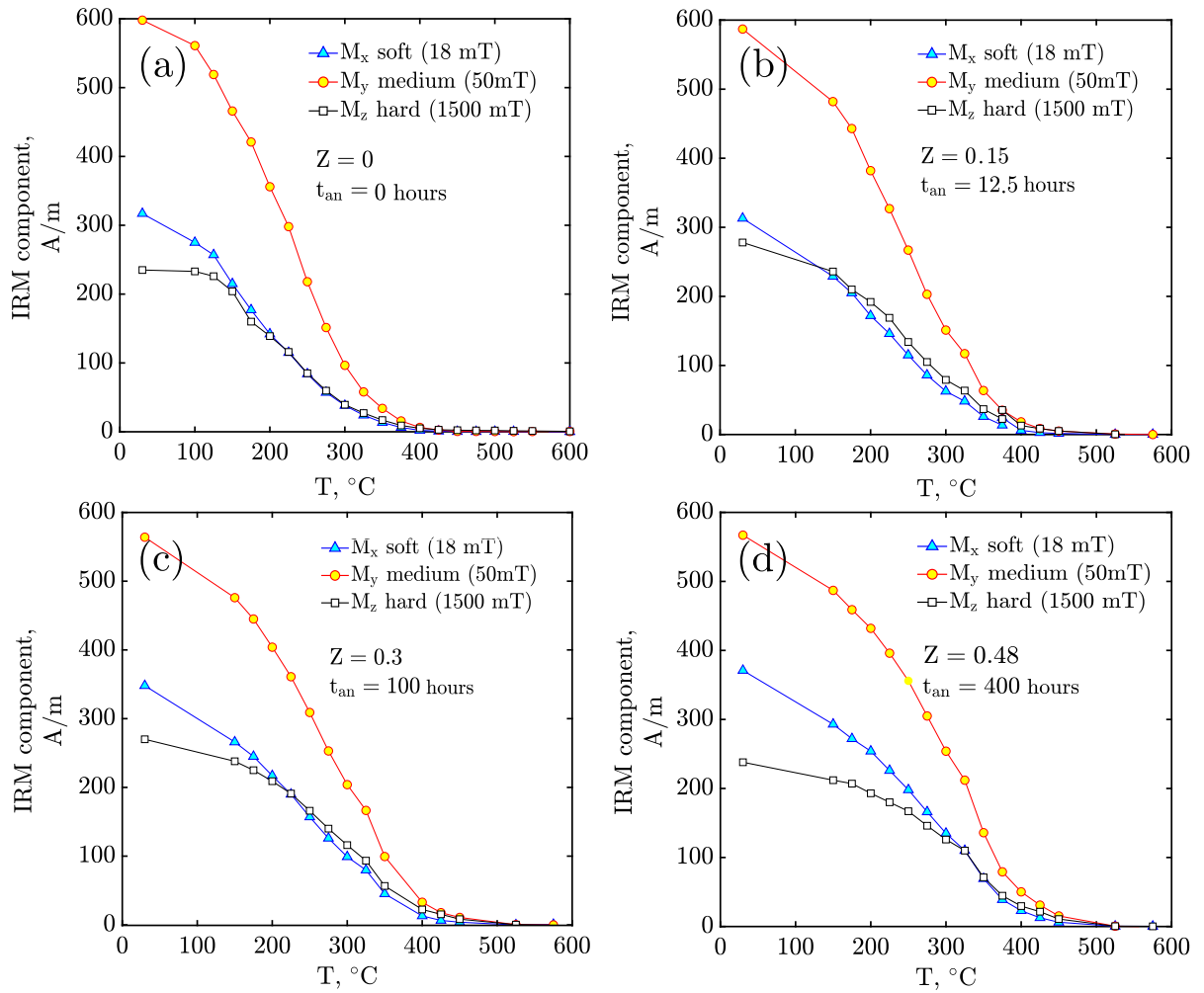


Рисунок 5.2. Термо-размагничивание трёхкомпонентной изотермической остаточной намагниченности (IRM), созданной намагничиванием образца в поле 1.5 Тл вдоль оси z , затем в поле 0.05 Тл вдоль оси y и, наконец, в поле 0.018 Тл вдоль оси x . Данные для образца базальта P72/4 Красного моря: (а) исходное состояние ($t_{\text{ан}} = 0$ ч), (б) после отжига в течение $t_{\text{ан}} = 12.5$ ч, (с) после отжига в течение $t_{\text{ан}} = 100$ ч, (д) после отжига в течение $t_{\text{ан}} = 400$ ч. Опубликовано в работе [A1].

[117] показал: во всех исследованных состояниях компоненты IRM разрушаются плавно, без дополнительных ступеней, которые могли бы указывать на образование новых магнитных фаз (рис. 5.2). При этом верхняя температура разрушения всех трёх компонент последовательно возрастает с увеличением времени отжига и степени окисления: от $\sim 390\text{--}400^\circ\text{C}$ в исходном состоянии ($t_{\text{ан}} = 0$, $Z = 0$, рис. 5.2а) до $\sim 500\text{--}510^\circ\text{C}$ после отжига в течение 400 ч ($Z = 0.48$, рис. 5.2д). Одновременно возрастает вклад “мягкой” компоненты, создаваемой в поле 0.018 Тл: её величина увеличивается примерно на 15–20%, что указывает на снижение магнитной жёсткости образца и согласуется с изменением параметров петли магнитного гистерезиса.

Совокупность наблюдаемых закономерностей позволяет интерпретировать выявленные изменения как результат прогрессирующей маггемитизации исходного титаномагнетита, протекающей без признаков гетерофазного окисления и без образования новых ферромагнитных минералов, таких как магнетит и гематит.

5.3 Характеристика магнитных состояний, сформированных при отжиге на воздухе, по результатам размагничивания

Магнитные состояния, формирующиеся при отжиге на воздухе, существенно зависят от ориентации поля $B_{\text{ан}}$ относительно исходной TRM.

Для серии образцов, отожжённых в поле, параллельном исходной TRM, компонента M_z остаётся близкой к исходной и несколько возрастает — от 30.0 до 33.9 А/м (табл. 5.1, рис. 5.3, подрисунки 1a, 1b). Поперечная компонента намагниченности при этом практически не изменяется по величине. В данной конфигурации вторичная CRM сонаправлена первичной TRM, поэтому в суммарной намагниченности их вклады складываются.

Для серии образцов, отожжённых в поле, перпендикулярном исходной TRM, наблюдается иная картина (табл. 5.1, рис. 5.3, подрисунки 2a, 2b). По мере роста степени окисления величина компоненты M_x , приобретённой в ходе отжига, возрастает от 0 до 6.1 А/м, тогда как M_z , связанная с исходной TRM, уменьшается от 28.0 до 21.6 А/м. Уменьшение M_z указывает на частичную магнитную релаксацию исходной термоостаточной намагниченности в зёрнах с низкими температурами блокирования при длительной изотермической выдержке при $T_{\text{ан}} = 260^\circ\text{C}$. В зёрнах титаномагнетита с температурами блокирования, равными или превышающими $T_{\text{ан}}$, исходная TRM сохраняется без существенных потерь; именно эта её высокотемпературная часть используется далее при определении палеонапряжённости в интервале 260–400°C.

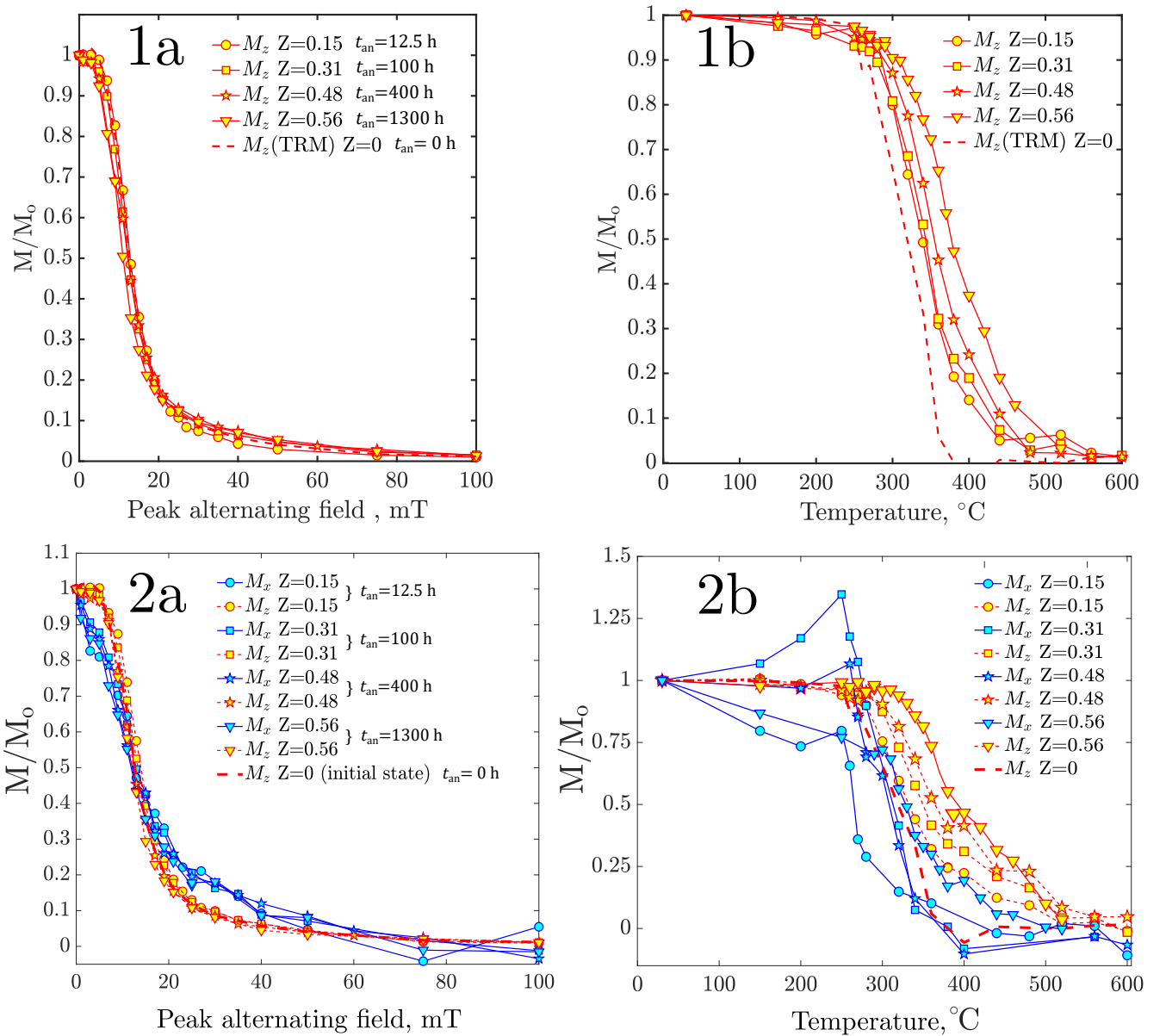


Рисунок 5.3. Ступенчатое размагничивание образцов базальта P72/4, подвергнутых однофазному окислению в магнитном поле различной ориентации относительно исходной термоостаточной намагниченности: (1a) AFD и (1b) TD для образцов, отождённых в поле, параллельном исходной TRM; (2a) AFD и (2b) TD для образцов, отождённых в поле, перпендикулярном исходной TRM. Нормированная интенсивность компонент M_x и M_z показана как функция амплитуды переменного поля и температуры. Красными пунктирными линиями обозначены кривые исходной TRM. Опубликовано в работе [A1].

Ступенчатое размагничивание показывает, что в серии $B_{an} \perp TRM$ в образцах выделяются две компоненты остаточной намагниченности с существенно перекрывающимися коэрцитивными спектрами и спектрами деблокирующих температур (рис. 5.3, подрисунки 2a, 2b). Компонента M_x , связанная с CRM, характеризуется более широким коэрцитивным спектром и повышенной устойчивостью в полях выше 17–20 мТл. Одновременно с увеличением времени отжига спектр деблокирующих температур первичной компоненты M_z

смещается в высокотемпературную область и достигает примерно 550°C . Такое поведение согласуется с ростом температуры Кюри и степени однофазного окисления.

Для серии $B_{\text{ан}} \parallel \text{TRM}$ результаты AFD- и TD-размагничивания выявляют только одну результирующую компоненту (рис. 5.3, подрисунки 1a, 1b). На диаграммах Зийдервельда CRM и TRM в этом случае не разделяются, что указывает на практически полное перекрытие их коэрцитивных спектров и спектров деблокирующих температур. При этом, как и в перпендикулярной серии, сохраняется общий сдвиг спектра деблокирующих температур в высокотемпературную область.

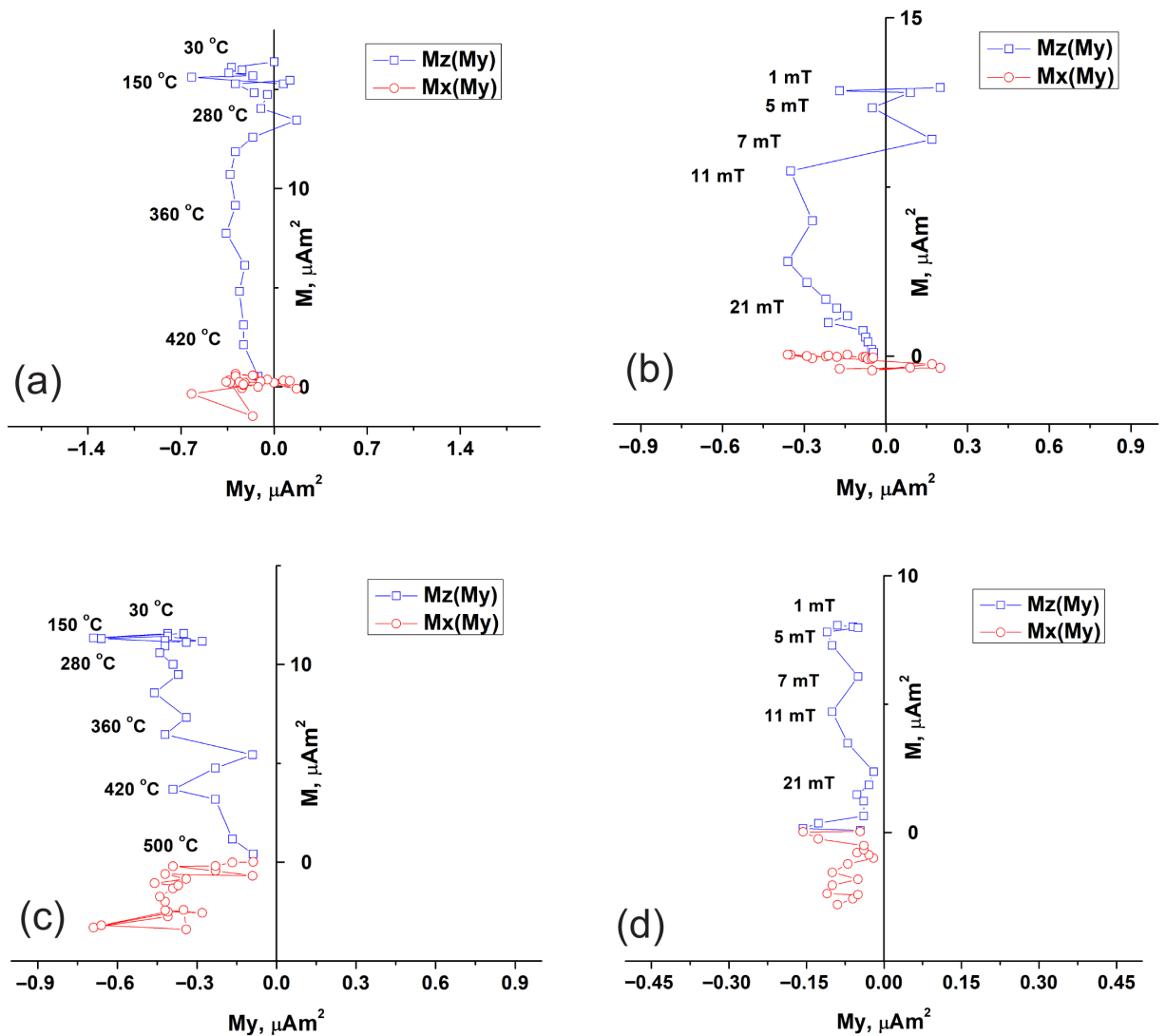


Рисунок 5.4. Диаграммы Зийдервельда для образцов базальта P72/4 после отжига при 260°C в течение 1300 ч: (a) TD при $B_{\text{ан}} \parallel \text{TRM}$; (b) AFD при $B_{\text{ан}} \perp \text{TRM}$; (c) TD при $B_{\text{ан}} \perp \text{TRM}$; (d) AFD при $B_{\text{ан}} \parallel \text{TRM}$. Синие квадраты соответствуют проекции вектора намагниченности на вертикальную плоскость M_z – M_x ; красные кружки — проекции на горизонтальную плоскость M_x – M_y . Опубликовано в работе [A1].

Диаграммы Зийдервельда (рис. 5.4) подтверждают различие между случаями разделения и неразделения CRM и TRM при размагничивании. Для состояния, сформированного при $B_{\text{ан}} \perp \text{TRM}$, на диаграммах AFD- и TD-размагничивания проявляется отклонение вектора в сторону поперечной компоненты, что соответствует присутствию CRM, наложенной на исходную TRM. Для состояния, сформированного при $B_{\text{ан}} \parallel \text{TRM}$, траектория вектора остаётся практически одномодальной, и раздельное выделение двух компонент не наблюдается.

Следовательно, магнитные состояния, возникающие при отжиге на воздухе, определяются как степень однофазного окисления, так и ориентацией поля $B_{\text{ан}}$ относительно исходной TRM. При $B_{\text{ан}} \perp \text{TRM}$ вторичная CRM проявляется как самостоятельная компонента, тогда как при $B_{\text{ан}} \parallel \text{TRM}$ CRM и TRM накладываются друг на друга и по данным стандартных процедур размагничивания (AFD, TD) не разделяются.

5.4 Определение палеонапряжённости методом Телье–Кое

Образцы базальта P72/4, окисленные в полях $B_{\text{ан}} \parallel \text{TRM}$ и $B_{\text{ан}} \perp \text{TRM}$, были исследованы по методу Телье в модификации Кое. Целью было определить, можно ли по частичной термоостаточной намагниченности (pTRM), приобретённой в интервале температур деблокирования 260–400°C, восстановить величину магнитного поля, в котором формировалась исходная лабораторная TRM (лабораторный аналог палеонапряжённости).

Пригодность исходного материала для определения палеонапряжённости была предварительно проверена в тестовом эксперименте на образце, не подвергавшемся окислительному отжигу. В этом опыте лабораторная TRM создавалась охлаждением образца от 400°C до комнатной температуры в магнитном поле $B_{\text{TRM}} = 50$ мкТл. Как видно из рис. 5.5, для образца P72/4(95) получено $B_{\text{calc}} = 48.9$ мкТл, что хорошо соответствует полю создания TRM. Диаграмма Араи–Нагаты в целом близка к линейной, а диаграмма Зийдервельда для нуль-полевых шагов содержит один устойчивый линейный сегмент. Статистические параметры определения также подтверждают его надёжность: $q = 19.25$, $g = 0.92$, $f = 0.96$, а $\text{DRAT}_{\text{mean}} = 2.2\%$ (табл. 5.2). Это свидетельствует о том, что исходный материал в целом пригоден для корректного определения палеонапряжённости.

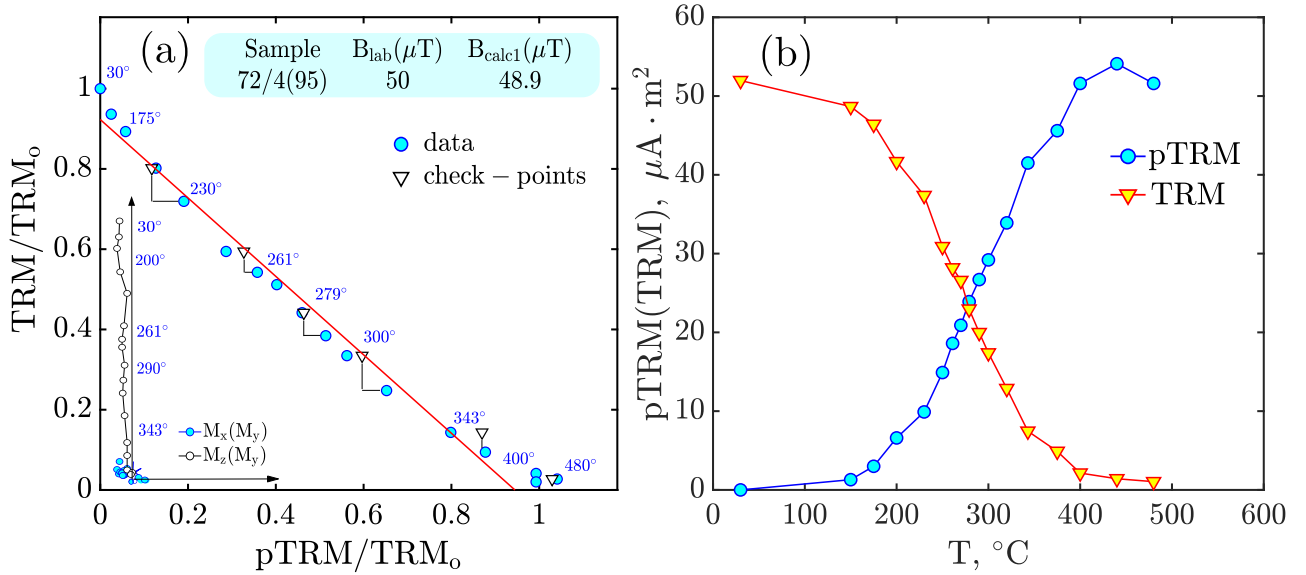


Рисунок 5.5. Диаграмма Арай–Нагаты для исходной лабораторной TRM образца P72/4(95) (a) и зависимости NRM(T) и $pTRM(T)$ (b), полученные в процедуре Телье–Кое. Врезки в левом нижнем углу показывают диаграммы Зийдervельда для нулеполевых шагов. Поле создания исходной TRM: $B_{TRM} = 50$ мкТл. Опубликовано в работе [A1].

Статистические параметры исходного определения подтверждают его надёжность: $q = 19.25$, $g = 0.92$, $f = 0.96$, а $DRAT_{mean} = 2.2\%$ (табл. 5.2). Для образца P72/4(95) получено $B_{calc} = 48.9$ мкТл, что хорошо согласуется с лабораторным полем создания TRM ($B_{TRM} = 50$ мкТл). Диаграмма Арай–Нагаты в целом близка к линейной, а диаграмма Зийдervельда для нуль-полевых шагов содержит один устойчивый линейный сегмент, что указывает на пригодность исходного материала для корректного определения палеонапряжённости.

Небольшие отклонения от идеального линейного поведения на диаграмме Арай–Нагаты (рис. 5.5) проявляются в двух температурных интервалах. Ниже $150^{\circ}C$ они, вероятно, связаны с вкладом вязкой намагниченности, тогда как выше $343^{\circ}C$ начинают проявляться химические изменения магнитных носителей в ходе термического воздействия. Существенно, что эти высокотемпературные изменения наблюдаются даже при выполнении эксперимента Телье в инертной атмосфере аргона. Следовательно, нельзя исключить, что характерный “загиб” диаграммы Арай–Нагаты определяется не только химическими изменениями, но и другой физической причиной.

Для окисленных образцов при всех исследованных временах отжига, соответствующих различным стадиям однофазного окисления, диаграммы Арай–Нагаты характеризуются двумя линейными сегментами: $260\text{--}360^{\circ}C$ и $360\text{--}420^{\circ}C$ (рис. 5.6). Нижний сегмент связан преимущественно с той частью на-

магнитности, которая сохраняет свойства исходной TRM, тогда как верхний сегмент во всё большей степени определяется вкладом химически преобразованных зёрен.

Для серии $B_{an} \parallel TRM$ интервал 260–360°C даёт наиболее надёжные оценки. Так, для образца 72/4(98) после 400 ч отжига получено $B_{calc1} = 48.5$ мкТл, то есть практически полное совпадение с $B_{TRM} = 50$ мкТл. При более глубоком окислении, однако, точность ухудшается: образец 72/4(138) после 1300 ч даёт $B_{calc1} = 60.2$ мкТл, то есть завышение примерно на 20%. Верхний сегмент 360–420°C в этой серии систематически даёт менее надёжные оценки.

Для серии $B_{an} \perp TRM$ определения оказываются менее устойчивыми уже на ранних стадиях окисления. После 12.5 ч отжига получено значительное завышение: образец 72/4(153) даёт $B_{calc1} = 69.2$ мкТл. При более длительных отжигах, напротив, оценки систематически занижаются: для образцов 72/4(157) и 72/4(160) при $Z = 0.48$ и 0.56 получено по 41.2 мкТл. Таким образом, в случае перпендикулярной ориентации поля направление смещения меняется от завышения к занижению по мере роста степени окисления.

Таблица 5.2. Определения абсолютной палеонапряжённости по методу Телье–Кое для базальта P72/4 после отжига при 260°C в магнитном поле 50 мкТл, ориентированном параллельно и перпендикулярно исходной TRM. Поле процедуры Телье–Кое B_{lab} и поле создания исходной TRM B_{TRM} были равны 50 мкТл. Опубликовано в работе [A1].

Номер образца	t_{an} , ч	Ориентация поля	Z	ΔT , °C	B_{calc1} , мкТл	N	g	f	$ b $	$\sigma(b)$	q	DRAT _{mean} , %
95	0	–	0	20–400	48.9	15	0.92	0.96	0.98	0.0447	19.25	2.2
92	12.5	$\parallel$	0.15	260–360	51.8	10	0.86	0.59	1.04	0.0221	23.89	1.7
153	12.5	$\perp$	0.15	260–360	69.2	11	0.87	0.58	1.38	0.0239	29.37	6.4
96	100	$\parallel$	0.31	260–360	52.5	10	0.87	0.55	1.05	0.0142	35.59	1.0
155	100	$\perp$	0.31	260–360	51.4	11	0.86	0.50	1.03	0.0275	15.97	3.4
98	400	$\parallel$	0.48	260–360	48.5	10	0.84	0.49	0.97	0.0180	22.38	3.6
157	400	$\perp$	0.48	260–360	41.2	11	0.84	0.40	0.82	0.0226	12.33	6.9
138	1300	$\parallel$	0.56	260–360	60.2	10	0.80	0.36	1.20	0.0162	21.26	5.5
160	1300	$\perp$	0.56	260–360	41.2	11	0.79	0.35	0.82	0.0142	15.89	7.2

Примечания: t_{an} — время отжига; ΔT — температурный интервал определения B_{calc} ; N — число репрезентативных точек; b — наклон линии регрессии; g — фактор разрыва; f — доля использованной остаточной намагнитченности; $\sigma(b)$ — стандартная ошибка наклона; $q = |b|fg/\sigma_b$ — параметр качества; Mean DRAT — среднее относительное отклонение check-point от линии аппроксимации.

Эксперименты показали, что точность палеоинтенсивностных определений при $T_{an} = 260^\circ\text{C}$ зависит не только от степени однофазного окисления, но

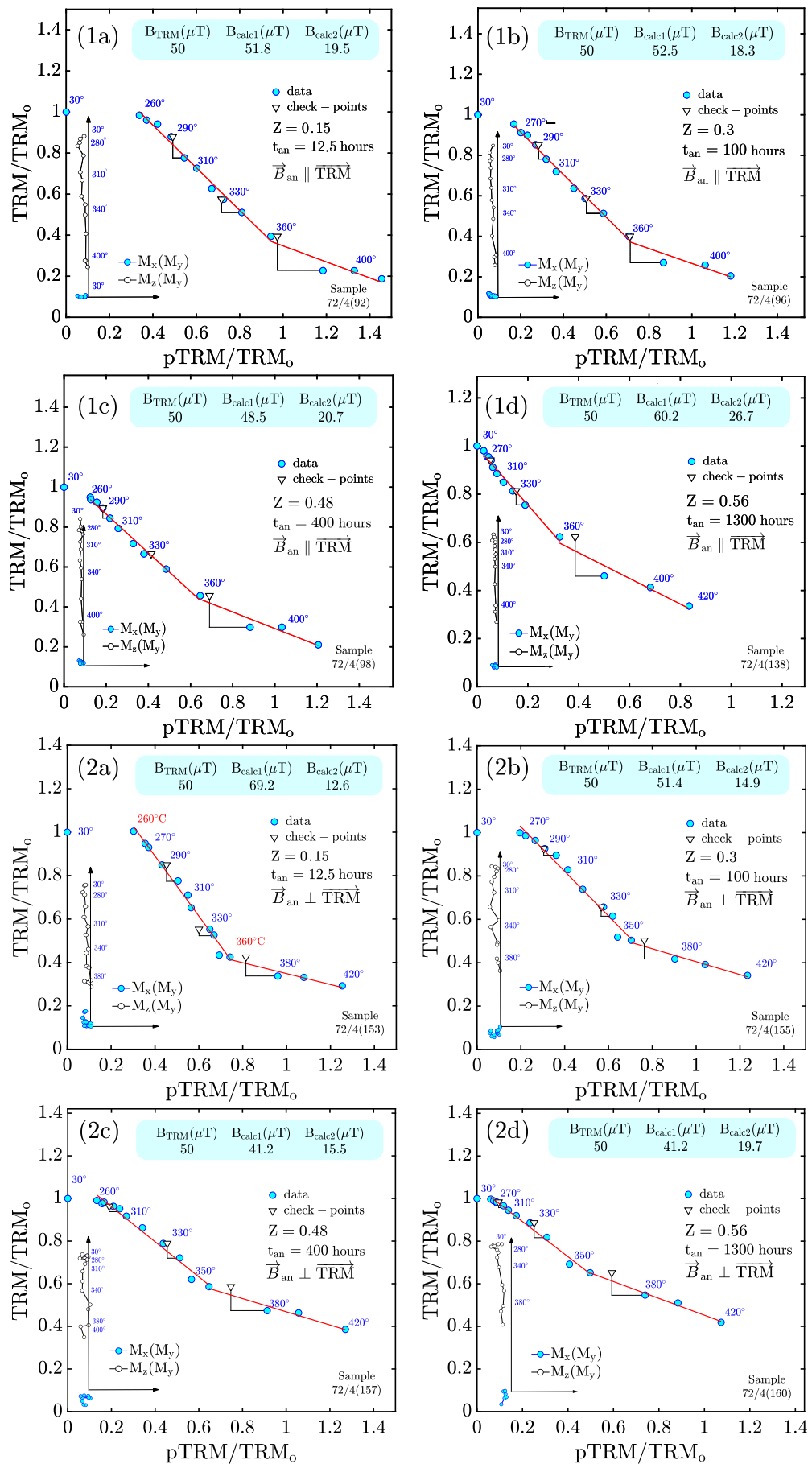


Рисунок 5.6. Диаграммы Арай-Нагаты для образцов базальта P72/4 после отжига в магнитном поле 50 мкТл. Графики 1a–1d: поле отжига ориентировано параллельно исходной TRM. Графики 2a–2d: поле отжига ориентировано перпендикулярно исходной TRM. Продолжительности отжига: (a) $t_{an} = 12.5$ ч, (b) $t_{an} = 100$ ч, (c) $t_{an} = 400$ ч, (d) $t_{an} = 1300$ ч. Диаграммы Зийдervельда (в левом нижнем углу каждого рисунка) для нулеполевых шагов; красная линия задаёт наклон, используемый для расчёта B_{calc} . Опубликовано в работе [A1].

и от взаимной ориентации поля окислительного отжига и исходной TRM. Такое поведение естественно связать с магнитостатическими взаимодействиями в зёрнах типа «ядро–оболочка», формирующихся на промежуточных стадиях окисления [70].

В случае $B_{\text{ан}} \perp \text{TRM}$ при сравнительно малых степенях окисления магнитостатическое взаимодействие между менее окисленным ядром и более окисленной оболочкой затрудняет формирование pTRM вдоль лабораторного поля в циклах Телье–Кое. Это приводит к завышению B_{calc} . По мере роста степени окисления различия между ядром и оболочкой уменьшаются, вклад химической составляющей возрастает, и смещение B_{calc} меняет знак — возникает систематическое занижение.

В случае $B_{\text{ан}} \parallel \text{TRM}$ намагниченности ядра и оболочки в большинстве зёрен ориентированы близко к направлению лабораторного поля B_{lab} в циклах Телье–Кое. Поэтому влияние магнитостатического взаимодействия здесь слабее, а в интервале 260–360°C метод способен достаточно точно восстанавливать поле создания исходной TRM, по крайней мере при умеренной степени окисления.

Переход к верхнему температурному сегменту ($> 360^\circ\text{C}$) в обеих конфигурациях сопровождается ухудшением надёжности результатов. Это указывает на то, что высокотемпературная часть диаграмм Арай–Нагаты уже в значительной степени определяется химически преобразованной составляющей намагниченности и сопутствующими минералогическими изменениями в ходе нагревов.

5.5 Выводы к главе

По результатам выполненных экспериментов можно сделать следующие выводы.

1. Разработана и апробирована методика лабораторного моделирования частичного химического перемагничивания TRM титаномagnetита при вторичном тепловом воздействии, аналогичном воздействию магматической интрузии. Методика позволяет контролируемо формировать CRM на фоне сохраняющейся высокотемпературной части исходной TRM.
2. При лабораторных отжигах на воздухе происходит однофазное окисление титаномagnetита. Изотермический отжиг при 260°C приводит к

- росту T_{c1} от 260°C до 370–435°C, увеличению M_s от 2400 до 3030 А/м и снижению коэрцитивной силы от 17.3 до 14.3 мТл. Возврат температуры Кюри окисленного в лаборатории титаномагнетита к исходному значению после нагрева до 600°C в среде аргона подтверждает вывод о однофазном характере окисления, сделанный ранее в главе 4.
3. Надёжность определения величины магнитного поля методом Телье–Кое по базальтам, содержащим однофазно-окисленный титаномагнетит, зависит от направления магнитного поля относительно исходной TRM, действовавшего во время окисления, а также от степени окисления. В случае $B_{an} \parallel$ TRM метод Телье–Кое даёт наиболее надёжные определения поля на умеренных стадиях окисления термонамагниченного титаномагнетита: B_{calc} , рассчитанное по интервалу 260–360°C, для образцов со степенью окисления $Z \leq 0.48$ отличается от поля создания TRM не более чем на 5%. При $Z = 0.56$ величина B_{calc} оказывается завышенной на 20.4%.
 4. При $B_{an} \perp$ TRM метод Телье–Кое даёт ненадёжные определения величины поля как при низкой, так и при высокой степени окисления: при $Z = 0.15$ получаются завышенные значения B_{calc} (на 38%), а при $Z = 0.48$ –0.56 — заниженные (на 18%).
 5. Ошибка в восстановлении величины поля создания TRM, предположительно, связана с магнитостатическим взаимодействием окисленной оболочки зёрен и неокисленного (или слабо окисленного) ядра, которое по-разному проявляется при параллельной и перпендикулярной ориентации поля относительно исходной TRM в процессе формирования химической намагниченности.

Таким образом, определение палеонапряжённости в базальтах, испытавших вторичное тепловое воздействие интрузий, требует учёта как степени однофазного окисления титаномагнетита, так и взаимной ориентации первичного поля и поля, в котором протекало последующее химическое преобразование. Использование только формальных статистических критериев без анализа магнитоминералогического состояния образца может приводить к искажённым оценкам палеонапряжённости.

Заключение

В диссертационной работе в лабораторных условиях воспроизведены начальные сценарии постмагматических окислительных преобразований природного титаномагнетита на воздухе и исследовано их влияние на остаточную намагниченность и результаты палеомагнитных определений в базальтах. Это позволило установить закономерности формирования и проявления химической остаточной намагниченности при однофазном низкотемпературном окислении титаномагнетита, определить признаки её присутствия в составе естественной остаточной намагниченности, разработать методику лабораторного моделирования частичного химического перемагничивания при вторичном тепловом воздействии и оценить пределы корректного применения метода Телье–Кое. Полученные результаты уточняют физическую природу вторичных магнитных компонент в однофазно-окисленном титаномагнетите, повышают надёжность палеомагнитных определений и могут быть использованы при интерпретации данных по базальтам океанической коры, рифтовых зон и магматических провинций, для которых низкотемпературные окислительные преобразования распространены.

Следующие основные результаты диссертационного исследования обосновывают **положения, выносимые на защиту**:

1. В главе 3 показано, что при изотермическом отжиге базальта П72-4 при $T_{\text{ан}} = 355^{\circ}\text{C}$, превышающем точку Кюри исходной фазы, формируется химическая остаточная намагниченность. Установлено, что в процедуре Телье–Кое эта намагниченность имеет сходный с термоостаточной намагниченностью спектр температур деблокирования и даёт заниженные значения расчётного поля по сравнению с полем её формирования (100 мкТл). Для состояний после 4.5, 16.5 и 40.5 часов отжига значения B_{calc} составляют соответственно 42, 48 и 84 мкТл, что соответствует занижению на 55%, 48–52% и 16–34%. Для наиболее окисленного состояния высокотемпературная часть диаграмм Араи–Нагаты дополнительно искажается вследствие минералогических изменений титаномаггемита в ходе самой процедуры Телье–Кое, так что получаемые оценки перестают быть надёжными. Тем самым показано, что химическая остаточная намагниченность, формирующаяся при однофазном окислении титаномагнетита выше точки Кюри исходной фазы, в процедуре Телье–Кое практически неотличима от термоостаточной намагниченности и характеризуется заниженными значениями B_{calc} .

Эти результаты обосновывают **первое защищаемое положение:**

«Химическая остаточная намагниченность, образованная при однофазном окислении титаномагнетита выше точки Кюри исходной фазы, имеет сходный с термоостаточной намагниченностью спектр температур деблокирования, а метод Телье-Кое дает заниженное поле ее формирования».

2. В главах 3 и 4 показано, что наличие вторичной химической остаточной намагниченности в естественной остаточной намагниченности однофазно-окисленного титаномагнетита диагностируется по совокупности признаков, включающей эффект термической гомогенизации и особенности поведения остаточной намагниченности при размагничивании. После окислительного отжига при 260°C в магнитном поле 50 мкТл в течение 12.5, 100, 400 и 1300 часов нагрев образцов в инертной среде аргона до 600°C приводит к снижению температуры Кюри до значений, близких к исходному состоянию; разность ΔT_c между температурой Кюри до и после такой гомогенизации используется как параметр, отражающий степень однофазного окисления Z . Для исследованных состояний степень окисления возрастает от $Z \sim 0.3$ после 100 часов отжига до $Z = 0.42\text{--}0.69$ после 400–1300 часов. Показано также, что при размагничивании изменяется относительная устойчивость компонент остаточной намагниченности; наиболее отчетливо это проявляется в поведении компоненты, коллинеарной полю окислительного отжига, для которой наблюдаются аномальный рост на начальных ступенях размагничивания и последующее ускоренное разрушение, что указывает на возможное частичное самообращение намагниченности. Сопоставление результатов АФ- и термического размагничивания показывает, что вторичная химическая составляющая входит в состав NRM, осложняет выделение первичного палеонаправления и при прогрессирующем однофазном окислении приводит к его искажению.

Эти результаты обосновывают **второе защищаемое положение:**

«Химическая намагниченность однофазно-окисленного титаномагнетита в базальтах устанавливается по наличию максимума на кривой размагничивания и снижению температуры Кюри при нагреве в инертной среде».

3. В главе 5 разработана и апробирована методика лабораторного моделирования низкотемпературного однофазного окисления титаномагнетита в результате вторичного теплового воздействия, позволяющая воспроизводить состояния с наложением вторичной химической остаточной намагниченности на ранее сформированную термоостаточную намагниченность. Эксперименталь-

ная схема включает формирование исходной лабораторной TRM как аналога первичной палеомагнитной записи, её частичное снятие нагревом до 260°C в нулевом поле с сохранением высокотемпературной pTRM, а затем изотермический отжиг при той же температуре в магнитном поле $B_{ан} = 50$ мкТл в течение 12.5, 100, 400 и 1300 ч. В результате в образце воспроизводится смешанное состояние остаточной намагниченности, представляющее собой суперпозицию сохранившейся pTRM и новообразованной CRM. Использование двух предельных ориентаций поля окисления — параллельной и перпендикулярной исходной TRM — позволяет моделировать различные сценарии вторичного химического перемагничивания при тепловом воздействии на уже термонамагниченную породу.

Эти результаты обосновывают **третье защищаемое положение:**

«Методика лабораторного моделирования однофазного окисления титаномагнетита, воспроизводящая формирование химической намагниченности на фоне частично сохраняющейся первичной термоостаточной намагниченности».

В той же главе показано, что корректность определения поля методом Телье–Кое зависит одновременно от степени однофазного окисления и ориентации поля отжига. При $B_{ан} \parallel$ TRM в интервале 260–360°C наиболее надёжные результаты получены на умеренных стадиях окисления: при $Z \approx 0.48$ значение $B_{calc} = 48.5$ мкТл практически совпадает с полем создания исходной TRM (50 мкТл). При дальнейшем росте степени окисления до $Z = 0.56$ точность заметно ухудшается и возникает завышение до 60.2 мкТл. При $B_{ан} \perp$ TRM искажения проявляются уже на ранней стадии: при $Z = 0.15$ получено завышение до 69.2 мкТл, тогда как при $Z = 0.48$ и 0.56 расчётное поле снижается до 41.2 мкТл. Следовательно, корректное определение величины поля сохраняется лишь при умеренной степени однофазного окисления, практически до $Z \leq 0.5$, и при направлении поля окисления, близком к направлению первичной TRM. При поле, перпендикулярном TRM, метод даёт искажённые значения расчётного поля, причём знак смещения зависит от стадии окисления.

Эти результаты обосновывают **четвёртое защищаемое положение:**

«Палеонапряженность, определенная по остаточной намагниченности однофазно-окисленного титаномагнетита зависит от направления магнитного поля, действовавшего в процессе окисления: при параллельной ориентации метод Телье–Кое дает надежное определение поля при степени окисления

меньше 0.5, при перпендикулярной ориентации — определения поля ненадежны».

Проведённое исследование, конечно, не исчерпывает всех аспектов поставленной проблемы и позволяет обозначить теоретические и практические направления её дальнейшей разработки.

С теоретической точки зрения дальнейшая разработка темы связана с необходимостью построения физически обоснованной теории химического намагничивания неоднородных зёрен, прежде всего частиц с вихревой магнитной структурой, для которых релаксационные процессы и механизмы формирования CRM в настоящее время остаются изученными недостаточно полно. С практической же точки зрения перспективным представляется расширение экспериментальной базы за счёт постановки аналогичных опытов на более широком классе природных образцов, что позволит выявить особенности химического перемангничивания ансамблей титаномагнетита иного химического состава и морфологии.

Словарь терминов

AF-размагничивание (AFD) : Размагничивание переменным магнитным полем; метод магнитной чистки, при котором остаточная намагниченность последовательно разрушается в полях возрастающей амплитуды.

CRM (chemical remanent magnetization) : Химическая остаточная намагниченность, приобретаемая в процессе химического преобразования магнитного минерала в присутствии внешнего магнитного поля.

CRM_t : Химическая остаточная намагниченность, сформированная за время изотермической выдержки t .

Диаграмма Араи–Нагаты : Графическое представление результатов эксперимента Телье–Кое, на котором сопоставляются разрушение исходной остаточной намагниченности и приобретение pTRM.

Диаграмма Зийдервельда : Векторная диаграмма ступенчатого размагничивания, используемая для выделения компонент остаточной намагниченности по их направлению и устойчивости.

Маггемитизация : Однофазное окисление магнетита или титаномagnetита с образованием катион-дефицитной шпинели с сохранением исходной кристаллической структуры.

NRM (natural remanent magnetization) : Естественная остаточная намагниченность горной породы, сформированная в природных условиях.

Однофазное окисление титаномagnetита : Окислительное преобразование титаномagnetита, происходящее без распада исходной шпинельной структуры и сопровождающееся образованием катион-дефицитного титаномagnetита.

Оксираспад : Распад метастабильной окисленной магнитной фазы с образованием новых минеральных компонентов, отличающихся по магнитным свойствам от исходной фазы.

pTRM (partial thermoremanent magnetization) : Парциальная термоостаточная намагниченность, приобретаемая при охлаждении в магнитном поле в заданном температурном интервале.

pTRM-check : Контрольная проверка в методе Телье–Кое, предназначенная для выявления минералогических изменений образца в ходе процедуры.

PSD (pseudo-single-domain): псевдооднодоменное состояние, соответствующее переходной области между SD- и MD-пределами; в современных

микромагнитных представлениях оно обычно связано с неоднородными конфигурациями намагниченности, включая вихревые и близкие к ним состояния с замыканием магнитного потока. :

Терморазмагничивание (TD): метод магнитной чистки, основанный на последовательном нагреве образца в нулевом магнитном поле до возрастающих температур, при котором компоненты остаточной намагниченности разрушаются в соответствии со спектром температур их деблокирования.

Термомагнитная кривая $M(T)$: Зависимость намагниченности от температуры, используемая для определения температуры Кюри и выявления магнитных фаз.

TRM (thermoremanent magnetization) : Термоостаточная намагниченность, приобретаемая при охлаждении ферромагнитного минерала в магнитном поле через область температур блокирования.

Степень окисления Z : Безразмерный параметр, количественно характеризующий степень однофазного окисления титаномагнетита(степень катионной дефицитности).

Список литературы

1. *Bleil U., Petersen N.* Variations in magnetization intensity and low-temperature titanomagnetite oxidation of ocean floor basalts // *Nature*. — 1983. — Vol. 301. — P. 384—388.
2. *Johnson H., Merrill R.* Low-temperature oxidation of a titanomagnetite and the implications for paleomagnetism // *Journal of Geophysical Research*. — 1973. — Vol. 78, no. 23. — P. 4938—4949.
3. *Dunlop D. J., Özdemir Ö.* Rock magnetism: fundamentals and frontiers. — Cambridge University Press, 1997. — (Cambridge Studies in Magnetism ; 3).
4. *Draeger U., Prévot M., Poidras T., Riisager J.* Single-domain chemical, thermochemical and thermal remanences in a basaltic rock // *Geophysical Journal International*. — 2006. — Vol. 166, no. 1. — P. 12—32.
5. *Грибов С. К., Долотов А. В., Щербаков В. П.* Экспериментальное моделирование химической остаточной намагниченности и методики Телье на титаномagnetитсодержащих базальтах // *Физика Земли*. — 2017. — № 2. — С. 109—128.
6. *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 Remanence // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 2019. — Vol. 124, no. 8. — P. 7616—7632.
7. *Грибов С. К., Щербаков В. П., Цельмович В. А., Афиногенова Н. А.* Свойства ортогональных диаграмм и диаграмм Араи–Нагаты на титаномagnetитсодержащих базальтах с лабораторно индуцированными взаимно перпендикулярными термоостаточной и химической остаточной намагниченностями // *Физика Земли*. — 2025. — № 5. — С. 154—169.
8. *Shcherbakov V., Lhuillier F., Sycheva N.* Exact analytical solutions for kinetic equations describing thermochemical remanence acquisition for single-domain grains: Implications for absolute paleointensity determinations // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 2021. — T. 126, № 5. — e2020JB021536.

9. *Shcherbakov V., McClelland E., Shcherbakova V.* A model of multidomain thermoremanent magnetization incorporating temperature-variable domain structure // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth.* — 1993. — Vol. 98, B4. — P. 6201—6216.
10. *Кудрявцева Г. П., Гаранин В. К., Жилева В. А., Трухин В. И.* Магнетизм и минералогия природных ферромагнетиков. — Москва : Изд-во Моск. ун-та, 1982. — 294 с.
11. *Нагата Т.* Магнетизм горных пород / под ред. А. Г. Калашников. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1956. — 210 с.
12. *Трухин В. И.* Введение в магнетизм горных пород. — Москва : Издательство Московского университета, 1973. — 275 с.
13. *Hunt C. P., Moskowitz B. M., Banerjee S. K.* Magnetic Properties of Rocks and Minerals // *Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants.* Vol. 3 / ed. by T. J. Ahrens. — Washington, DC : American Geophysical Union, 1995. — P. 189—204. — (AGU Reference Shelf).
14. *Verwey E., Haayman P.* Electronic conductivity and transition point of magnetite (“Fe₃O₄”) // *Physica.* — 1941. — Vol. 8, no. 9. — P. 979—987.
15. *Özdemir Ö., Dunlop D. J., Moskowitz B. M.* The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite // *Geophysical Research Letters.* — 1993. — Vol. 20, no. 16. — P. 1671—1674.
16. *Aragón R., Buttrey D. J., Shepherd J. P., Honig J. M.* Influence of non-stoichiometry on the Verwey transition // *Physical Review B.* — 1985. — Vol. 31, no. 1. — P. 430—436.
17. *Buddington A. F., Lindsley D. H.* Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents // *Journal of Petrology.* — 1964. — Vol. 5. — P. 310—357.
18. *Haggerty S. E.* Opaque Mineral Oxides in Terrestrial Igneous Rocks // *Oxide Minerals.* Vol. 3 / ed. by D. Rumble. — Washington, DC : Mineralogical Society of America, 1976. — Hg101—Hg300. — (Reviews in Mineralogy).
19. *Ishikawa Y., Sato S., Syono Y.* Neutron and Magnetic Studies of a Single Crystal of Fe₂TiO₄ // *Journal of the Physical Society of Japan.* — 1971. — T. 31, № 2. — C. 452—460.

20. *Akimoto S., Katsura T., Yoshida M.* Magnetic Properties of $\text{TiFe}_2\text{O}_4\text{--Fe}_3\text{O}_4$ System and Their Change with Oxidation // Journal of Geomagnetism and Geoelectricity. — 1957. — T. 9, № 4. — C. 165—178.
21. *Tanaka H., Kono M.* Mössbauer Spectra of Titanomagnetite A Reappraisal // Journal of geomagnetism and geoelectricity. — 1987. — Vol. 39, no. 8. — P. 463—475.
22. *Ôno K., Chandler L., Ito A.* Mössbauer study of the ulvöspinel, Fe_2TiO_4 // Journal of the Physical Society of Japan. — 1968. — Vol. 25, no. 1. — P. 174—176.
23. *Ishikawa Y.* Magnetic properties of a single crystal of Fe_2TiO_4 // Physics Letters A. — 1967. — T. 24, № 13. — C. 725—727.
24. *Akimoto S.* Thermo-magnetic study of ferromagnetic minerals contained in igneous rocks // J. Geomagn. Geoelectr. — 1955. — Vol. 6. — P. 1—14.
25. *Chevallier R., Bolfa J., Mathieu S.* Titanomagnétites et ilmenites ferromagnétiques: étude optique, radiocristallographique, chimique // Bull. Soc. fr. minér. cristallogr. — 1955. — Vol. 78. — P. 307—346.
26. *Gorter E. W.* Saturation magnetization and crystal chemistry of ferrimagnetic oxides // Philips Res. Rep. — 1957. — Vol. 9. — P. 295—320.
27. *O'Reilly W., Banerjee S. K.* Cation distribution in titanomagnetites $(1-x)\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--}x\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ // Physics Letters. — 1965. — Vol. 17, no. 3. — P. 237—238.
28. *Ishikawa Y., Syono Y., Akimoto S.* Neutron Diffraction Study of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{TiO}_4$ Series // Annual Progress Report of the Rock Magnetism Research Group in Japan. — 1964. — P. 14—20.
29. *Forster R. H., Hall E. O.* A neutron and X-ray diffraction study of ulvöspinel, Fe_2TiO_4 // Acta Crystallographica. — 1965. — Vol. 18, no. 5. — P. 857—862.
30. *Wechsler B. A., Lindsley D. H., Prewitt C. T.* Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites $(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4)$ // American Mineralogist. — 1984. — Vol. 69, no. 7/8. — P. 754—770.

31. *Stephenson A.* The temperature dependent cation distribution in titanomagnetites // Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society. — 1969. — Vol. 18, no. 2. — P. 199—210.
32. *Kakol Z., Sabol J., Honig J. M.* Cation distribution and magnetic properties of titanomagnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x < 1$) // Physical Review B. — 1991. — Vol. 43, no. 1. — P. 649—654.
33. *Lattard D., Engelmann R., Kontny A., Sauerzapf U.* Curie temperatures of synthetic titanomagnetites in the Fe–Ti–O system: Effects of composition, crystal chemistry, and thermomagnetic methods // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. — 2006. — Vol. 111, B12. — B12S28.
34. *Vegard L.* Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome // Zeitschrift für Physik. — 1921. — Vol. 5, no. 1. — P. 17—26.
35. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography. — 1976. — Vol. 32, no. 5. — P. 751—767.
36. *Keefer C. M., Shive P. N.* Curie temperature and lattice constant reference contours for synthetic titanomagemites // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. — 1981. — Vol. 86, B2. — P. 987—998.
37. *Bowles J. A., Jackson M. J., Berquó T. S., Sølheid P. A., Gee J. S.* Inferred time- and temperature-dependent cation ordering in natural titanomagnetites // Nature Communications. — 2013. — Vol. 4, no. 1. — P. 1916.
38. *Jackson M., Bowles J. A.* Curie temperatures of titanomagnetite in ignimbrites: Effects of emplacement temperatures, cooling rates, exsolution, and cation ordering // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. — 2014. — Vol. 15, no. 11. — P. 4343—4368.
39. *Bowles J. A., Jackson M. J.* Effects of titanomagnetite reordering processes on thermal demagnetization and paleointensity experiments // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. — 2016. — Vol. 17, no. 12. — P. 4848—4858.
40. *Kosterov A., Surovitskii L., Maksimochkin V., Yanson S., Smirnov A.* Tracing titanomagnetite alteration with magnetic measurements at cryogenic temperatures // Geophysical Journal International. — 2023. — Vol. 235, no. 3. — P. 2268—2284.

41. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. В десяти томах. Том VIII. Электродинамика сплошных сред / под ред. Л. П. Питаевский. — Москва : Физматлит, 2023. — 656 с.
42. *Глазов М. М.* Физика конденсированного состояния. Курс лекций. — Москва : Издательский дом Высшей школы экономики, 2024. — 296 с. — E-book ISBN 978-5-7598-4060-2, doi:10.17323/978-5-7598-2948-5.
43. *Brown W. F.* Micromagnetics. — New York : Interscience Publishers, 1963. — (Interscience tracts on physics and astronomy, no. 18). — Reprinted with corrections in 1978 by R. E. Krieger Pub. Co., Huntington, N.Y.
44. *Куттель Ч.* Введение в физику твердого тела / под ред. А. А. Гусев ; пер. А. А. Гусев, А. В. Пахнев. — Москва : Наука, 1978. — 791 с.
45. *Stoner E. C., Wohlfarth E. P.* A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. — 1948. — Vol. 240, no. 826. — P. 599—642.
46. *Usov N., Serebryakova O.* Non uniform micromagnetic states in spheroidal magnetite nanoparticles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2023. — Vol. 588. — P. 171345.
47. *Usov N., Serebryakova O.* Magnetization Processes in Non-Single Domain Magnetite Particles // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2024. — Vol. 88, Suppl 1. — S5—S12.
48. *Usov N., Serebryakova O., Nesmeyanov M.* Circular domain walls in submicron magnetite particles // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2025. — P. 173081.
49. *Cych B., Paterson G. A., Nagy L., Williams W., Moskowitz B.* Magnetic Domain States and Critical Sizes in the Titanomagnetite Series // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. — 2024. — Vol. 129, no. 6. — e2024JB028805.
50. *Butler R. F., Banerjee S. K.* Theoretical single-domain grain size range in magnetite and titanomagnetite // Journal of Geophysical Research. — 1975. — Vol. 80, no. 29. — P. 4049—4058.

51. *Dunlop D. J.* Superparamagnetic and single-domain threshold sizes in magnetite // *Journal of Geophysical Research*. — 1973. — Vol. 78, no. 12. — P. 1780—1793.
52. *Bando Y., Kiyama M., Yamamoto N., Takada T., Shinjo T., Takaki H.* The Magnetic Properties of α -Fe₂O₃ Fine Particles // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1965. — Vol. 20, no. 11. — P. 2086.
53. *Argyle K. S., Dunlop D. J.* Theoretical domain structure in multidomain magnetite particles // *Geophysical Research Letters*. — 1984. — Vol. 11, no. 3. — P. 185—188.
54. *Soffel H. C.* The single-domain-multidomain transition in natural intermediate titanomagnetites // *Zeitschrift f"ur Geophysik*. — 1971. — Vol. 37. — P. 451—470.
55. *Moskowitz B. M.* Theoretical grain-size limits for single-domain, pseudo-single-domain and multidomain behavior in titanomagnetite (x = 0.6) as a function of low-temperature oxidation // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1980. — Vol. 47, no. 2. — P. 285—293.
56. *Dunlop D. J.* Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 2002. — Vol. 107, B3. — EPM—4.
57. *Dunlop D. J.* Hysteresis properties of magnetite and their dependence on particle size: A test of pseudo-single-domain remanence models // *J. Geophys. Res.* — 1986. — Vol. 91. — P. 9569—9584.
58. *Day R.* TRM and its variation with grain size // *J. Geomag. Geoelec.* — 1977. — Vol. 29. — P. 233—265.
59. *Jiles D. C., Atherton D. L.* Theory of ferromagnetic hysteresis // *Journal of magnetism and magnetic materials*. — 1986. — Vol. 61, no. 1/2. — P. 48—60.
60. *de Groot L. V., Fabian K., Bakelaar I. A., Dekkers M. J.* Magnetic force microscopy reveals meta-stable magnetic domain states that prevent reliable absolute palaeointensity experiments // *Nature Communications*. — 2014. — Vol. 5. — P. 4548.

61. *Day R., Fuller M., Schmidt V.* Hysteresis properties of titanomagnetics: grain-size and compositional dependence // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 1977. — Vol. 13, no. 4. — P. 260—267.
62. *O'Donovan J. B., Facey D., O'Reilly W.* The magnetization process in titanomagnetite ($\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$) in the 1–30 μm particle size range // *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.* — 1986. — Vol. 87. — P. 897—916.
63. *Roberts A. P., Tauxe L., Heslop D., Zhao X., Jiang Z.* A critical appraisal of the “Day” diagram // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 2018. — Vol. 123, no. 4. — P. 2618—2644.
64. *Harrison R. J., Dunin-Borkowski R. E., Putnis A.* Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2002. — Vol. 99, no. 26. — P. 16556—16561.
65. *Haggerty S. E.* Opaque Mineral Oxides in Terrestrial Igneous Rocks // *Oxide Minerals*. Vol. 3 / ed. by D. Rumble. — Washington, DC : Mineralogical Society of America, 1976. — Hg101—Hg300. — (Reviews in Mineralogy).
66. *Gapeev A. K., Gribov S. K.* Kinetics of single-phase oxidation of titanomagnetite // *Physics of the earth and planetary interiors*. — 1990. — Vol. 63, no. 1/2. — P. 58—65.
67. *O'Reilly W.* The identification of titanomaghemites: model mechanisms for the maghemitization and inversion processes and their magnetic consequences // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 1983. — Vol. 31, no. 1. — P. 65—76.
68. *O'Reilly W., Banerjee S. K.* Oxidation of Titanomagnetites and Self-Reversal // *Nature*. — 1966. — Vol. 211, no. 5044. — P. 26—28.
69. *Gapeev A. K., Tselmovich V. A.* The microstructure and domain structure of multiphase oxidized titanomagnetites // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 1992. — T. 70. — C. 243—247.
70. *Fabian K., Shcherbakov V. P.* The magnetization of the ocean floor: stress and fracturing of titanomagnetite particles by low-temperature oxidation // *Geophysical Journal International*. — 2020. — Vol. 221, no. 3. — P. 2104—2112.

71. *Nishitani T., Kono M.* Curie temperature and lattice constant of oxidized titanomagnetite // *Geophysical Journal International*. — 1983. — Vol. 74, no. 2. — P. 585—600.
72. *Petersen N., Vali H.* Observation of shrinkage cracks in ocean floor titanomagnetites // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 1987. — Vol. 46, no. 1—3. — P. 197—205.
73. *Грибов С. К.* Процессы однофазного окисления и последующего распада титаномагнетитов и их роль в магнетизме горных пород и палеомагнетизме : Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Грибов Сергей Константинович. — Москва, 2004. — С. 151.
74. *Özdemir Ö., Dunlop D. J.* An experimental study of chemical remanent magnetizations of synthetic monodomain titanomaghemitites with initial thermoremanent magnetizations // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 1985. — Vol. 90, B13. — P. 11513—11523.
75. *Brown K., O'Reilly W.* The effect of low temperature oxidation on the remanence of TRM-carrying titanomagnetite $\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 1988. — Vol. 52, no. 1. — P. 108—116.
76. *Kelso P. R., Banerjee S. K., Worm H.-U.* The effect of low-temperature hydrothermal alteration on the remanent magnetization of synthetic titanomagnetites: A case for acquisition of chemical remanent magnetization // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 1991. — Vol. 96, B12. — P. 19545—19553.
77. *Wilson R. L., Watkins N. D.* Correlation of petrology and natural magnetic polarity in Columbia Plateau basalts // *Geophysical Journal International*. — 1967. — Vol. 12, no. 4. — P. 405—424.
78. *Watkins N. D., Haggerty S. E.* Primary oxidation variation and petrogenesis in a single lava // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. — 1967. — Vol. 15, no. 3. — P. 251—271.
79. *Krása D., Shcherbakov V. P., Kunzmann T., Petersen N.* Self-reversal of remanent magnetization in basalts due to partially oxidized titanomagnetites // *Geophysical Journal International*. — 2005. — Vol. 162, no. 1. — P. 115—136.

80. *Doubrovine P. V., Tarduno J. A.* Self-reversed magnetization carried by titanomaghemite in oceanic basalts // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2004. — Vol. 222, no. 3/4. — P. 959—969.
81. *Трухин В. И., Безаева Н. С.* Самообращение намагниченности природных и синтезированных ферритмагнетиков // *Успехи физических наук*. — 2006. — Т. 176, № 5. — С. 507—535.
82. *Shcherbakov V., Lhuillier F., Gribov S., Tselmovich V., Aphinogenova N.* Potential bias in volcanic paleomagnetic records due to superimposed chemical remanent magnetization // *Geophysical Research Letters*. — 2024. — Vol. 51, no. 12. — e2024GL109630.
83. *Nagata T.* The natural remanent magnetism of volcanic rocks and its relation to geomagnetic phenomena // *Bull. Earthquake Res. Inst., Univ. Tokyo*. — 1943. — Vol. 21. — P. 1—196.
84. *Храмов А. Н., Гончаров Г. И., Комиссарова Р. А., др.* Палеомагнитология / под ред. А. Н. Храмов. — Ленинград : Недра, 1982. — 312 с.
85. *Tauxe L.* Paleomagnetic Principles and Practice. Vol. 17. — Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1998. — 301 p. — (Modern Approaches in Geophysics).
86. *Butler R. F.* Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes. — Oxford : Blackwell, 1992. — 319 p.
87. *Dunlop D. J., Hale C. J.* A determination of paleomagnetic field intensity using submarine basalts drilled near the Mid-Atlantic ridge // *J. Geophys. Res.* — 1976. — Vol. 81. — P. 4166—4172.
88. *O'Reilly W.* Rock and Mineral Magnetism. — Glasgow, London : Blackie & Son Ltd, 1984. — 230 p.
89. *Andersen D. J., Lindsley D. H.* A valid Margules formulation for an asymmetric ternary solution: revision of the olivine-ilmenite thermometer // *American Mineralogist*. — 1981. — Vol. 66. — P. 1268—1273.
90. *Ghiorso M. S., Evans B. W.* Thermodynamics of the ilmenite-ulvospinel solid solution // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. — 1991. — Vol. 108. — P. 485—494.

91. *Spencer K. J., Lindsley D. H.* A solution model for coexisting iron-titanium oxides // *American Mineralogist*. — 1981. — Vol. 66, no. 11/12. — P. 1189—1201.
92. *Bacon C. R., Hirschmann M. M.* Mg/Mn partitioning as a test for equilibrium between coexisting Fe-Ti oxides // *American Mineralogist*. — 1989. — Vol. 74. — P. 57—61.
93. *Stormer J. C.* The effects of recalculation on estimates of temperature and oxygen fugacity from analyses of multicomponent iron-titanium oxides // *American Mineralogist*. — 1983. — Vol. 68. — P. 586—594.
94. *Frost B. R., Lindsley D. H., Andersen D. J.* Fe-Ti oxide-silicate equilibria: assemblages with fayalitic olivine // *American Mineralogist*. — 1991. — Vol. 76. — P. 88—96.
95. *Andersen D. J., Lindsley D. H., Davidson P. M.* QUILF: a Pascal program to assess equilibria among Fe-Mg-Mn-Ti oxides, pyroxenes, olivine, and quartz // *Computers & Geosciences*. — 1993. — Vol. 19. — P. 1333—1350.
96. *Néel L.* Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites // *Annales de Géophysique*. — 1949. — Vol. 5. — P. 99—136.
97. *Neel L.* Some theoretical aspects of rock-magnetism // *Adv. Phys.* — 1955. — Vol. 4. — P. 191—243.
98. *Brown W. F. J.* Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle // *Physical Review*. — 1963. — Vol. 130, no. 5. — P. 1677—1686.
99. *Usov N. A.* Numerical simulation of field-cooled and zero field-cooled processes for assembly of superparamagnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 109, no. 2. — P. 023913.
100. *Thellier E., Thellier O.* Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé historique et géologique // *Annales de Géophysique*. — 1959. — Vol. 15. — P. 285—376.
101. *Dunlop D. J., West G. F.* An experimental evaluation of single domain theories // *Reviews of Geophysics*. — 1969. — Vol. 7, no. 3. — P. 709—757.

102. *Dunlop D. J., Waddington E. D.* The field dependence of thermoremanent magnetization in igneous rocks // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1975. — Vol. 25. — P. 11—25.
103. *Shcherbakova V., Shcherbakov V., Heider F.* Properties of partial thermoremanent magnetization in pseudosingle domain and multidomain magnetite grains // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 2000. — Vol. 105, B1. — P. 767—781.
104. *Shcherbakov V., McClelland E., Shcherbakova V.* A model of multidomain thermoremanent magnetization incorporating temperature-variable domain structure // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 1993. — Vol. 98, B4. — P. 6201—6216.
105. *Shcherbakov V., Sycheva N., Lamash B.* Monte Carlo modelling of TRM and CRM acquisition and comparison of their properties in an ensemble of interacting SD grains // *Geophysical research letters*. — 1996. — Vol. 23, no. 20. — P. 2827—2830.
106. *Sugiura N.* ARM, TRM and magnetic interactions: Concentration dependence // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1979. — Vol. 42, no. 3. — P. 451—455.
107. *Shcherbakov V. P., Lhuillier F., Sycheva N. K.* Exact Analytical Solutions for Kinetic Equations Describing Thermochemical Remanence Acquisition for Single-Domain Grains: Implications for Absolute Paleointensity Determinations // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 2021. — T. 126. — e2020JB021536.
108. *Eissen J.-P., Juteau T., Joron J.-L., Dupré B., Humler E., Al'mukhamedov A.* Petrology and Geochemistry of Basalts from the Red Sea Axial Rift at 18° North // *Journal of Petrology*. — 1989. — Vol. 30, no. 4. — P. 791—839.
109. *Monin A. S., Litvin V. M., Podrazhansky A. M., Sagalevich A. M., Sorokhtin O. G., Voitov V. I., Yastrebov V. S., Zonenshain L. P.* Red Sea submersible research expedition // *Deep-Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*. — 1982. — Vol. 29, no. 3. — P. 361—373.

110. *Juteau T., Monin A. S., Zonenshain L. P., Sorokhtin O. G., Matveenkov V. V., Al'mukhamedov A. I.* Structure et pétrologie du rift axial de la Mer Rouge // Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf-Aquitaine. — 1983. — Vol. 7. — P. 217—231.
111. *Трухин В. И., Максимочкин В. И., Жильева В. А., Шрейдер А. А., Кашиинцев Г. Л.* Магнитные и петрохимические свойства пород рифтовой зоны Красного моря // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. — М., 2007. — № 5. — С. 27—35.
112. *Курочкина Е. С.* Магнитные свойства подводных базальтов и эволюция рифтовой зоны Красного моря : Дис. ... канд. физ.-мат. наук / Курочкина Евгения Сергеевна. — Москва : Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 2007. — 103 с.
113. *Трухин В., Максимочкин В., Жильева В., Курочкина Е., Шрейдер А., Кашиинцев Г.* Магнитные свойства базальтов и геодинамические особенности рифтовой зоны юга Красного моря // Физика Земли. — Москва, 2006. — № 11. — С. 70—83.
114. *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.
115. *Fabian K., Shcherbakov V. P., McEnroe S. A.* Measuring the Curie temperature // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. — 2013. — Т. 14, № 4. — С. 947—961.
116. *Kirschvink J. L.* The least-squares line and plane and the analysis of palaeomagnetic data // Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society. — 1980. — Vol. 62, no. 3. — P. 699—718.
117. *Lowrie W.* Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties // Geophysical Research Letters. — 1990. — Vol. 17, no. 2. — P. 159—162.
118. *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 // Journal of geomagnetism and geoelectricity. — 1967. — Vol. 19, no. 3. — P. 157—179.

119. *Paterson G. A., Tauxe L., Biggin A. J., Shaar R., Jonestrask L. C.* On improving the selection of Thellier-type paleointensity data // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. — 2014. — Vol. 15, no. 4. — P. 1180—1192.
120. *York D.* Least-squares fitting of a straight line // *Canadian Journal of Physics*. — 1966. — Vol. 44. — P. 1079—1086.
121. *Coe R. S., Grommé S., Mankinen E. A.* Geomagnetic paleointensities from radiocarbon-dated lava flows on Hawaii and the question of the Pacific nondipole low // *Journal of Geophysical Research*. — 1978. — Vol. 83, B4. — P. 1740—1756.
122. *Selkin P. A., Tauxe L.* Long-term variations in palaeointensity // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2000. — Vol. 358, no. 1768. — P. 1065—1088.
123. *Kissel C., Laj C.* Improvements in procedure and paleointensity selection criteria (PICRIT-03) for Thellier and Thellier determinations: Application to Hawaiian basaltic long cores // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 2004. — Vol. 147, no. 2/3. — P. 155—169.
124. *Leonhardt R., Heunemann C., Krása D.* Analyzing absolute paleointensity determinations: Acceptance criteria and the software ThellierTool4.0 // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. — 2004. — Vol. 5, no. 12. — Q12016.
125. *Шрейдер А. А., Римский-Корсаков Н. А., Трухин В. И.* Детальные геомагнитные исследования рифтовой зоны на юге Красного моря // *Океанология*. — 1982. — Т. 22, № 3. — С. 439—445.
126. *Монин А. С., Ястребов В. С., Сагалевич А. М.* [и др.]. Атлас подводных фотографий Красноморского рифта / под ред. А. С. Монин, В. С. Ястребов. — Москва : Наука, 1983. — 136 с.
127. *Zonenshain L. P., Monin A. S., Sorokhtin O. G.* Tectonics of the Red Sea rift at 18°N // *Geotektonika*. — 1981. — No. 2. — P. 3—22.
128. *Gribov S., Shcherbakov V., Aphinogenova N.* 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, Russia)*. — Springer. 2019. — P. 173—194.

129. *Ozima M., Larson E.* Low-and high-temperature oxidation of titanomagnetite in relation to irreversible changes in the magnetic properties of submarine basalts // Journal of Geophysical Research. — 1970. — Vol. 75, no. 5. — P. 1003—1017.
130. *Ганеев А. К., Грибов С. К.* Особенности дифракции рентгеновских лучей на спинодально распавшихся природных титаномagnetитах // Физика Земли. — 2006. — № 12. — С. 77—83.