

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОСТАТОЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ И МЕТОДИКИ ТЕЛЬЕ НА ТИТАНОМАГНЕТИТСОДЕРЖАЩИХ БАЗАЛЬТАХ

© 2017 г. С. К. Грибов^{1, *}, А. В. Долотов^{1, **}, В. П. Щербаков^{1, 2, ***}

¹Геофизическая обсерватория “Борок” ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН, пос. Борок

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий

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

**E-mail: adolotov@bk.ru

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

Поступила в редакцию 29.10.2015 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований по созданию химической и парциальной термоостаточной остаточных намагниченностей (или их комбинации), возникающих на начальной стадии лабораторного окислительного распада содержащихся в породе исходных первично-магматических титаномагнетитов. Для создания химической остаточной намагниченности были выполнены 200-часовые изотермические отжиги образцов современного камчатского базальта на воздухе в интервале температур 400–500°C при воздействии постоянных магнитных полей порядка земного. После ее создания на этих образцах было выполнено лабораторное моделирование процедур Телье–Коэ и Вилсона–Буракова по определению палеонапряженности. Показано, что в случае, когда первичная намагниченность представлена химической намагниченностью, образованной на начальной стадии окислительного распада, оценка палеонапряженности указанными методами приводит к 15–20-процентному ее занижению относительно истинных значений.

Ключевые слова: титаномагнетиты, окислительный распад, химическая остаточная намагниченность, метод Телье, палеонапряженность

DOI: 10.7868/S0002333717010069

ВВЕДЕНИЕ

Достоверность определения палеонапряженности древнего магнитного поля Земли ($H_{др}$) по вулканитам зависит от сохранности первичной естественной остаточной намагниченности (NRM), которая для этого типа пород является термоостаточной намагниченностью (TRM). Этот вид NRM образуется синхронно становлению породы при ее охлаждении в геомагнитном поле H_E от температуры выше точки Кюри (T_C) ферримагнетика за счет блокирования по полю магнитных моментов отдельных зерен. Как правило, носителями первичной TRM являются вулканические образования, содержащие гомогенные стехиометрические титаномагнетиты (ТМ) — основные магнитные продукты кристаллизации магмы практически любой основности. Однако, первично-магматогенные ТМ могут сохраняться лишь в режиме “закалочных” скоростей субсолидусного остывания [Lindsley, 1991]. При более медленном охлаждении, еще на позднемагматической стадии в условиях превышения фактического значения парциального давления кислоро-

да над равновесным для данного состава первичных ТМ, последние зачастую претерпевают высокотемпературное окисление с образованием пластинчатых выделений ильменита (гемоильменита) в обедненном титаном титаномагнетите с образованием на последующих стадиях окисления магнетита, титаногематита, затем гематита, рутила, псевдобрукита [Haggerty, 1976a; 1976b]. Как следствие, первичная остаточная намагниченность по способу образования может быть не только термоостаточной, но и термохимической ($TCRM$), если температура фазового превращения ниже T_C новообразований. С другой стороны, сохранившиеся стехиометрические ТМ в приповерхностных условиях высокого окислительного потенциала также являются термодинамически нестабильными. Так, со временем они могут преобразовываться, в результате низкотемпературного однофазного окисления, в титаномагнетиты (ТМГ), то есть катион-дефицитные ТМ. В свою очередь, ТМГ могут испытать (чаще всего гипергенное) низкотемпературное гетерофазное окисление (низкотемпературная мартитизация), промежуточным звеном которого явля-

ются магнетит-ильменитовые прорастания, либо структуры типа маггемит плюс рутил [Рамдор, 1962; Haggerty, 1976a; 1976b]. Появление компонент вторичной *TCRM*, существенно искажающей первичные магнитные параметры вплоть до полного химического перемагничивания вмещающих пород, в основном и является результатом таких длительных в геологическом масштабе наложенных процессов магнитоминералогического преобразования первичных ТМ, не претерпевших высокотемпературного окисления [Глеваская, 1983]. В этом случае основными носителями *TCRM* являются сильно окисленные титаномаггемиты, магнетит, титаногематит и гематит.

По современным представлениям, истинное значение $H_{др}$ будет получено лишь тогда, когда *NRM* является полной *TRM*, сингенетичной породе, а в качестве базовой процедуры определения интенсивности палеополя используется метод последовательных нагревов Телье [Thellier, Thellier, 1959], как отвечающий в наибольшей мере современным критериям достоверности оценок $H_{др}$. Вместе с тем имеются данные, что спектры блокирующих температур (T_b) *CRM* и *TCRM* могут быть подобны спектру T_b *TRM*, а тогда эти намагниченности окажутся неразличимы при работе по нагревной методике Телье, что может привести к получению ложных результатов при определении палеонапряженности этим методом. С этой точки зрения важность решения вопроса о роли *CRM* и *TCRM* в формировании ошибки определения палеонапряженности очевидна. Тем не менее, до сих пор прямым модельным экспериментам по методике Телье на титаномагнетитсодержащих образцах, несущих термомеханическую намагниченность уделялось очень мало внимания: из литературных источников можно указать лишь работы [Draeger et al., 2006; Грибов и др., 2014a]. В первой публикации представлены результаты экспериментального моделирования образования *CRM* на петрографически свежих образцах четвертичных базальтов, содержащих высокотитанистый ТМ ($T_C = 35\text{--}80^\circ\text{C}$), при его изотермическом окислении на воздухе в течение 32 ч в температурном интервале $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в присутствии постоянных магнитных полей $25\text{--}100$ мкТл. В обоих случаях выполненная с помощью метода Телье–Коэ [Сое, 1967] оценка напряженности поля образования *CRM* показала $11\text{--}70$ -процентное занижение его величины относительно истинного значения. Эти результаты дали экспериментальную поддержку выдвинутого ранее предположения [Smirnov, Tarduno, 2005] о том, что в ряде случаев полученные низкие значения $H_{др}$ по породам с окисленными титаномагнетитами могут занижать его действительный уровень, ввиду нераспознаваемости *TCRM* (или *CRM*) в качестве *NRM* при выполнении на данных

объектах процедуры Телье. С другой стороны, в ряде публикаций по определению палеонапряженности [Yamamoto et al., 2003; Yamamoto, 2006; Yamamoto, Hoshi, 2008] на исторических базальтовых лавах авторы, наоборот, связывают завышенные (относительно ожидаемых) значения напряженности поля, полученного ими, с химической природой *NRM* на исследованных образцах, полагая, что *CRM* в них возникла в результате высокотемпературного окисления первичных ТМ фракций.

В связи с неоднозначностью и даже противоречивостью полученных данных и представлений о возможной роли *TCRM* (или *CRM*) при получении данных о палеонапряженности по методике Телье, представляется важным выполнение новых экспериментальных исследований по этой проблеме. Для этого нами на образцах современных базальтовых лав Камчатки проведены эксперименты по созданию *CRM* с последующим выполнением процедур Телье–Коэ и Вилсона–Буракова [Wilson, 1961; 1966; Бураков, 1973], позволившие непосредственно провести оценку достоверности определения величины магнитного поля образования смоделированной химической намагниченности.

ОБЪЕКТ, АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходным материалом послужили образцы титаномагнетитсодержащего базальта из бортового вала вулкана Ключевской (побочное извержение Предвиденное 25.02.1987). Отбитый кусок породы (штуф) был распилен на 26 кубиков-дублей с ребром 10 мм. 11 исходных образцов использовались непосредственно в эксперименте по моделированию процесса химического намагничивания присутствующих в породе ТМ в ходе двухсотчасовых изотермических выдержек на воздухе при температурах (T_{CRM}) $400, 450$ и 500°C в постоянном магнитном поле $H_{CRM} = 50$ мкТл или $H_{CRM} = 100$ мкТл. Мониторинг величины *CRM* как функции времени t выполнялся на двухкомпонентном термомагнитометре (ОРИОН, Россия) непосредственно при температуре ее образования после 15-секундного отключения намагничивающего поля через определенные временные интервалы. По истечении 200-часовых выдержек при каждой заданной температуре T образцы охлаждались до комнатной температуры T_0 либо в нулевом магнитном поле при создании “чистой” *CRM*, либо в поле образования соответствующей *CRM*, т.е. создавалась комбинация *CRM* + *pTRM*. Дополнительно отдельная *pTRM* создавалась на образцах, предварительно отожженных при тех же фиксированных температурах в течение

200 часов уже без поля, в процессе их последующего охлаждения до T_0 в полях $H_{pTRM} = H_{CRM}$.

На образцах с лабораторно-индуцированными остаточными намагниченностями (CRM , $pTRM$, $CRM + pTRM$) проводились эксперименты по моделированию процедуры Телье–Коэ определения палеонапряженности с выполнением процедуры “check-points” [Prevot et al., 1985], что позволяет судить о возможных магнитоминералогических изменениях образцов в циклах Телье. В целом каждый эксперимент Телье включал в себя 17–20 парных нагревов до последовательно возрастающих температур, вплоть до 600°C и 8–10 возвратных нагревов для получения check-points. Помимо собственно процедуры Телье–Коэ на некоторых дубликатах образцов с созданными на них результирующими намагниченностями ($CRM + pTRM$) проводились исследования экспресс-методом Вилсона–Буракова, позволяющим при двух последовательных нагревах образца до температуры Кюри оценить подобие спектров деблокирующих температур этих намагниченностей с полной лабораторной TRM этого же образца, т.е. решить вопрос о степени схожести термостабильности CRM и TRM на лабораторно окисленных природных титаномагнетитах.

Оставшаяся часть первичного материала также подвергалась изотермическим отжигам при тех же (T , t) режимах, в которых осуществлялось моделирование CRM , при этом на разных этапах временной выдержки при каждой фиксированной температуре данные образцы охлаждались до T_0 , и по отдельным их кусочкам проводился обширный комплекс магнитоминералогических исследований с целью диагностирования собственно процессов преобразования природных ТМ, обуславливающих индуцирование CRM в ходе лабораторного эксперимента. Определение химического состава минералов отдельных зерен, а также получение их микроизображений осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе “Tescan Vega II LMU” (TESCAN, Чехия), оснащенный детекторами вторичных и отраженных электронов и энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 (Inca Oxford Instruments, Англия). На ряде образцов с целью лучшей визуализации структур распада в титаномагнетите проводилось селективное травление фаз соляной кислотой (HCl), а также нанесение наноферроколлоида на поверхность зерен. Рентгенодифрактометрическое исследование отсепарированной магнитной фракции как исходных, так и отожженных образцов осуществлялось при комнатной температуре на порошковом дифрактометре STADI-MP (STOE, Германия). Температуры Кюри образцов определялись в ходе термомагнитного анализа по кривым изменения с температурой индуктивной намагниченности

$J_i(T)$, которые снимались на магнитных весах (установка ТАФ-1 конструкции Ю.К. Виноградова; ОРИОН, Россия) в поле 0.45 Тл как в режиме дискретных нагревов исходных образцов до последовательно возрастающих температур, так и при двух последовательных нагревах до T_C образцов с лабораторно преобразованными ТМ. Доменная структура магнитных зерен – носителей исследуемых остаточных намагниченностей – оценивалась по характеристическим параметрам J_{rs}/J_s и H_{cr}/H_c . Гистерезисные параметры J_s (намагниченность насыщения), J_{rs} (остаточная намагниченность насыщения), H_c (коэрцитивная сила) и H_{cr} (остаточная коэрцитивная сила) образцов измерялись при комнатной температуре на магнитометре VFTB (Petersen Instruments, Германия) при максимальной индукция поля 0.9 Тл.

Все виды указанных исследований были проведены в лаборатории палеомагнетизма и физико-химических свойств горных пород Геофизической обсерватории “Борок” ИФЗ РАН.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего следует сказать, что результаты измерений магнитных характеристик образцов в естественном состоянии показали, что их величины сильно зависят от места выпиливания кубика в штуфе. Так, например, значения J_{NRM} , изменяясь в пределах от 9.96 до 36.93 А/м, закономерно увеличиваются по мере приближения к поверхности лавового потока. Варибельность по штуфу значений характеристик петли магнитного гистерезиса вещества породы несколько уже: J_s изменяется от 0.759 до 1.39 Ам²/кг, J_{rs} – от 0.159 до 0.462 Ам²/кг, H_c – от 87.04 до 183.67 э, H_{cr} – от 191.80 до 313.06 э, отношения J_{rs}/J_s – от 0.21 до 0.33, H_{cr}/H_c – от 1.70 до 2.18. При этом образцы с бóльшей NRM характеризуются и бóльшими величинами всех упомянутых магнитных параметров насыщения. Согласно с общепринятым положением, такое направленное изменение исходных магнитных характеристик по штуфу базальта обусловлено увеличением размеров магнитных зерен при удалении от корки вглубь породы, что подтверждается и результатами наших петрографических исследований (см. ниже).

Как показали дальнейшие эксперименты по образованию CRM , ее свойства также коррелируют с положением образца относительно поверхности штуфа, то есть с магнитными характеристиками соответствующих образцов. Поэтому для интерпретации наших результатов оказалось удобным условно разбить исследованные образцы на три группы по уровню интенсивности их NRM (I группа – $J_{NRM} = 9.96–15.81$ А/м, II группа –

$J_{NRM} = 22.25\text{--}26.85$ А/м и III группа – $J_{NRM} = 31.10\text{--}36.93$ А/м).

Оптическая и растровая электронная микроскопия

По данным изучения полированных аншлифов исходных образцов методами оптической и растровой микроскопии с использованием ферроколлоида, ферромагнитные минералы представлены обособленными зернами гомогенного титаномагнетита, неравномерно рассеянными в промежутках между породообразующими силикатами. Причем по морфологии выделения наблюдаются, по крайней мере, две его генерации (рис. 1, светлого тона зерна): ранние хорошо ограниченные, идиоморфные кристаллы преимущественно неправильной формы размерами 3–6 мкм, реже 20–25 мкм в поперечнике, а также наиболее поздние, в основной массе более мелкие (0.4–1 мкм) изометричные зернышки. Сrostки ильменита отмечены лишь в единичных крупных микровкрапленниках ТМ. Кроме того, в образцах, отнесенных нами к I группе, некоторые крупные титаномагнетитовые зерна в исходном состоянии разбиты системой тонких извилистых трещин (рис. 1а), придающих им мозаичную поверхность, что является надежным оптическим признаком однофазного окисления этих зерен [Akimoto et al., 1984; Petersen, 1987]. Важно подчеркнуть также, что в изученных образцах III группы наблюдается наибольшая концентрация мелкозернистой ТМ фракции (что соответствует более быстрому остыванию породы на поверхности) и объясняется положением образцов этой группы в краевой части штуфа.

При электронно-микроскопическом изучении подвергнутых термообработке (при 400 и 450°C в течение 200 ч) образцов структуры наложенного в ходе эксперимента гетерофазного окисления ТМ в пределах разрешения микроскопа не установлены. Последние отчетливо фиксируются лишь после 100-часового отжига при 500°C в виде очень тонких (шириной <0.5 мкм) ильменитовых пластинок (ламелей), выделяющихся на изображениях в отраженных электронах более светлой окраской (большим средним атомным номером) по сравнению с титаномагнетитовой матрицей (рис. 1б–1е). При этом только часть относительно крупных ТМ-частиц содержит лишь обособленные пластинки, расположенные исключительно по периферии зерна (рис. 1б) или вдоль трещин. В среднезернистых ТМ частицах расстояние между ламелями несколько уже и они более регулярны (рис. 1в); наблюдаются также участки с пересекающимися пластинками (рис. 1г–1д). Наиболее же мелкая ТМ-фракция демонстрирует относительно редкие ламели шириной до ~0.1 мкм, образующие отчетливую ре-

шетчатую структуру уже во всем объеме зерна (рис. 1е, после травления HCl). Такой характер выделений ильменита типичен для С2–С3 стадий высокотемпературного окисления ТМ [Haggerty, 1991].

Рентгеноспектральный микрозондовый анализ

Согласно микрозондовым анализам, в титаномагнетитовых зернах исходных образцов помимо основных элементов (Fe, Ti) присутствуют изоморфные примеси Al, Mg, иногда Mn и Cr. Причем их содержание заметно меняется от зерна к зерну, хотя зональности в распределении в пределах зерна каждого исследованного образца не выявлено. Не обнаружено каких-либо закономерных различий и в химическом составе исходной титаномагнетитовой фракции между проанализированными образцами выделенных нами групп. Однако, заметим, что хотя абсолютное содержание Ti в ТМ и подвержено заметным колебаниям, но в целом оно уменьшается при уменьшении размера зерна. Количественные же рентгеноспектральные определения химических элементов в ТМ-зернах, превышающих диаметр электронного зонда (~2 мкм), показали следующие их колебания (в мас. %): 4.40–6.98 Ti, 28.33–40.98 Fe, 0.95–3.70 Al, 0.83–3.25 Mg, 0–0.97 Mn, 0–1.21 Cr. При этом молярная доля ульвошпинели, рассчитанная по результатам отдельных анализов, варьирует в пределах $0.53 \geq x_{ulv} \geq 0.31$ при среднем (по 48 зернам) $x_{ulv, cp} \approx 0.405$, отвечающем расчетной средней точке Кюри $T_{Ccp} \sim 222^\circ\text{C}$ с учетом изоморфного примесного замещения (расчет проведен с использованием эмпирической зависимости $T_C(x, Al, Mg)$, предложенной в работе [Richards et al., 1973]).

К сожалению, очень мелкие размеры более “поздних” выделений титаномагнетита (менее 1 мкм) препятствуют точному определению их состава. Тем не менее, электронное микрозондирование все же показало сравнительно устойчивое отношение между титаном и железом в пределах зерен исходной ТМ-фракции разного размера.

Малые размеры структур окислительного распада в отожженных образцах также не позволяют выполнить количественный элементный анализ состава выделений. Однако отметим, что ТМ-зерна без признаков окси-распада (oxy-exsolution), согласно выполненным микрозондовым определениям, отличаются повышенной концентрацией Al и Mg. Как известно, данные изоморфные примеси в структуре ТМ приводят к расширению поля устойчивости магнетит-ульвошпинелевого твердого раствора [Bowles et al., 2012], что, очевидно, и объясняет высокую минералогическую стабильность этих зерен ТМ в ходе наших долговременных изотермических отжигов.

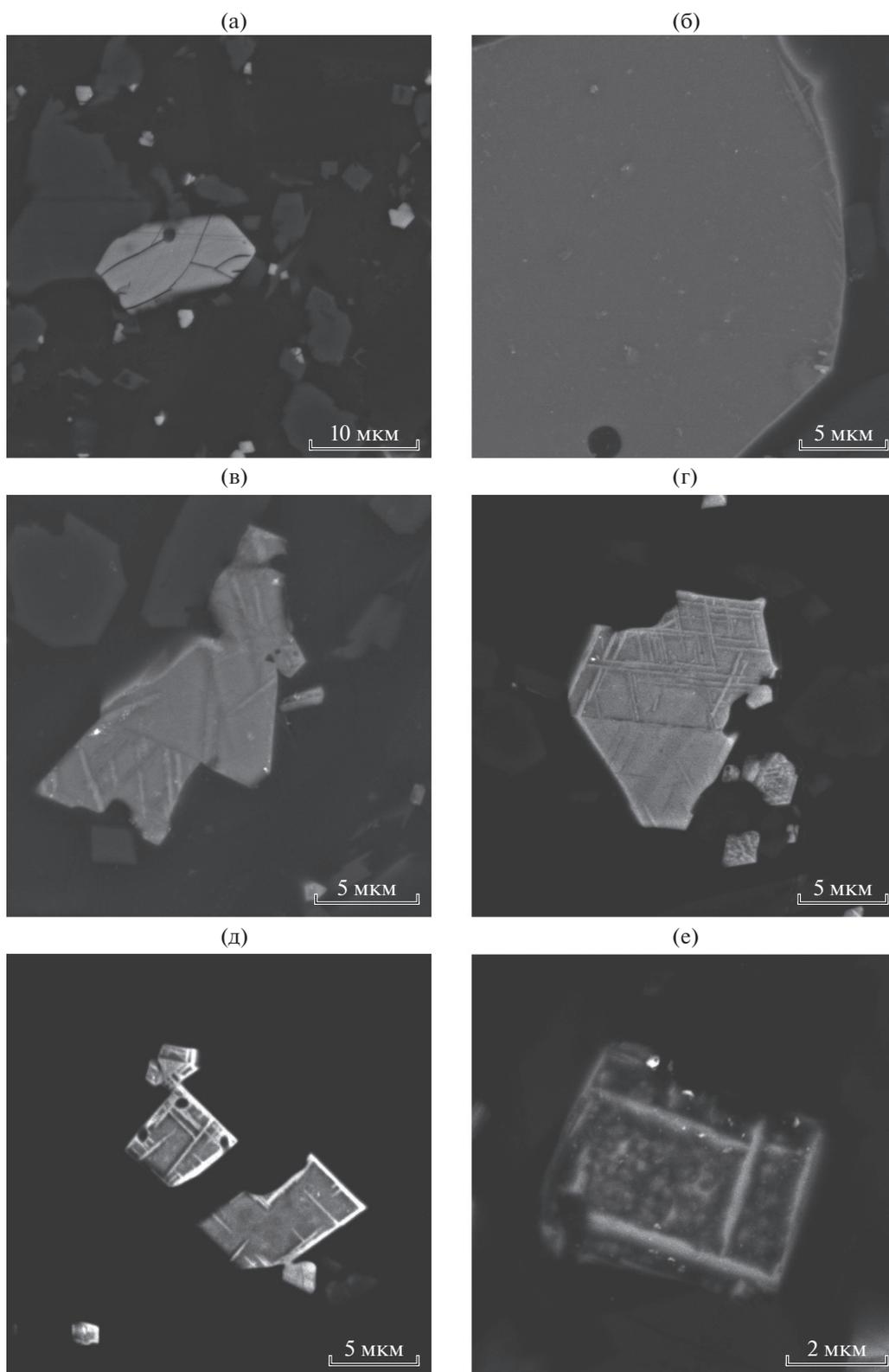


Рис. 1. Микрофотографии (в обратно рассеянных электронах) полированных поверхностей шлифов образца в исходном состоянии (а) и термообработанного на воздухе в течение 200 ч при 500°С (б)–(е); протравлено HCl.

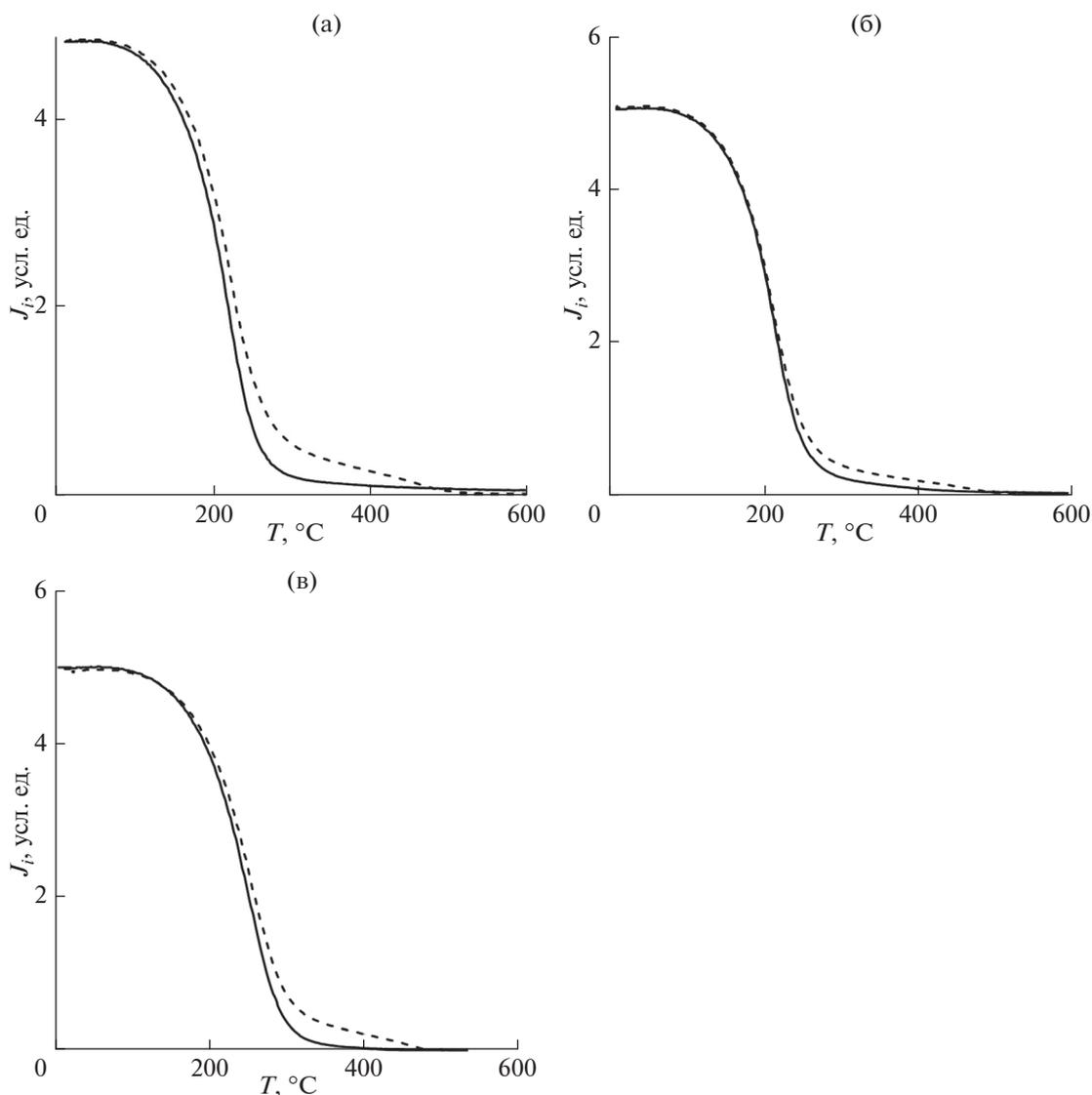


Рис. 2. Характерные кривые температурной зависимости индуктивной намагниченности J_i (в поле 0.45 Тл) при первом (сплошная линия) и повторном (пунктир) нагревах до 600°C образцов I (а), II (б) и III (в) групп. Здесь и далее намагниченность в условных единицах. Скорость нагрева образцов равна 4°C/с.

Терромагнитный анализ

На рис. 2 приведены примеры кривых типичного изменения значений индуктивных (в поле 0.45 Тл) намагниченностей первого и повторного нагревов от 25 до 600°C для исходных образцов (по одному из каждой выделенной группы). Легко видеть, что в представленных парах зависимостей $J_i(T)$ кривые только слегка различаются друг от друга, указывая тем самым на весьма хорошую терромагнитную стабильность исходного вещества породы во время кратковременных лабораторных нагревов на воздухе. Такое поведение кривых $J_i(T)$ обычно присуще базальтам, содержащим высокотитанистый титаномагнетит с низкой степенью однофазного окисления, что в на-

шем случае подтверждают результаты петрографического исследования образцов.

Анализ всей совокупности полученных термокривых $J_i(T)$ исходных образцов показал присутствие в них, по меньшей мере, двух магнитных фаз, значения температур Кюри которых различаются от образца к образцу. Так, T_C основной магнитной фазы варьирует между 235°C (характерной для I группы образцов) и 303°C (III группа образцов). Средняя температура Кюри $T_{Ccp} = 250°C$ этой фазы соответствует доминирующим в этих образцах титаномагнетитам с высоким содержанием титана. Точки Кюри “хвостовой” части зависимостей $J_i(T)$ изменяются от 450 до 508°C, при $T_{Ccp} = 461°C$, и их происхождение сле-

дует отнести к встречающейся в породе в небольшом количестве низкотитанистой фракции, которая, согласно микронзондовым исследованиям, представлена преимущественно мелкозернистыми зернами. Заметим, что экспериментально оцененное по $J_i(T)$ значение T_{Ccp} основной фазы лишь несколько завышено относительно среднего значения точки Кюри, рассчитанной по составу, определенному методом микронзондирования, что также свидетельствует о низкой степени однофазного окисления ZТМ-фракции. Оценки показывают что по отдельным зернам $Z < 0.25$; в основном же исходный титаномагнетит в исследованном базальте близок к первично-магматическому. T_C , определенная по “хвостовой” части зависимостей $J_i(T)$, также близка к верхнему пределу величин точек Кюри, рассчитанных по составу зерен. В связи с этим укажем, что одним из наиболее заметных отличий ТМ современных извержений вулкана Ключевской как раз и является незначительное проявление титаномагнетитизации. Причем, согласно работам [Альпова, 1969; Сквородкин, 1966], титаномагнетиты с температурами Кюри 200–275°C характерны для большинства различных базальтовых потоков данного вулкана и могут считаться первичными для порообразующей магмы. Ранние исследования этих пород также показали [Глевасская, 1983], что самые мелкие кристаллы характеризуются точками Кюри 450–520°C и им соответствуют титаномагнетиты с $x = 0.20–0.15$, что согласуется с нашими оценками.

Устойчивость исходных образцов в ходе термомагнитного анализа была прослежена нами и на разных этапах их временной выдержки, результаты этих термомагнитных исследований представлены на рис. 3 серией кривых нагрева $J_i(T)$, снятых в поле 0.65 Тл на трех разных кусочках (массой ~2 мг) одного из исходных кубических образцов из I группы, прошедших последовательные изотермические отжиги в циклах нагрев–временная выдержка–охлаждение, указанные в подписях к рисунку. Заметим только, что с целью загрузки графиков часть отснятых термокривых на них не изображена.

Анализ всей совокупности полученных зависимостей $J_i(T)$ позволил установить следующее. Заметные изменения (увеличение) значений измеряемых при комнатной температуре J_i происходили только после относительно длительных отжигов при постоянной температуре: после выдержек 5, 2 и 0.5 ч соответственно при 400, 450 и 500°C и последующего охлаждения до T_0 . Именно начиная с этих выдержек образца при каждой данной температуре, последующая кривая температурного разрушения $J_i(T_0)$ всегда проходила выше предыдущей кривой, температурный ход намагниченности становился более вогнутым, а

максимальная точка Кюри образца находилась в области температур 520–550°C, характерной для природного изоморфнозамещенного магнетита. Причем по мере увеличения времени и/или температуры изотермического отжига величина намагниченности “магнетитовой” фазы возрастала. Кроме увеличения “магнетитовой” составляющей, наблюдалось сохранение T_C основной ТМ фазы, при этом абсолютная величина J_i этой фазы уменьшалась (вставки на рис. 3).

Такое поведение кривых $J_i(T)$ в ходе последовательных изотермических выдержек на воздухе однозначно указывает на однофазное (ОФ) окисление титаномагнетитов с образованием катиондефицитных ТМ и последующий их распад с образованием типичных фаз [Tucker, O'Reilly, 1980; Ozdemir, 1987]: шпинельной, близкой по составу собственно к магнетиту, и ромбоэдрической, близкой к ильмениту с $T_C < T_0$. При этом отчетливо прослеживаемое по термокривым $J_i(T)$ сохранение минимальных точек Кюри, очевидно, следует отнести за счет крупнозернистой ТМ-фракции, как наименее подверженной процессу ОФ окисления, тогда как появление магнетитовой фазы логично связывать с более мелкими частицами ТМ, степень окисленности которых в ходе проведенного изотермического эксперимента оказывается достаточной для перехода данных ТМ из метастабильного однофазного катиондефицитного состояния в гетерогенное. Однако, как уже отмечалось, согласно результатам электронной микроскопии и рентгеноспектрального микронзондирования образцов, прошедших 200-часовой отжиг при 400 и 450°C, гетерофазные структуры не были выявлены. Расхождение с данными термомагнитного анализа, очевидно, следует отнести за счет тонкости распада, когда размеры выделений лежат за пределами разрешения электронного микроскопа и локальности микроанализатора.

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ предварительно отсепарированной магнитной фракции исходного вещества породы не выявил за пределами ошибки измерений межплоскостных расстояний идентифицированных соединений различий между выделенными группами образцов и показал присутствие в них одной шпинельной фазы с усредненным значением периода кристаллической решетки $a_0 = 8.4370(10)$ Å (здесь число в скобках – погрешность определения a_0 в последнем знаке). Вторую ферромагнитную фазу, зафиксированную термомагнитным анализом по наличию высокотемпературного “хвоста” на кривых терморазмагничивания $J_i(T)$ исходных образ-

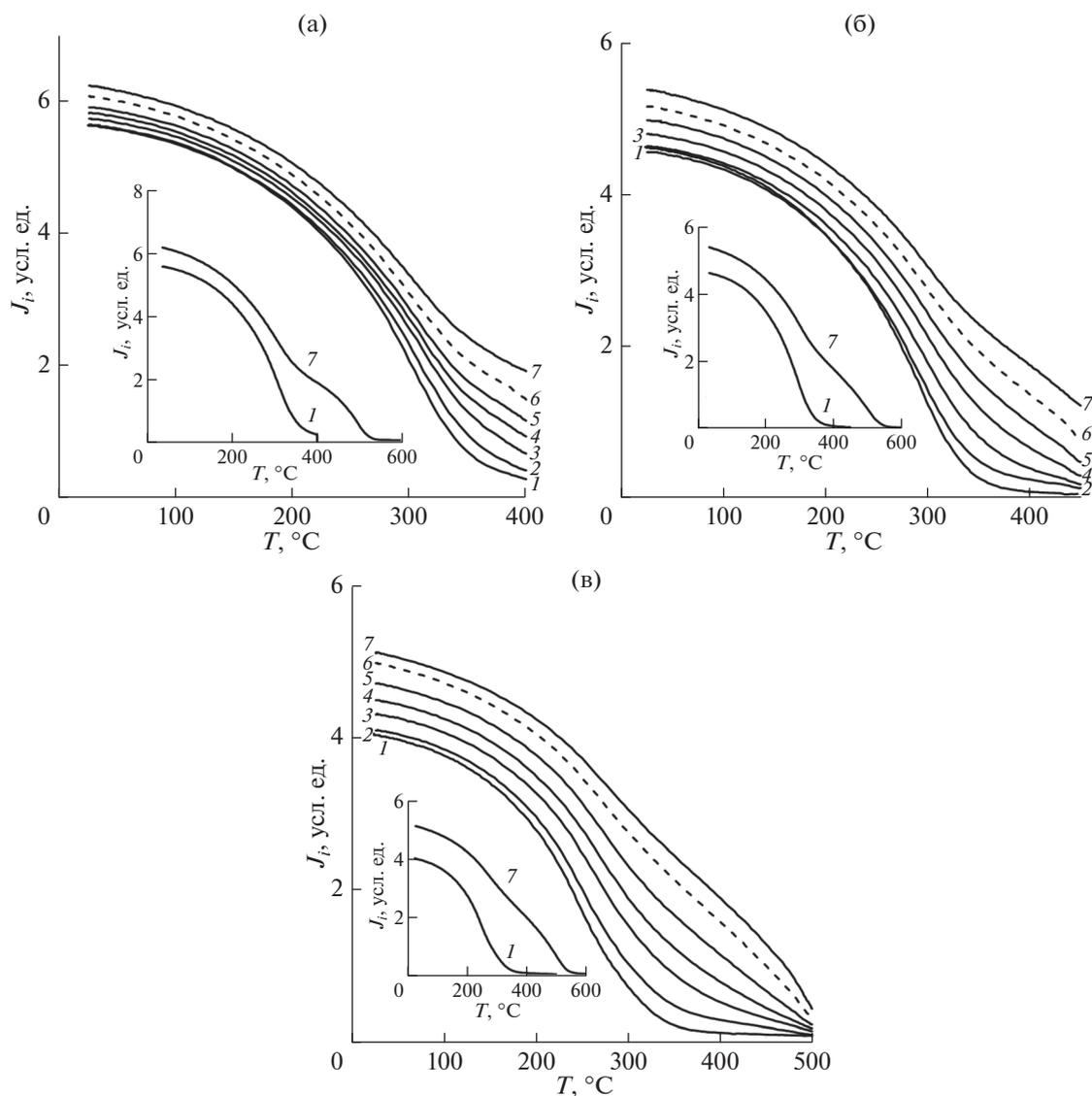


Рис. 3. Кривые температурной зависимости индуктивной намагниченности $J_i(T)$ (в поле 0.65 Тл) крошечных образцов I группы, предварительно отожженных при 400°C (а), 450°C (б) и 500°C (в) в течение разного времени: 1 – из начального состояния, 2 – 1, 3 – 10, 4 – 25, 5 – 50, 6 – 100, 7 – 200 ч. Скорость нагрева образца равна 4°C/с.

цов, обнаружить рентгенографически оказалось невозможно ввиду ее малого количества.

Рентгеновские дифрактограммы термообработанных образцов указывают на сохранение шпинельной структуры, появление асимметрии рефлексов со стороны больших углов дифракции, свидетельствующее о появлении в анализируемой фракции составов ТМ с меньшим периодом кристаллической решетки, а также изменение a_0 исходной фазы в сторону его уменьшения. Так, например, в магнитной фракции образцов, отожженных в течение 200 ч, четко идентифицируются две фазы с постоянными решетки, равными 8.4354(9) и 8.422(6) Å (после 400-градусных нагревов), 8.4328(14) и 8.396(9) Å (после 450°C),

8.429(5) и 8.396(4) Å (после 500°C). Заметим, что в каждой паре этих значений a_0 первый параметр может быть отнесен к катион-дефицитному ТМ, а второй близок к таковому для химически чистого стехиометрического магнетита. Причем с повышением температуры отжига количество фазы с низким значением a_0 возрастает (судя по увеличению пиковых интенсивностей этой фазы в разложенном на составляющие “шпинелевом” дифракционном профиле), что согласуется с результатами термоманитного анализа, рассмотренными выше. Следует отметить также, что на дифрактограмме образца, термообработанного при 500°C в течение 100 ч, удалось обнаружить и относительно слабые дополнительные максимумы дифрак-

ции, отвечающие собственно ильмениту; решетчатые выделения последнего, как уже отмечалось, оказались видимыми с помощью электронной микроскопии (рис. 1б–1е).

Изменение параметров магнитного гистерезиса

Необходимо отметить, что II группа образцов была представлена меньшим их количеством, что не позволило на данном материале изучить динамику изменения во времени гистерезисных свойств в процессе изотермических выдержек. Для образцов же из I и III групп измеренные при комнатной температуре значения характеристик петель магнитного гистерезиса в зависимости от продолжительности и температуры лабораторного отжига приведены на рис. 4. Несмотря на то, что даже в пределах одной группы образцы в естественном (до нагревов) состоянии заметно дифференцированы по величине параметров магнитного насыщения, тем не менее, в характере изменения последних на представленных графиках четко прослеживаются определенные закономерности, наиболее выраженные для структурно-чувствительных магнитных характеристик. При этом наблюдаемые различия относятся исключительно к степени их изменения в зависимости от температуры отжига образцов, а также длительности интервалов однотипного поведения. Так, если после 400°-выдержки исходных образцов из I группы незначительное первоначальное снижение величины J_{rs} , H_c , H_{cr} происходит в течение приблизительно 60 ч, то при температуре 450°С эти же параметры в еще меньшей степени снижаются за ~15 ч, а после термообработки при 500°С они в течение первых ~4 ч остаются неизменными в пределах погрешности измерений (рис. 4б–4г), либо незначительно увеличиваются по величине, как это показывает параметр J_{rs} . Далее с продлением времени изотермических выдержек начинается существенное возрастание значений J_{rs} , H_c , H_{cr} , причем наиболее выраженное после нагревания образцов данной группы при температурах 450 и 500°С; в последних же случаях при более длительных выдержках наступает некоторое замедление этого роста.

Что же касается динамики намагниченности насыщения соответствующих образцов в ходе лабораторных прогревов, то характер ее временного изменения несколько отличается от рассмотренного выше. Как видно из рис. 4а, измеряемый при T_0 рост J_s фиксируется уже с самого начала изотермических выдержек данных образцов (минимальное $t = 5$ мин) во всем исследованном диапазоне температур 400–500°С. Далее с увеличением времени термообработки наблюдается незначительное снижение ее величины, более выраженное в ходе отжига при 400°С, затем отмечается но-

вый рост вплоть до 200-часовой выдержки при каждой заданной температуре. Причем это повторное возрастание величины J_s начинается несколько раньше и является менее интенсивным, чем рост параметра J_{rs} тех же образцов. (Заметим, что некоторое “запаздывание” в изменении хода $J_s(t)$ при T_0 массивных образцов по сравнению с их маленькими кусочками (рис. 3) естественно объясняется более высокой скоростью минералогического преобразования последних.)

Образцы III группы, проявляя в исходном состоянии повышенные значения всех измеренных параметров насыщения, в целом показывают тот же характер их изменения в процессе лабораторных отжигов, что и в I группе, отличаясь лишь в некоторых деталях. Например, как видно из рис. 4б–4г, в случае образца из III группы воздействие $T = 400$ °С уменьшает начальные значения J_{rs} , H_c и H_{cr} более существенно; последующий рост этих характеристик тоже происходит более интенсивно, что также обнаруживается и с продлением действия $T = 450$ °С (рис. 4в). Кроме того, как видно из сопоставления кривых рис. 4а, образцы III группы отличаются и более интенсивным вторичным ростом параметра J_s после относительно длительной выдержки этих образцов при каждой из использованных температур.

Все описанные здесь закономерности временного поведения гистерезисных магнитных характеристик можно объяснить с позиций представлений о последовательности изотермических магнитоминералогических превращений ТМ на воздухе при умеренно высоких температурах, наиболее полно рассмотренных в нашей предыдущей работе [Грибов и др., 2014б]. В частности, первоначальное снижение значений параметров H_c и H_{cr} в каждой группе образцов является, очевидно, признаком ослабления в результате отжига остаточных внутренних напряжений, ответственных за магнитную жесткость исходных образцов. Причем более выраженное уменьшение коэрцитивности, зафиксированное у образцов из III группы, отражает, скорее всего, повышенное напряженное состояние их исходной, преимущественно мелкозернистой, титаномагнетитовой фракции из-за увеличения дефектности кристаллической структуры этих зерен вследствие их образования в природных условиях с более высокой скоростью. Наблюдаемое же ослабление спада H_c , H_{cr} с увеличением температуры (или времени) отжига образцов, относящихся как к I, так и к III группам, очевидно, связано с выявленным в ходе термомагнитного анализа процессом ОФ окисления частиц ТМ и объясняется затуханием эффекта падения параметров магнитной жесткости их ростом за счет увеличения объема напряженных областей зерен, обусловленных несоответствием параметров кристаллических решеток исходной и образу-

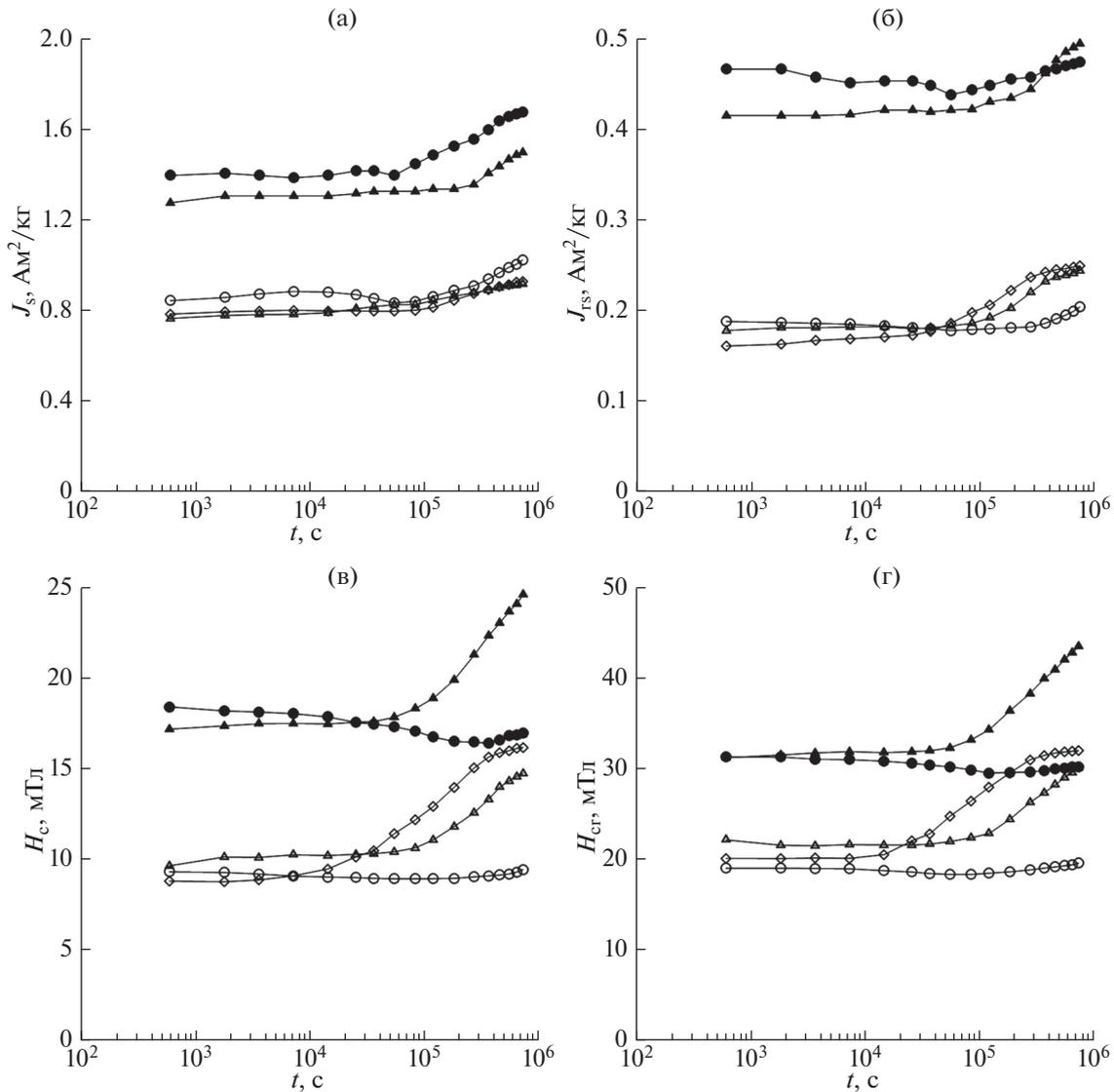


Рис. 4. Зависимость параметров J_s (а), J_{rs} (б), H_c (в) и H_{cr} (г) от продолжительности отжига исходных образцов I (полые фигуры) и III (залитые фигуры) групп при разных температурах: 400°C – кружки, 450°C – треугольники, 500°C – ромбики. Все измерения гистерезисных характеристик выполнены при 20°C.

ющейся катион-дефицитной титаномагнетитовой фазы.

Существенное возрастание значений H_c и H_{cr} при продлении действия умеренно высоких температур можно увязывать с началом структурных преобразований метастабильных ТМГ, а именно с развитием значительных упругих напряжений из-за когерентного сопряжения кристаллических решеток и различия удельных объемов новообразующихся шпинельной и ромбоэдрической фаз. Собственно за счет магнетита, имеющего высокую удельную намагниченность, логичнее всего будет отнести и более значительный рост параметров J_s и J_{rs} образцов во временном интервале роста их коэрцитивности.

Величины отношений J_{rs}/J_s и H_{cr}/H_c , характеризующие тип доменной структуры и, следовательно, размер ферромагнитных образований, для образцов из I и III групп, как в исходном их состоянии, так и после 200-часовых отжигов при 400, 450 и 500°C, отражены на диаграмме Дя [Day et al., 1977] (рис. 5). Как видно, для образцов в естественном состоянии все фигуративные точки попадают в область псевдооднодоменных (ПОД) зерен. Вместе с тем точки для образцов, прошедших двухсотчасовую выдержку при 400°C, характеризуются несколько пониженной величиной отношения J_{rs}/J_s , тогда как значение H_{cr}/H_c , наоборот, повышено относительно соответствующих параметров исходного вещества, очевидно,

за счет присутствия в образце суперпарамагнитных (СП) областей новообразующейся магнетитовой фазы на самой ранней стадии окси-распада ТМ. В то же время после соответствующей выдержки исходных образцов при 450 и 500°C характеризующие их точки на диаграмме Дзэ несколько смещаются к однодоменной (ОД) границе при одновременном повышении значения J_{rs}/J_s , что наиболее хорошо выражено для образцов с видимыми структурами распада.

К сказанному остается добавить, что продолжающийся рост магнитной жесткости, намагниченности насыщения наряду с результатами других методов анализа указывает на то, что примененный нами “стандартный” режим термообработки исходных образцов современной камчатской базальтовой лавы оказался недостаточным для завершения процесса окислительного распада первично магматогенных ТМ в отличие от ранее использованных пермотриасовых эффузивных пород, в которых аналогичный долговременный эксперимент привел к полному распаду содержащихся в них высокоокисленных в природных условиях зерен титаномагнетитов [Грибов и др., 20146].

Итак, комплекс методов, примененный к анализу исследованных образцов на различных стадиях изотермической термообработки, показал, что их магнитная фракция представлена преимущественно псевдооднодоменными (ПОД) зернами ТМ, находящимися на незавершенной стадии окси-распада, и, следовательно, по существующим представлениям [Нгуен Тхи Ким Тхоа, Печерский, 1987; Белоконов и др., 1991; Борисова, Шолпо, 1991; Грибов, 2004; Nguyen, Pechersky, 1987] может обуславливать образование химической остаточной намагниченности, которая действительно и была воспроизведена нами в процессе параллельно проведенного лабораторного эксперимента.

Результаты лабораторного моделирования CRM

Основным результатом экспериментов по моделированию CRM являются полученные нами зависимости, характеризующие временные изменения величины данной намагниченности на изотермически преобразованных при высоком парциальном давлении кислорода (0.21 атм.) первично-магматических титаномагнетитах камчатского базальта. Примеры такого поведения $J_{CRM} = f(\lg t)$ при различных фиксированных температурах 200-часовых отжигов образцов из всех выделенных групп продемонстрированы на рис. 6. Здесь же для прямого сравнения приведены кривые временного хода удельной намагниченности крошечных образцов I группы, измеренной в поле 0.65 Тл при температуре создания

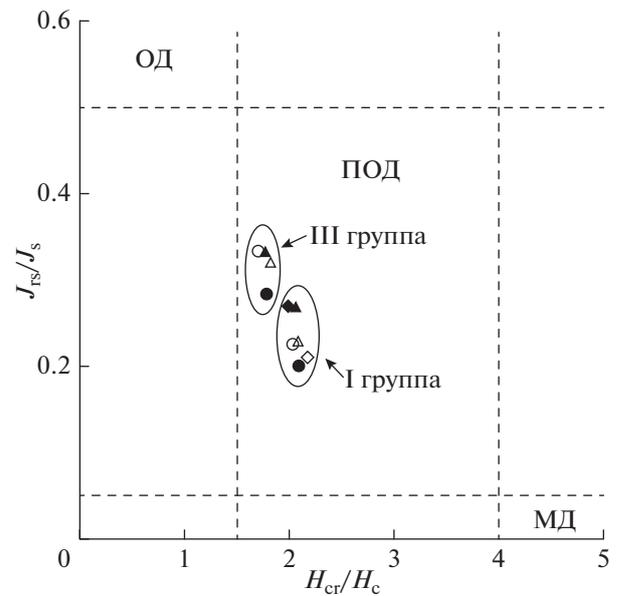


Рис. 5. Распределение на диаграмме Дзэ фигуративных точек образцов I и III групп в исходном состоянии и после отжига в течение 200 ч при разных температурах: 400°C – заполненные кружки, 450°C – треугольники, 500°C – ромбики, а полые фигуры – исходные образцы. ОД, ПОД и МД – области однодоменных, псевдооднодоменных и многодоменных частиц соответственно.

CRM. При анализе этих графиков обращает на себя внимание сильная положительная корреляция между кривыми $J_{CRM}(t)$ и $J_i(t)$, что указывает на то, что рост химической остаточной намагниченности, в основном, контролируется увеличением объемной концентрации вновь возникающего магнетита. Кроме того, мониторинг приобретения CRM выявил у исследованных образцов и некоторые особенности в ходе кривых $J_{CRM}(t)$. Как нетрудно видеть из рис. 6а и 6б (кривые 1, 3), для образцов из I и III групп имеет место существенное качественное совпадение в поведении кривых $J_{CRM}(t)$ во всем временном диапазоне моделирования CRM при 400 и 450°C. В то же время образцы из II группы отчетливо показывают несколько иной вид зависимостей $J_{CRM}(t)$ при 450°C (рис. 6б, кривые 2а и 2б), характеризующийся повышенной скоростью роста J_{CRM} на начальной стадии, с последующим его замедлением при продолжении отжига, так что при продолжительности отжига более 75 ч кривая $J_{CRM}(t)$ выходит на временной ход образования CRM, зафиксированный в образцах I и III групп. Кроме того, образцы II группы отличаются и большим расхождением в значениях J_{CRM} . Например, в ходе изотермического нагрева при 450°C различие в уровне химического намагничивания по изученным образцам доходит до 1.6 раза. При 500°C от-

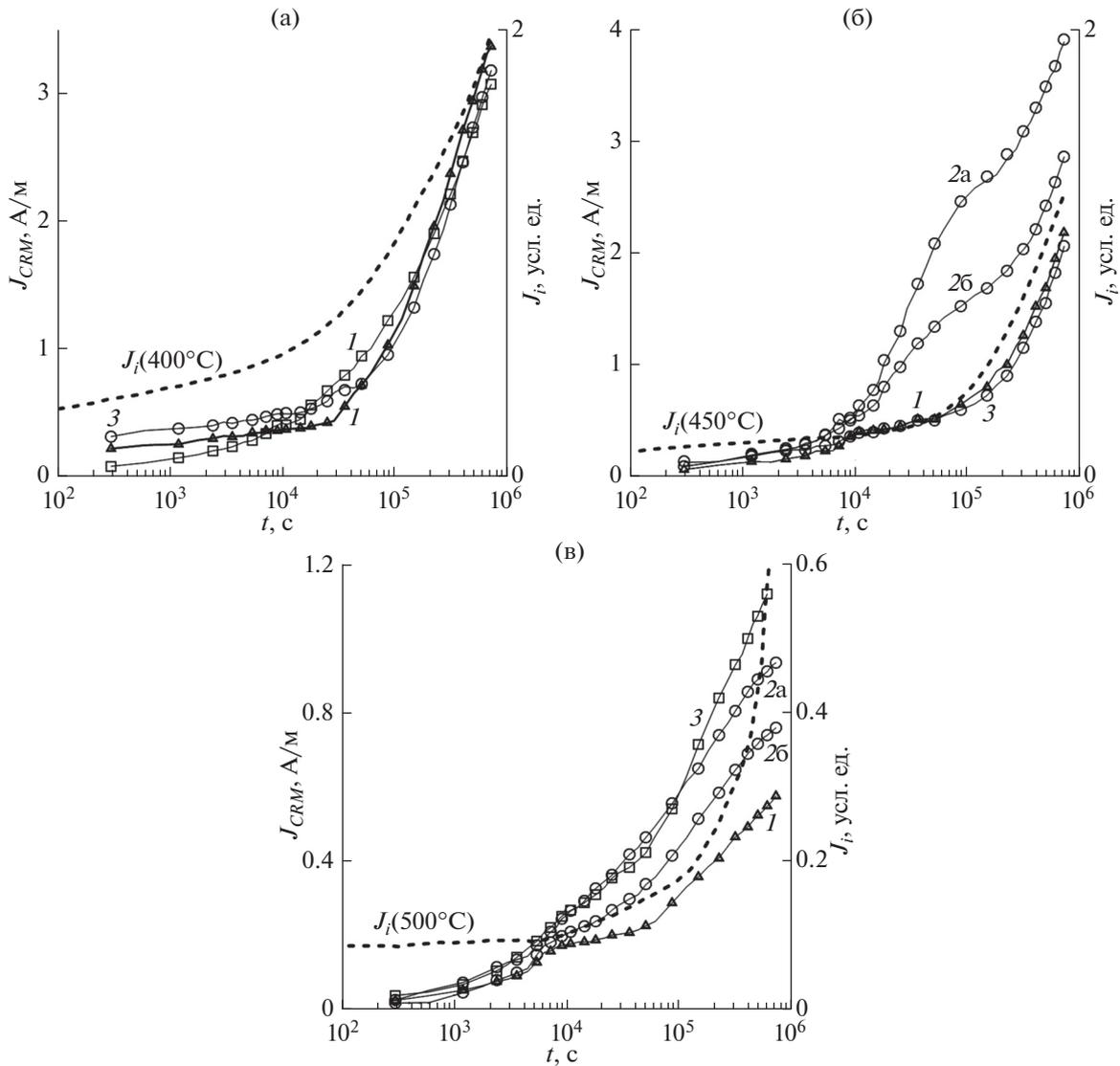


Рис. 6. Изменение химической остаточной намагниченности J_{CRM} от времени (логарифмическая шкала) изотермического отжига исходных образцов I (кривые 1), II (кривые 2) и III (кривые 3) групп при разных температурах и намагничивающих полях: (а) – $T_{CRM} = 400^\circ\text{C}$, $H_{CRM} = 50$ мкТл; (б) – $T_{CRM} = 450^\circ\text{C}$, $H_{CRM} = 50$ мкТл; (в) – $T_{CRM} = 500^\circ\text{C}$, $H_{CRM} = 100$ мкТл. Здесь же для прямого сравнения приведены кривые (пунктирная линия) временного изменения индуктивных намагниченностей J_i (в поле 0.65 Тл) крошечных образцов I группы при температуре создания CRM.

жиге наилучшее качественное и количественное совпадение кривых $J_{CRM}(t)$ наблюдается уже для образцов II и III групп (рис. 6в, кривые 2а и 3), но только до 24-часовых изотермических выдержек, а на больших временах ход кривой $J_{CRM}(t)$ для образца II группы становится качественно аналогичен таковому для образца, отнесенного к I группе (кривая 1). Для последнего на кривых зависимости $J_{CRM}(t)$ при 500°C также можно выделить те же характерные участки роста параметра J_{CRM} , что и в других двух группах образцов, но при этом достигаемый уровень химического намагничивания существенно ниже: различие составляет от 1.4 до 2.3 раз. Укажем также, что на рис. 6в кривые 2а и

2б относятся к образцам, расположенным по штучу породы в центральной его части и ближе к образцам из I группы, соответственно.

Объяснение отмеченных особенностей формирования CRM следует искать, по-видимому, в различии преимущественного размера зерен исходного ТМ в исследованных образцах и его влиянии на устойчивость по отношению к окси-распаду образующегося в ходе термического эксперимента ТМГ. Как известно [Грибов, 2004], минералогическая устойчивость ТМГ определяется не только предельным значением степени его однофазного окисления, являющегося мерой критического пересыщения вакансиями кри-

сталлической решетки, но зависит и от концентрации дефектов – потенциальных центров образования зародышей новой фазы. Поэтому наиболее мелкие зерна, хотя и окисляются интенсивно, но благодаря отсутствию крупных дефектов или включений, как правило, обладают значительной устойчивостью к распаду. Следовательно, в отличие от более крупных зерен этот распад будет происходить либо при повышенных значениях Z , либо при более высокой температуре. В нашем случае, исходя из скорости вторичного роста J_{CRM} при заданной температуре, можно констатировать, что термодинамическая стабильность образующихся ТМГ оказалась сопоставимой в ходе выдержки при 400 и 450°C и наибольшей в образцах из I и III групп, содержащих соответственно крупные и мелкие зерна исходных ТМ. Для образцов II группы, содержащих преимущественно среднезернистую фракцию, метастабильное окисленное при 450°C состояние ее зерен обладает наименьшей устойчивостью к распаду, в котором, судя по интенсивному росту J_{CRM} и последующей “промежуточной” стабилизации ее величины (рис. 6б, кривые 2а и 2б), принимают участие большинство исходных зерен ТМ; остальные, относящиеся, видимо, к фракциям повышенной и пониженной крупности, при продлении отжига демонстрируют устойчивость, наблюдаемую в образцах I и III групп.

В свете данных представлений вполне ожидаемо, что с увеличением температуры отжига устойчивость мелкозернистых ТМГ в образце III группы понижается и в ходе пятисотградусных изотермических выдержек становится сравнимой с устойчивостью ТМГ фракции образца II группы. Причем, судя по ходу кривых $J_{CRM}(t)$ (рис. 6в, кривая 1), крупнозернистые образцы I группы при 500°C, так же как и в случае отжига при 400 и 450°C, характеризуются наибольшей стабильностью, что также является вполне закономерным результатом, поскольку сами по себе крупные частицы ТМ гораздо труднее однофазно окисляются, к тому же по данным микронзондирования крупнозернистые титаномагнетиты ранней генерации содержат больше препятствующего окислению магния, чем более мелкие зерна ТМ поздней стадии кристаллизации.

Результаты экспериментов по методикам Телье–Коэ и Вилсона–Буракова определения палеонапряженности

Диаграммы Араи–Нагата, построенные по результатам процедуры Телье–Коэ определения палеонапряженности, представлены на рис. 7, рис. 8 и рис. 9 для образцов с отдельно созданными $pTRM$, CRM и комбинацией $CRM + pTRM$. Полная сводка всех выполненных определений дана в таблице. Примеры терморазмагничивания

($CRM + pTRM$) по методу Вилсона–Буракова, снятых для образцов, подвергнутых 200-часовым выдержкам при 450 и 500°C, приведены на рис. 10а и 10б. Здесь же для удобства оценки подобия этих кривых с соответствующими им зависимостями $TRM(T)$ пунктиром показана редуцированная кривая $TRM^*(T)$, при построении которой файл данных $TRM(T)$ умножался на подобранный коэффициент k , максимально приближающий кривую $TRM(T)$ к первичной кривой ($CRM + pTRM$)(T).

Основные результаты экспериментов, выполненных по методикам Телье–Коэ и Вилсона–Буракова, сводятся к следующему.

1. Практически все диаграммы Араи–Нагата образцов с смоделированными остаточными намагниченностями (CRM , $pTRM$ и $CRM + pTRM$) характеризуются той или иной степенью вогнутости (рис. 7–рис. 9). Вместе с тем на них присутствуют участки с пренебрежимой кривизной, что позволяет выполнить формальную процедуру определения “палеонапряженности”, удовлетворяющую современным критериям качества [Coe et al., 1978; Selkin, Tauxe, 2000; Kissel, Laj, 2004].

2. Для образцов, содержащих “чистую” $pTRM$, погрешность определения поля ее образования с использованием диаграммы Араи–Нагата (рис. 7; таблица, колонки 13, 14) составляет не более 5%.

3. Для образцов, содержащих “чистую” CRM , оценка поля создания данной намагниченности по соответствующим диаграммам Араи–Нагата (рис. 8) оказалась на ~20–35% занижена относительно значения поля, в котором она была приобретена (таблица, колонки 13, 14).

4. Для образцов, содержащих комбинацию CRM и $pTRM$, зависимость $J_{CRM + pTRM} = f(J_{pTRM})$ на диаграммах Араи–Нагата можно аппроксимировать двумя линейными функциями; при этом излом в расположении репрезентативных точек прослеживается, как правило, в области температур создания CRM (рис. 9). Занижение величины напряженности магнитного поля, определенной по собственно химической части намагниченности (т.е. рассчитанной по высокотемпературному линейному сегменту диаграммы Араи–Нагата), составило ~20–30%. Вместе с тем величина напряженности поля, вычисленная по температурному интервалу, в котором на первично созданную CRM накладывалась $pTRM$, практически совпала с истинным значением поля ее создания. Наименьшая ошибка (~20%) в определении поля образования CRM -компоненты методом Телье–Коэ зафиксирована в случаях равенства напряженностей H_{CRM} и $H_{лаб}$ (таблица, колонки 12–14).

5. Диаграммы Араи–Нагата образцов со смоделированными $pTRM$ характеризуются достаточно хорошо воспроизводимыми check-points (рис. 7). На всех диаграммах Араи–Нагата образ-

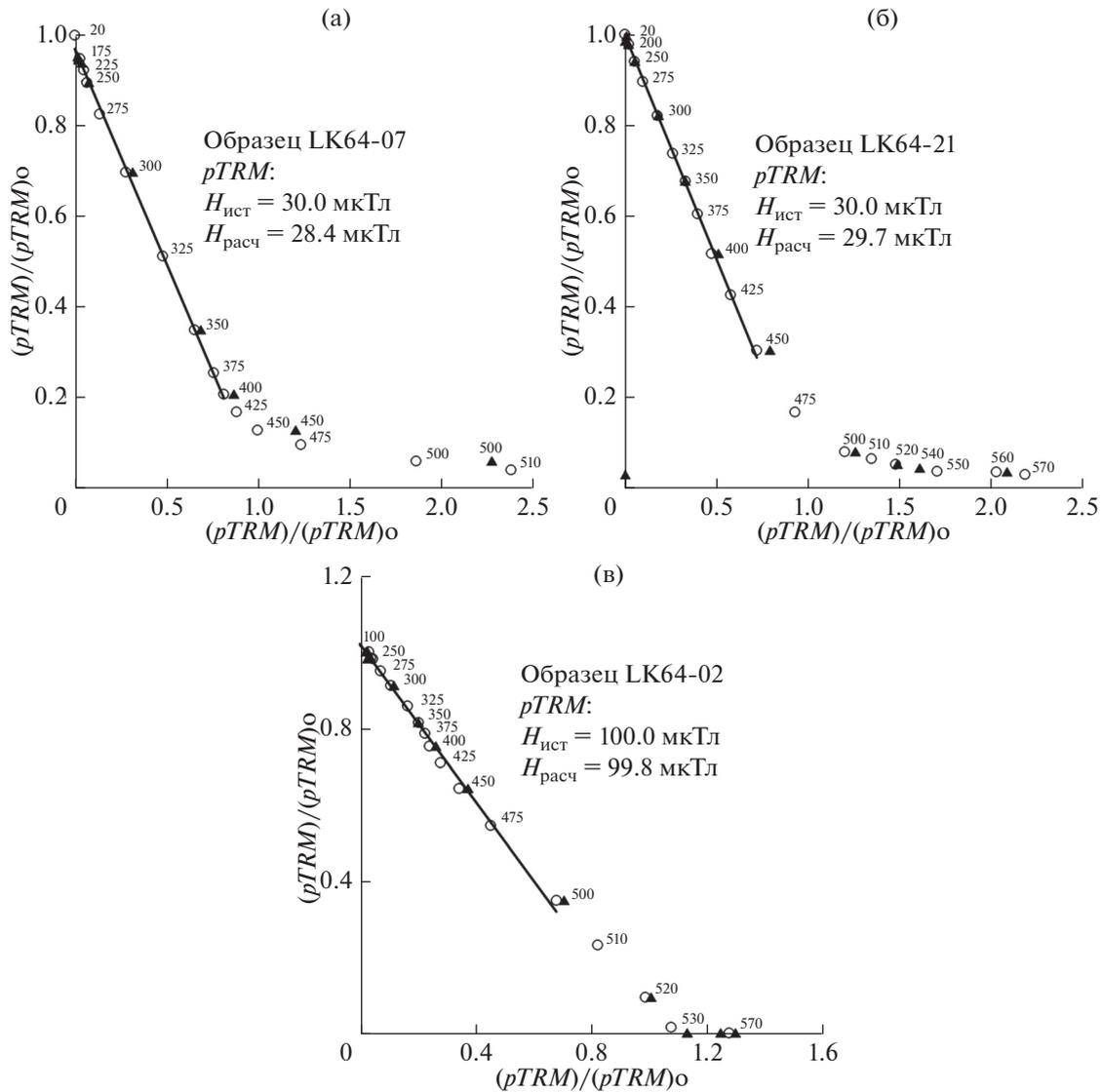


Рис. 7. Диаграммы Арай–Нагата для образцов с “чистыми” $pTRM$, индуцированными в разных полях H_{pTRM} после предварительных изотермических отжигов в отсутствие поля в течение 200 ч при различных температурах $T_{отж}$: (а): $T_{отж} = 400^\circ\text{C}$, $H_{pTRM} = H_{лаб} = 30$ мкТл; (б): $T_{отж} = 450^\circ\text{C}$, $H_{pTRM} = H_{лаб} = 30$ мкТл; в: $T_{отж} = 500^\circ\text{C}$, $H_{pTRM} = H_{лаб} = 100$ мкТл. Здесь и далее по оси ординат представлено падение исходных остаточных намагниченностей, по оси абсцисс – рост $pTRM$ в ходе циклов Телье; все намагниченности нормированы на первичное значение соответствующей исходной остаточной намагниченности. Полые кружки представляют положение репрезентативных точек при каждом цикле первичного нагрева, цифры у кружков – температуры нагревов, залитые треугольники – положение “check-points”. Непрерывная прямая аппроксимирует экспериментальные данные в температурном интервале, по которому делалась оценка искомого поля образования исходных остаточных намагниченностей.

цов с индуцированной CRM наиболее заметное отклонение положения check-points от точек первоначальных $pTRM$ имеет место при температурах, превышающих температуру создания CRM (рис. 8, рис. 9), что указывает на дальнейшие магнитоминералогические изменения вещества образцов в процессе последующих нагревательных циклов Телье. Причем, судя по сдвигу контрольных точек вправо, блокирующие температуры зерен – носителей TRM – смещаются в область более низких температур. Последнее подтверждает-

ся ходом кривых терморазмагничивания $TRM(T)$, снятых по завершению полной процедуры Телье.

6. Как видно из таблицы (колонка 11), на температурном интервале определения поля создания CRM среднее отклонение check-points от линии аппроксимации, то есть параметр $DRAT$ (Difference RATio) по Selkin, Tauche, 2000, по разным образцам составило 1.5–14.2% при рекомендуемых в литературе значениях $DRAT_{средн} \leq 3.5\%$ для получения удовлетворительных по качеству опре-

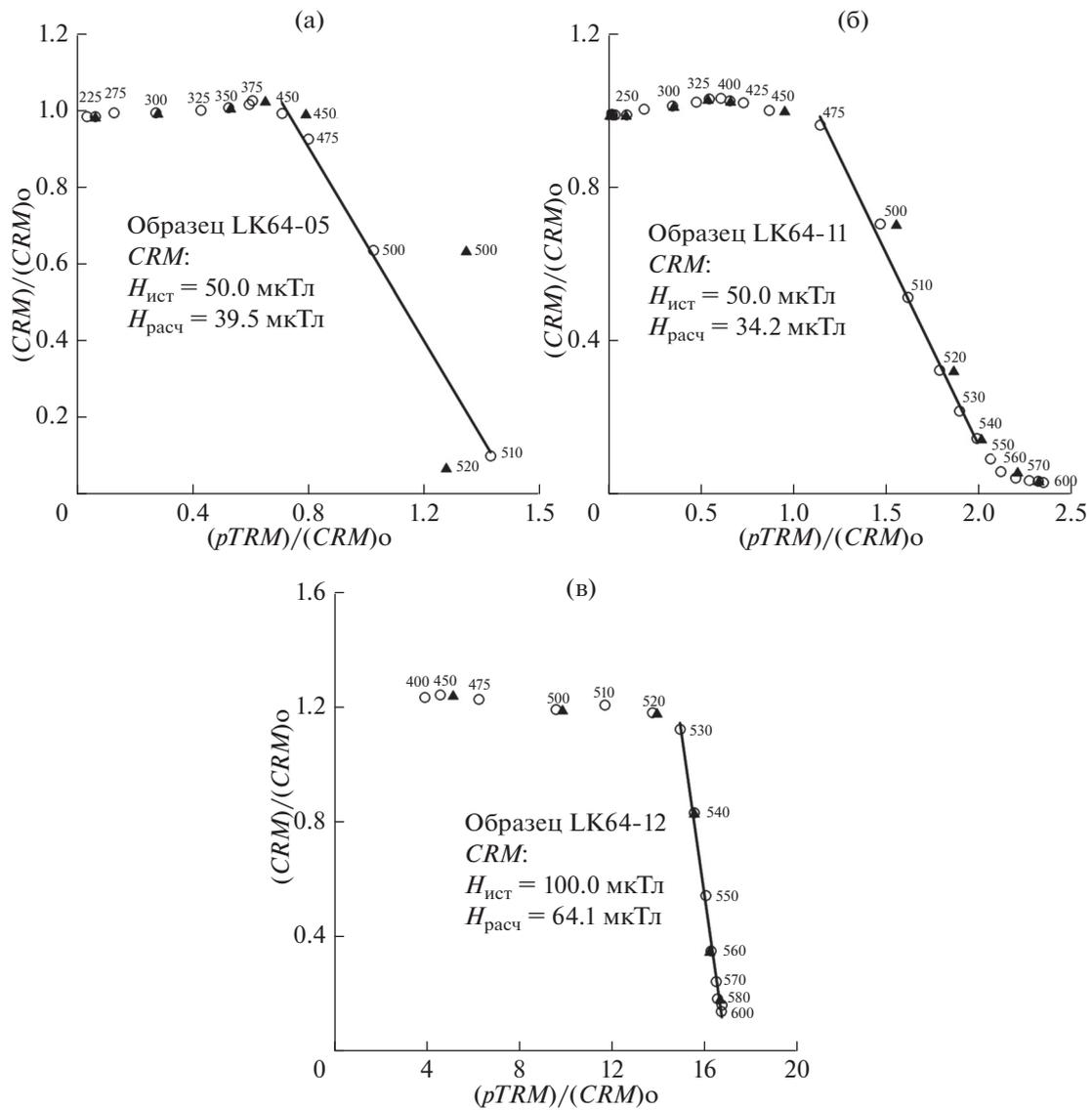


Рис. 8. Диаграммы Арай–Нагата образцов с смоделированными “чистыми” CRM: (а): $T_{CRM} = 400^{\circ}\text{C}$, $H_{CRM} = 50$ мкТл, $H_{\text{лаб}} = 30$ мкТл; (б): $T_{CRM} = 450^{\circ}\text{C}$, $H_{CRM} = 50$ мкТл, $H_{\text{лаб}} = 30$ мкТл; (в): $T_{CRM} = 500^{\circ}\text{C}$, $H_{CRM} = H_{\text{лаб}} = 100$ мкТл. Время создания CRM во всех случаях = 200 часам.

делений палеонапряженности методом Телье–Коэ (см., например, [Неггеро-Вегера, Valet, 2009]).

7. Сравнение кривых терморазрушения $J_{CRM+pTRM}(T)$ и полной $J_{TRM}(T)$, полученных с применением методики Вилсона–Буракова, показало, что первичная кривая $J_{CRM+pTRM}(T)$ после ее пропорционального масштабирования практически совпадает с кривой $J_{TRM}(T)$ во всем температурном интервале T_0-T_C (рис. 10), что свидетельствует о совпадении спектров деблокирующих температур этих намагниченностей. Вместе с тем оценка напряженности поля образования CRM по этому методу дала 15-процентное зани-

жение его величины относительно истинного значения.

ДИСКУССИЯ

Выбор в качестве исходного материала современных камчатских базальтов, содержащих первично-магнетический титаномагнетит с повышенной примесью магния, стабилизирующего его структуру, позволил провести моделирование образования CRM в ходе начальной стадии окислительного распада ТМ зерен, в результате чего оказалось возможным оценить “палеомагнитный” эффект такого процесса.

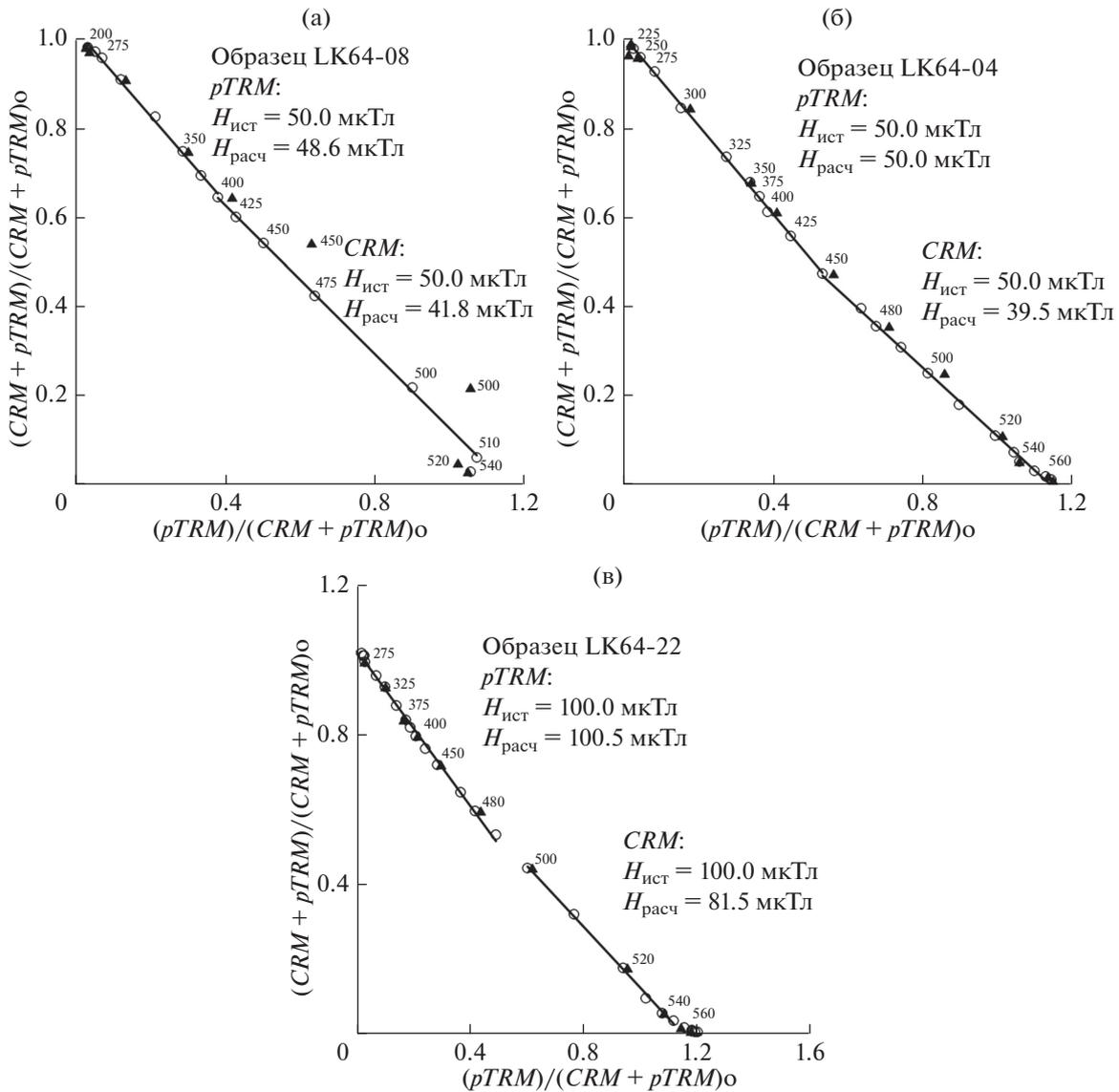


Рис. 9. Диаграммы Арай–Нагата образцов со смоделированными суммарными остаточными намагниченностями ($CRM + pTRM$): (а): $T_{CRM} = 400^\circ\text{C}$, $H_{CRM} = H_{pTRM} = H_{лаб} = 50$ мкТл; (б): $T_{CRM} = 450^\circ\text{C}$, $H_{CRM} = H_{pTRM} = H_{лаб} = 50$ мкТл; (в) – $T_{CRM} = 500^\circ\text{C}$, $H_{CRM} = H_{pTRM} = H_{лаб} = 100$ мкТл. Время создания CRM во всех случаях = 200 часов; $pTRM$ создана в процессе последующего охлаждения от T_{CRM} до 20°C .

Эксперименты Телье по определению палеонапряженности, выполненные на образцах, несущих $pTRM$, свидетельствуют о хорошей работоспособности метода на исследованных образцах, однако применение данной методики на том же материале, но обладающим остаточной намагниченности химической природы, показало занижение поля ее образования \approx на 20%. Эта величина не кажется большой и при полуколичественных оценках поведения палеополя ею можно пренебречь, но здесь уместно напомнить, что согласно оценкам [Draeger et al., 2005; Грибов и др., 2014a], при работе методом Телье на базальтах, магнитная фракция которых представлена ТМ на

поздних стадиях окислительного распада (сопровождающимся вторичным окислением вновь образованного магнетита с выделениями гемоильменита, псевдобрукита, рутила), занижение величины определяемого по T_{CRM} поля может доходить до 100%, что уже является серьезным препятствием для использования базальтов с признаками глубокого преобразования титаномаггемитовой фракции в практике палеомагнитных исследований.

Результаты применения в настоящей работе методики Вилсона–Буракова на лабораторно окисленных ТМ показали несколько меньшее занижение ($\sim 15\%$) поля образования смоделиро-

Результаты определения полей образования CRM, pTRM, CRM + pTRM методом Телье–Коэ и соответствующие статистические параметры

Образец	$T_{отж}, ^\circ C$	$(T_1, T_2), ^\circ C$	N	g	q	f	K	$\sigma(k)$	$DRAT$ (max), %	$DRAT$ (средн), %	$H_{лаб},$ мкТл	$H_{ист},$ мкТл	$H_{расч},$ мкТл
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
LK64-05	400	475–510	3	0.46	45.1	0.82	1.32	0.01	28.4	14.2	30	50	39.5
LK64-08		400–510	6	0.75	43.4	0.58	0.84	0.01	17.3	8.9	50	50	41.8
LK64-08		20–400	14	0.82	14.0	0.34	0.97	0.06	4.6	3.5	50	50	48.6
LK64-16		400–510	6	0.67	16.9	0.67	1.11	0.03	17.5	8.2	30	50	33.4
LK64-16		20–400	14	0.85	12.8	0.28	0.91	0.02	7.2	2.8	30	30	27.2
LK64-07		20–400	14	0.84	56.2	0.79	0.95	0.01	4.3	1.8	30	30	28.4
LK64-11	450	500–530	4	0.65	9.1	0.48	1.14	0.04	11.5	8.2	30	50	34.2
LK64-04		450–550	10	0.87	42.0	0.44	0.79	0.01	6.0	3.0	50	50	39.5
LK64-04		20–450	16	0.86	54.2	0.52	1.00	0.01	4.1	2.2	50	50	50.0
LK94-09		450–570	10	0.87	20.4	0.70	1.14	0.03	5.9	3.5	30	50	34.2
LK64-09		20–450	16	0.85	8.6	0.28	0.93	0.02	8.5	3.3	30	30	27.9
LK64-21		20–450	16	0.89	64.2	0.70	0.99	0.01	5.9	1.4	30	30	29.7
LK64-12	500	530–580	6	0.70	16.2	0.84	0.64	0.02	6.2	2.5	100	100	64.1
LK64-22		500–580	9	0.73	12.9	0.41	0.81	0.02	2.5	1.5	100	100	81.5
LK64-22		20–500	18	0.90	28.5	0.56	1.00	0.02	2.8	1.3	100	100	100.5
LK64-02		20–500	18	0.87	34.5	0.74	1.00	0.02	3.5	1.3	100	100	99.8

Примечания. $T_{отж}$ – температура образования CRM в течение 200-часовых выдержек образцов, либо верхняя температура интервала образования pTRM после опять-таки 200-часовых отжигов образцов; (T_1, T_2) – температурный интервал диаграммы Арай–Нагата, по которому проводилась аппроксимация для оценки величины искомого поля, N – число репрезентативных точек в этом интервале. Обозначения $H_{расч}$ и $H_{ист}$ относятся соответственно к рассчитанному и истинным значениям напряженности магнитного поля образования соответствующих остаточных намагниченностей (CRM либо pTRM). В случае суммарной намагниченности значения $H_{расч}$ и $H_{ист}$ относятся соответственно к компоненте, выделенной в прописи CRM + pTRM жирным шрифтом. Параметры g, f, q, σ рассчитаны согласно [Coe et al., 1978] и характеризуют качество полученных результатов. f обозначает долю первичной намагниченности, использованную для линейной аппроксимации, g определяет однородность распределения репрезентативных точек в выбранном температурном интервале, фактор $q = kg/\sigma(k)$ отражает интегральную оценку качества данного определения $H_{расч}$ здесь коэффициент $k = H_{расч}/H_{лаб}$ – тангенс угла наклона линии аппроксимации на диаграмме Арай–Нагата и $\sigma(k)$ – стандартная ошибка; $H_{лаб}$ – лабораторное поле, в котором выполнялась процедура Телье. Параметры DRAT(max) и DRAT(средн) представляют оценку соответственно максимально и среднего отклонений значений “pTRM-check-points” от линии аппроксимации в выбранном температурном интервале [Selkin, Tauxe, 2000].

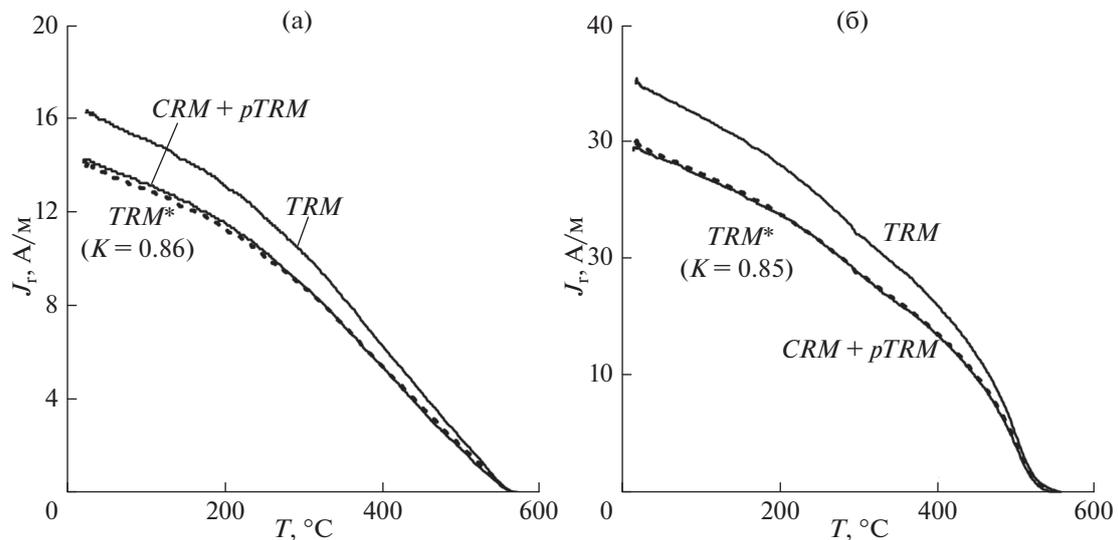


Рис. 10. Пример использования метода Вилсона–Буракова для сравнения термокривых размагничивания $CRM + pTRM$ и TRM . Пунктирная кривая – термокривая размагничивания $TRM(T)$, нормированная по соотношению $\kappa = (CRM + pTRM)/TRM$: (а): $T_{CRM} = 450^\circ\text{C}$, $H_{CRM} = H_{pTRM} = H_{TRM} = 50$ мкТл; (б): $T_{CRM} = 500^\circ\text{C}$, $H_{CRM} = H_{pTRM} = H_{TRM} = 100$ мкТл.

ванных результирующих $CRM + pTRM$ при совпадении спектров блокирующих температур данных намагниченностей и полной TRM тех же образцов. Этот экспериментальный факт дает основание утверждать, что подобные формы термокривых $(CRM + pTRM)(T)$ и $TRM(T)$, получаемых по методу Вилсона–Буракова, еще не гарантируют истинности оценки величины “палеополя”.

В связи полученными здесь результатами напомним, что комплексный статистический анализ данных по палеонаправлениям и палеонапряженности по эпохе Брюнеса показал, что в них содержится 10–15% ошибочных определений поля, появление которых связано, скорее всего, с неверной идентификацией NRM как TRM , когда образец на самом деле несет химическую намагниченность [Щербakov и др., 2015; Khokhlov, Shcherbakov, 2015]. При этом вероятная величина ошибки определения была оценена в 50%, что не противоречит оценкам, полученным здесь и в работах [Draeger et al., 2005; Грибов и др., 2014a].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование говорит о большой сложности распознавания CRM по результатам процедуры Телье определения палеонапряженности. Вместе с тем, относительно небольшая величина ошибки определения $H_{др}$ на начальной стадии окислительного распада титаномагнетитовой фракции базальтов дает возможность использования этих результатов для оценочного определения палеонапряженности, даже если естественная химическая остаточная намагниченность не была

распознана как таковая, а принята за термооста-точную.

Однако, учитывая, что CRM , полученная на глубоких стадиях окисления, может привести к ошибке определения $H_{др}$ до 100%, для получения ее достоверной величины в каждом конкретном случае необходимо искать доказательства отсутствия в породе естественной химической остаточной намагниченности. В случае ТМ это возможно, видимо, лишь при выполнении тщательного магнитоминералогического анализа, включающего электронномикроскопические и рентгенодифракционные исследования. Для первичной отбраковки результатов может помочь расчет параметр $DRAT$, который в на ряде образцов принимал значения до 14.2% (проблемные величины $DRAT$ выделены ирным шрифтом в таблице) при рекомендуемой его величине $\leq 3.5\%$ для обеспечения удовлетворительных по качеству определений палеонапряженности методом Телье–Коэ.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотруднику ГО “Борок” В.А. Цельмовичу за помощь в проведении микронзондовых анализов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-05-00365 и Гранта Правительства РФ (Договор № 14.Z50.31.0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алытова О.М. Термомагнитные исследования молодых вулканических пород Камчатки и некоторые закономерности изменения магнитных характеристик в зави-

- симости от состава пород и условий их образований. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 1969. 14 с.
- Белоконь В.И., Сонпа И.В., Семкин С.В.* Образование химической остаточной намагниченности в процессе роста спонтанной намагниченности продуктов реакции / Химическая намагниченность: теория и эксперимент. Сб. науч. тр. Владивосток: изд-во Дальневост. Ун-та. 1991. С. 3–14.
- Борисова Г.П., Шолто Л.Е.* Химическая намагниченность титаномагнетита на разных стадиях ее образования. Химическая намагниченность: теория и эксперимент. Сб. науч. тр. Владивосток: изд-во Дальневост. ун-та. 1991. С. 15–26.
- Бураков К.С.* Метод определения напряженности геомагнитного поля по кривым терморазмагничивания Jn и Jgt. Материалы IX конференции по вопросам постоянного геомагнитного поля, магнетизма горных пород и палеомагнетизма. Баку. 1973. Ч. 2. С. 56–57.
- Глевасская А.М.* Магнитные минералы и магнетизм вулканитов. Киев: Наук. Думка. 1983. 208 с.
- Грибов С.К.* Процессы однофазного окисления и последующего распада титаномагнетитов и их роль в магнетизме горных пород и палеомагнетизме. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ОИФЗ РАН. 2004. 151 с.
- Грибов С.К., Долотов А.В.* К вопросу о влиянии термхимической намагниченности титаномагнетитсодержащих базальтов на результаты определения палеонапряженности методом Телье. Пятнадцатая международная конференция “Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле”. Материалы конференции. М.: ИГЕМ РАН. 2014а. С. 51–54.
- Грибов С.К., Долотов А.В., Цельмович В.А.* Особенности магнито-минералогического преобразования природных титаномагнетитов на воздухе в изотермических условиях. Учен. Зап. Казан. ун-та. Естеств. науки. 2014б. Т. 156. Кн. 1. С. 64–78.
- Нгуен Тхи Ким Тхоа, Печерский Д.М.* Признаки химической намагниченности магнетита, образующегося при распаде титаномагнетита // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1987. № 5. С. 69–76.
- Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М.: изд-во иностр. лит. 1962. 1132 с.
- Сковородкин Ю.П.* Изучение механизма образования остаточной намагниченности в лавовых потоках. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. 1966. 10 с.
- Щербаков В.П., Хохлов А.В., Сычева Н.К.* О функции распределения величины геомагнитного поля по модели Большого Гауссового Процесса и эмпирическим данным // Физика Земли. 2015. № 5. С. 179–192.
- Akimoto T., Kinoshito H., Furuta T.* Electron microprobe study on processes of low-temperature oxidation of titanomagnetite // Earth Planet. Sci. Lett. 1984. V. 71. P. 263–278.
- Bowles J.A., Tatsumi-Petrochilos L., Hammer J.E., Brachfeld S.A.* Multicomponent cubic oxide exsolution in synthetic basalts: temperature dependence and implications for magnetic properties // J. Geophys. Res. 2012. V. 117. B03202, doi 10.1029/2011JB008867
- Coe R.S.* The determination of paleointensities of the Earth's magnetic field with special emphasize on mechanisms which could cause nonideal behavior in Thellier method // J. Geomag. Geoelectr. 1967. V. 19. № 3. P. 157–179.
- Coe R.S., Gromme C.S., Mankinen E.A.* Geomagnetic paleointensities from radiocarbon-dated lava flows on Hawaii and the question of the Pacific nondipole low // J. Geophys. Res. 1978. V. 83. № B4. P. 1740–1756.
- Day R., Fuller M., Schmidt V.A.* Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence // Phys. Earth Planet. Inter. 1977. V. 13. № 4. P. 260–267.
- Draeger U., Prevot M., Poidras, T., Riisager, J.* Single-domain chemical, thermochemical and thermal remanences in a basaltic rock // Geophys. J. Int. 2006. V. 166. № 1. P. 12–32.
- Haggerty S.E.* Oxidation of opaque mineral oxides in basalts / Rumble D. (ed). Oxide Minerals. Mineral. Soc. Am. (Short Course Notes). 1976a. V. 3. P. Hg1–Hg100.
- Haggerty S.E.* Oxidation of opaque mineral oxides in basalts / Rumble D. (ed). Oxide Minerals. Mineral. Soc. Am. (Short Course Notes). 1976b. V. 3. P. Hg101–Hg300.
- Haggerty S.E.* Oxide textures: a mini-atlas / Lindsley D.H. (ed). Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Mineral. Soc. Am. 1991. V. 25. № 1. P. 129–219.
- Herrero-Bervera E., Valet J.P.* Testing determinations of absolute paleointensity from the 1955 and 1960 Hawaiian flows // Earth Planet. Sci. Lett. 2009. V. 287. P. 420–433.
- Khokhlov A.V., Shcherbakov V.P.* Palaeointensity and Brunhes palaeomagnetic field models // GJI. 2015. V. 202. № 2. P. 1419–1428.
- Kissel C., Laj C.* Improvements in procedure and paleointensity selection criteria (PICRIT-03) for Thellier and Thellier determinations: application to Hawaiian basaltic long cores // Phys. Earth Planet. Inter. 2004. V. 147. № 2–3. P. 155–169.
- Lindsley D.H.* Experimental studies of oxide minerals / Lindsley D.H. (ed). Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Mineral. Soc. Am. 1991. V. 25. № 1. P. 69–106.
- Nagata T., Arai Y., Momose K.* Secular variation of the geomagnetic total force during the last 5000 years // J. Geophys. Res. 1963. V. 68. № 18. P. 5277–5281.
- Nguyen T.K.T., Pechersky D.M.* Experimental study of chemical and crystallization remanent magnetizations in magnetite // Phys. Earth Planet. Interiors. 1987. V. 46. № 1–3. P. 46–63.
- Özdemir Ö.* Inversion of titanomaghemites // Phys. Earth Planet. Inter. 1987. V. 46. P. 184–196.
- Petersen N.* Observation of shrinkage cracks in ocean floor titanomagnetites // Phys. Earth Planet. Inter. 1987. V. 46. № 1–3. P. 197–205.
- Richards J.C.W., O'Donovan J.B., Hauptman Z., O'Reilly W., Creer K.M.* A magnetic study of titanomagnetite substituted by magnesium and aluminium // Phys. Earth Planet. Inter. 1973. V. 7. № 4. P. 437–444.
- Selkin P.A., Tauxe L.* Long-term variations in paleointensity // Philos. Trans. R. Soc. London, ser. A. 2000. V. 358. № 1768. P. 1065–1088.
- Smirnov A.V., Tarduno J.A.* Thermochemical remanent magnetization in Precambrian rocks: Are we sure the geomagnetic field was weak? // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. № B06103.

- Thellier E., Thellier O.* Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé historique et géologique // *Ann. Geophys.* 1959. V. 15. P. 285–376.
- Tucker P., O'Reilly W.* The laboratory simulation of deuteric oxidation of titanomagnetites: effect on magnetic properties and stability of thermoremanence // *Phys. Earth. Planet. Inter.* 1980. V. 23. № 2. P. 112–133.
- Wilson R.L.* The thermal demagnetization of natural magnetic moments in rocks // *Geophys. J. R. Astron. Soc.* 1961. V. 5. № 1. P. 45–58.
- Wilson R.L.* Palaeomagnetism and Rock Magnetism // *Earth Sci. Rev.* 1966. V. 1. № 2–3. P. 175–212.
- Yamamoto Y.* Possible TCRM acquisition of the Kilauea 1960 lava, Hawaii: failure of the Thellier paleointensity determination inferred from equilibrium temperature of the Fe–Ti oxide // *Earth Planets Space.* 2006. V. 58. P. 1033–1044.
- Yamamoto Y., Hoshi H.* Paleomagnetic and rock magnetic studies of the Sakurajima 1914 and 1946 andesitic lavas from Japan: A comparison of the LTD-DHT Shaw and Thellier paleointensity methods // *Phys. Earth. Planet. Inter.* 2008. V. 167. № 1–2. P. 118–143.
- Yamamoto Y., Tsunakawa H., Shibuya H.* Palaeointensity study of the Hawaiian 1960 lava: implications for possible causes of erroneously high intensities // *Geophys. J. Int.* 2003. V. 153. № 1. P. 263–276.