Стабильность титаномагнетита базальта Красного моря при нагревах в воздухе и в аргоне

В.И. Максимочкин^а Р.А. Грачев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Поступила в редакцию 12.07.2019, после доработки 17.09.2019, принята к публикации 19.09.2019.

С целью оптимизации условий проведения нагревов в методе Телье и повышения надежности определения палеонапряженности геомагнитного поля исследована термостабильность титаномагнетита и титаномаггемита, полученного при лабораторных нагревах. Эксперименты проведены на базальтах $\Pi 72/2$ и $\Pi 72/4$ рифтовой зоны Красного моря, содержащих титаномагнетит с концентрацией магнетитового минала, равной (44.7 ± 3.9)% и (46 ± 5)% соответственно. Показано, что при отжиге в течение 10 часов при температурах 290–410°С на воздухе в титаномагнетите преобладает процесс однофазного окисления. При температурах выше 460° С и тех же временах отжига однофазное окисление сменяется окислительным распадом. Температурный диапазон термостабильности однофазно-окисленного титаномагнетита растет с ростом степени окисления. При степени окисления, близкого к 0.9, титаномагнетит стабилен вплоть до температур 410-460°С.

Использование методики Телье для исследования свойств химической остаточной намагниченности однофазно-окисленного титаномагнетита со степенью окисления выше $z \ge 0.6$ ограничивается примерно 20% ее величины. Стабилизировать однофазно-окисленное состояние титаномагнетита при температурах выше 460°С и тем самым повысить качество исследования *CRM* методом Телье можно путем подбора величины парциального давления кислорода.

Ключевые слова: титаномагнетит, титаномаггемит, химическая намагниченность, термостабильность, однофазное окисление, метод Телье. УДК: 550.382. PACS: 91.25.f, 93.85.Jk.

введение

Информацию о магнитном поле Земли в доисторическом прошлом получают на основе археои палеомагнитных данных [1]. Источником информации является остаточная намагниченность горных пород. В роли же носителя намагниченности выступают крошечные вкрапления (порядка 1-2 масс. %) минерала ферримагнетика, находящегося в парамагнитной матрице. При этом предполагается, что первичная остаточная намагниченность хотя бы частично сохранилась до настоящего времени. Для изверженных горных пород, в том числе и базальтов, первичная остаточная намагниченность является термоостаточной, а основной магнитный минерал — титаномагнетит. Использование титаномагнетитов базальтов для решения задач палеомагнетизма в значительной степени определяется его сохранностью. Известно [2], что титаномагнетит с течением времени может окисляться с сохранением структуры шпинели. Такое окисление получило название однофазным и приводит к образованию катиондефицитного титаномагнетита или титаномаггемита. Например, по данным [3], большая часть титаномагнетита океанических базальтов старше 8-12 млн лет находится в состоянии значительного однофазного окисления (Z > 0.5). Палеоинформативность естественной остаточной намагниченности при таком окислении может падать как за счет разрушения первичной термоостаточной намагниченности [3], так и за счет образования вторичной намагниченности химической природы [4].

Важнейшей характеристикой геомагнитного поля является ее величина, а наиболее эффективный метод ее определения — метод Телье в модификации Кое [5]. Этот метод заключается в сравнении степени разрушения естественной остаточной намагниченности (*NRM*) с образованием парциальной термоостаточной намагниченности (*pTRM*) в известном лабораторном магнитном поле. Для этого производят последовательные двойные нагревы образца до заданной температуры в отсутствие магнитного поля и при воздействии магнитного поля порядка Земного с определенным шагом до полного разрушения естественной остаточной намагниченности.

Исследованию влияния химической остаточной намагниченности (CRM) на определение палеонапряженности геомагнитного поля в литературе уделяется достаточно большое внимание [4, 6–8]. К основным результатам вышеперечисленных работ можно отнести следующие: химическая и термоостаточная намагниченности неразличимы при проведении процедуры Телье; палеонапряженность, определенная по CRM однофазно-окисленного титаномагнетита, оказывается занижена в 1.5–3 раза; можно получить ошибочное значение палеонапряженности, если CRM будет принята за TRM.

Для получения значимых результатов определения палеонапряженности в методе Телье необходимо, чтобы во время лабораторных нагревов не происходили минералогические изменения ферримагнитного минерала-носителя остаточной намагниченности. Этого не всегда удается достичь. Причина заключается в том, что температура, при которой минералогические изменения титаномагнетита в ходе лабораторных нагревов становятся значительными, может быть меньше или существенно меньше максимальной температуры разблокирования *NRM*. Такой случай может реализовываться в титаномагнетитах океанических базальтов с высокой степенью однофазного окисления и имеющих составляющую

^{*a*} E-mail: maxvi@physics.msu.ru

NRM химической природы. Следовательно, для получения репрезентативных палеомагнитных данных, в том числе палеонапряженности геомагнитного поля по океаническим базальтам, важно знать закономерности минералогических изменений однофазно окисленного титаномагнетита при нагревах его до температуры Кюри или максимальной блокирующей температуры.

В настоящее время контроль минералогических изменений при проведении процедур Телье принято проводить путем повторных измерений парциальной термоостаточной намагниченности (процедуры check-points). Количественная оценка этих изменений производится путем расчета параметра DRAT [9], который является одним из индикаторов термостабильности образца в ходе проведения эксперимента Телье. Рассчитанные значения палеонапряженности (Н_{пр}) считаются значимыми, если среднее значение DRAT не превышает 5%. Тестовые определения палеонапряженности на исторических лавах Камчатки [10] и Гаваев [11] показали, что верхняя граница параметра DRAT (среднее его значение) в 5% является приемлемой для отбраковки «хороших» результатов от «плохих».

Из результатов, полученных при исследовании искусственно созданной при 200-часовых отжигах химической намагниченности на базальтах Камчатки, Срединно-Атлантического хребта и Красного моря [7, 8], следует, что параметр *DRAT*, рассчитанный в циклах Телье при $T > T_{\text{отж}}$, выше для *CRM*, сформированной при относительно низких температурах отжига 350, 400°С, т.е. когда преобладает однофазное окисление титаномагнетита, чем при T > (450-500)°С. В работе [7] отмечалось, что стабильность к кратковременным лабораторным нагревам на воздухе выше для высокотитанистого титаномагнетита с низкой степенью однофазного окисления.

Согласно [12] равновесное состояние титаномагнетита зависит от температуры и фугитивности кислорода: этот факт используется в целях кислородной барометрии. Следовательно, термостабильность титаномагнетита, в том числе на различных стадиях его окисления, будет зависеть от давления кислорода, так как «замечательная особенность минералов состоит в их способности реагировать на изменения физических и химических свойств среды» [13]. Состояние титаномагнетита, сформированное при длительном воздействии конкретных термодинамических факторов — давления, температуры и парциального давления кислорода — при изменении этих условий оказывается нестабильным.

Отсутствие специальных исследований термостабильности титаномагнетита на различных стадиях его окисления побудило авторов на написание данной работы.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния газовой среды (воздуха и аргона) на термостабильность стехиометрического титаномагнетита, входящего в состав базальтов Красного моря, и окисленного титаномагнетита, полученного при лабораторных нагревах в воздухе с целью оптимизации условий проведения процедур Телье.

1. ОБРАЗЦЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для исследования термостабильности титаномагнетита были взяты два толеитовых базальтовых куска П72/2 и П72/4, добытых во время 30-го рейса (1980 г.) исследовательского судна «Академик Курчатов» со дна рифтовой зоны юга Красного моря в области с координатами 17° 56.00' с. ш. и 40° 05.6' в. д., любезно предоставленные нам старшим научным сотрудником ИО РАН А. А. Шрейдером [14]. Образцы согласно тектонической схеме [15] были отобраны из базальтового ложа голоценового возраста.

Информация о фазовом и структурном состояниях титаномагнетитовых зерен получена путем измерения магнитных характеристик и проведения электронно-зондового анализа. Магнитные измерения — термомагнитные эксперименты и измерения параметров магнитного гистерезиса — проводились на образцах в виде кубика с размером ребра 1 см. Термомагнитный анализ и определение температуры Кюри проводилось по зависимости магнитной восприимчивости от температуры k(T) при нагревах в среде воздуха и среде аргона на установке MFK1-A фирмы AGICO и по зависимости намагниченности в поле индукцией 0.24 Тл на вибрационном магнитометре при нагревах в воздухе. Для измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры образцы истирались в порошок.

Намагниченность насыщения ферримагнитных зерен (I_s) определялась по кривой намагничивания I(B) с максимальным значением индукции магнитного поля B = 1 Тл, при этом учитывался вклад в намагниченность парамагнитной матрицы базальта по линейной части зависимости I(B) в полях 0.7–1.0 Тл. Измерение остаточной намагниченности насыщения (I_{rs}) , коэрцитивной силы (B_c) и остаточной коэрцитивной силы (B_c) и остаточной коэрцитивной силы (CM) при температуре отжига с течением времени проводились на вибрационном магнитометре ВМА-1 [15]. Остаточная намагниченность образцов измерялась ротационным магнитометром JR-6A фирмы AGICO.

Информация о химическом составе отдельных магнитных зерен в исходном состоянии и изображения магнитных зерен в обратно рассеянных электронах были получены на цифровом сканирующем микроскопе TescanVegaIIXMU сотрудником ИЭМ РАН А. Н. Некрасовым.

По данным сканирующей электронной микроскопии, рудная фракция образцов П72/2 и П72/4 представлена небольшими зернами титаномагнетита (TM) скелетной неправильной формы (рис. 1, *a*, *б*), которая указывает на высокую скорость охлаждения магмы, и характерна для океанических базальтов. Зерна однородны по составу. Максимальный размер зерен TM не превышает 6–8 мкм. Титаномагнетитовые зерна исследованных образцов близки по составу: для обр. П72/2 Fe₃O₄ — (44.7±3.9)%; Fe₂TiO₄ — (49.6±3.5)%; FeAl₂O₄ — 4.3±2.1%; Mn₂TiO₄ — (0.8±0.2)%, для образца П72/4 — Fe₃O₄ — (46±5)%; Fe₂TiO₄ — 51±5)%; FeAl₂O₄ — 2.5±0.5%.



Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения полированных участков свежих образцов в обратно рассеянных электронах: а – П72/2, б – П72/4

Табл. 1. Средние значения магнитных характеристик образцов базальтов Красного моря

№ обр.	NRM, A/m	<i>k</i> , 10 ⁻² ед. СИ	Q_n	<i>В</i> _с , мТл	$\frac{B_{cr}}{B_c}$	$I_{rs}, \mathrm{A/m}$	$\frac{I_{rs}}{I_s}$	T_c^{Is} , °C	T_c^k , °C	$T_c^{\rm calc}$
П72/2	73.1	2.19	83	15.5	1.31	1020	0.30	177	184	186
П72/4	39.6	2.03	49	12.8	1.39	661	0.26	203	208	193

Среднее значение расчетной температуры Кюри, определенной по содержанию Fe_2TiO_4 в твердом растворе [16] с учетом примесей Al, равны для этих образцов $T_c^{calc} = 186^{\circ}C$ (обр. П72/2), $T_c^{calc} = 193^{\circ}C$ (обр. П72/4) соответственно.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Магнитные характеристики исследованных образцов базальтов в исходном состоянии

Изотермические магнитные характеристики дублей образцов П72/4 и П72/2 представлены на рис. 2 и в табл. 1. Естественная остаточная намагниченность дублей базальта П72/4 варьировалась в пределах NRM = (36.5-55.9) А/м (NRM_{cp} = 45 А/м), магнитная восприимчивость — $k = (1.98 - 2.62) \cdot 10^{-2}$ $(k_{\rm cp} = 2.22 \cdot 10^{-2}$ ед. СИ), параметр Кенигсбергера, рассчитанный по формуле $Q_n = NRM/k \cdot \dot{H}$, где H = 40 A/м, менялся в пределах 38–70 ($Q_{ncp} = 50$). Разброс естественных характеристик по дублям образца П72/2 составил: NRM = (68.5-77.9) А/м $(NRM_{cp} = 73.1 \text{ A/м}), k = (2.00-2.33) \cdot 10^{-2}$ ед. СИ $k_{\rm cp} = 2.19 \cdot 10^{-2}$ ед. СИ), параметр Кенигсбергера $Q_n = 79-90$ ($Q_{ncp} = 83$). Видно, что естественные магнитные характеристики дублей исследованных образцов довольно близки друг к другу. Разброс естественных магнитных характеристик дублей, вероятнее всего, обусловлен небольшим отличием в размерах зерен титаномагнетита из-за различия в скорости остывания разных частей базальта.



Рис. 2. Естественные магнитные характеристики образцов дублей базальтов Красного моря П72/2 и П72/4

Магнитная структура ферримагнитных зерен, согласно критерию Дэя [18], соответствует псевдооднодоменному (PSD) состоянию: $H_{cr}/H_c = (1.30-1.35)$, $I_{rs}/I_s = (0.29-0.31) - для дублей образца П72/2,$ $H_{cr}/H_c = 1.35-1.42$, $I_{rs}/I_s = (0.25-0.29) - для$ дублей образца П72/4. По магнитным гистерезисным $характеристикам и величине параметра <math>Q_n$ можно считать, что размер зерен титаномагнетита в образце П72/2 несколько меньше, чем в образце П72/4.

Термомагнитный анализ показал, что титаномагнетитовые зерна базальтов в магнитном отношении однофазны. Температура Кюри (T_c) , определенная



Рис. 3. Зависимости магнитной восприимчивости от температуры образцов дублей базальта П72/2 при нагреве (сплошные значки) и охлаждении (полые значки) в среде аргона из исходного состояния (1) и после отжига в течение 10 часов в воздухе при температурах 290°С (2), 350°С (3), 410°С (4), 460°С (5), 535°С (6)



Рис. 4. Зависимость от температуры намагниченности в поле 0.24 Тл образца базальта П72/2 из исходного состояния (1) и после отжига в течение 10 часов в воздухе при температурах 290°С (2), 350°С (3), 410°С (4), 460°С (5), 535°С (6)

по зависимости k(T) обр. П72/2 (рис. 3), равна $T_c^{\ k} = 184 \pm 10^{\circ}$ С, T_c , определенная по зависимости $I_s(T)$ (рис. 4), равна $T_c^{\ Is} = 177 \pm 15^{\circ}$ С. Для образца базальта П72/4 эти параметры равны: $T_c^{\ k} = 208 \pm \pm 5^{\circ}$ С, $T_c^{\ Is} = 203 \pm 10^{\circ}$ С. Измеренные значения температуры Кюри оказались довольно близки к расчетным (табл. 1), что свидетельствует о том, что титаномагнетит исследованных образцов базальтов П72/4 и П72/2 имеет стехиометрический состав, достаточно хорошо сохранился, а образцы пригодны для лабораторного исследования влияния окисления на магнитные свойства титаномагнетита.

2.2. Влияние температуры отжига и газовой среды на магнитные свойства титаномагнетита

На дублях образца П72/2 было проведено исследование влияния отжига при различных температурах на магнитоминералогические характеристики титаномагнетита. Образцы отжигались в течение 10 часов при температурах 290, 350, 410, 460, 530°С. В исходном состоянии и после отжигов измерялись гистерезисные характеристики и проводился термомагнитный анализ. Как видно из результатов, представленных на рис. 3 и 4 и в табл. 2, отжиг образцов при температурах 290, 350 и 410°С приводит к росту температуры Кюри ферримагнетика с 180°С до 480–495°С. По кривым k(T) и $I_s(T)$ после

отжига при $T = 290^{\circ}$ С в течение 10 часов можно также было идентифицировать наличие ферримагнетика с промежуточной точкой Кюри 230–243°С. Такое поведение k(T) и $I_s(T)$, вероятно, можно объяснить неоднородностью окисления титаномагнетита, обусловленной дисперсностью зерен по размерам.

После отжига при $T = 350^{\circ}$ С и 410° С в течение 10 часов магнитная восприимчивость образцов увели-



Рис. 5. Зависимость магнитных гистерезисных характеристик: *H_c* (1), *H_{cr}* (2), *k_o* (3), *I_{rs}* (4) образцов-дублей базальта П72/2 от температуры отжига. Время термообработки при каждой температуре — 10 часов

№ дубля	<i>Т</i> ₀тж, °С	$T_{c1}^{*)}$, °C	$T_{c2}^{*)}$, °C	$T_{c3}^{*)}, \ ^{\circ}C$	$z^{**)}$
72/2(7)	исх. сост.	177	184		0
72/2(3)	290	230, 370	243, 370	202	0.2-0.58
72/2(1)	350	260 470	460	201	0.25-0.89
72/2(5)	410	480	495	212	~1.0
72/2(6)	460	515	510	240	~ 1

Табл. 2. Температура Кюри (T_c) и степень однофазного окисления (z) титаномагнетита в исходном состоянии и после отжига в течение 10 часов при различных температурах (T_{отж})

*) T_{c1} — температура Кюри, рассчитана по $I_s(T)$, T_{c2} — по k(T), T_{c3} — по k(T) после нагрева образца до 600°С в аргоне. **) z рассчитана по зависимости T_c от степени однофазного окисления [20].

чилась в 1.5–1.6 раза, остаточная намагниченность насыщения — на 13%, коэрцитивность образцов уменьшилась на 10–15% (рис. 5).

Такие изменения магнитных характеристик, как было отмечено в [7, 19], свидетельствуют о том, что при нагревах в лаборатории в титаномагнетите протекает процесс однофазного окисления. Степень однофазного окисления, рассчитанная по T_c [20], после отжига при $T = 290^{\circ}$ С в течение 10 часов колебалась от 0.2 до 0.58. Температурного воздействия в течение 10 часов при $T = 350^{\circ}$ С оказалось достаточно, чтобы степень однофазного окисления выросла до z = 0.89. После отжига при температуре 410°С в течение того же времени степень окисления оказалась близка к единице.

Выявлено, что отжиг при $T = 460^{\circ}$ С и 535°С приводит к иному изменению магнитных гистерезисных характеристик: H_c , H_{cr} и I_{rs} увеличивались, а магнитная восприимчивость уменьшалась (рис. 5). По зависимости k(T) (рис. 3, δ , кривые 5 и 6) и $I_s(T)$ (рис. 4, δ , кривые 5 и 6) можно было идентифицировать появление магнитной фазы с температурой Кюри близкой к T_c магнетита. Такое изменение магнитных характеристик [18] свидетельствует об окислительном распаде титаномагнетита.

Было обнаружено, что нагрев в среде аргона до 600°С образцов, предварительно отожженных в воздухе при $T = (290 - 410)^{\circ}$ С, приводит к уменьшению температуры Кюри. Зависимости k(T) при охлаждении оказывались довольно близки к k(T) свежих образцов (рис. 3, а). Этот факт свидетельствует о гомогенизации окисленного титаномагнетита. Для образцов, отожженных при $T_{\text{отж}} = 460^{\circ}$ С и 535° С в течение 10 часов, восстановление исходного фазового состояния титаномагнетита при нагреве до 600° С в среде аргона не происходит (кривые 5 и 6 на рис. 3, б). Результаты этих экспериментов показывают, что факт наличия или отсутствия гомогенизации при нагреве образцов базальтов в среде аргона можно использовать для оценки характера окисления титаномагнетита in situ, а по разнице T_c в исходном состоянии и после нагрева базальта до 600°С можно оценивать степень однофазного окисления.

Из результатов экспериментов, описанных выше, следует, что температура $T = 460^{\circ}$ С при относительно небольших временах отжига (примерно 10 часов) в среде воздуха при нормальном давлении кислорода является некоторой пограничной температурой для титаномагнетита с содержанием магнетитовой компоненты около 50%, при которой характер преобразования первичного титаномагнетита качественно

изменяется. При $T \leqslant 410^{\circ}$ С протекает процесс однофазного окисления, при $T \geqslant 460^{\circ}$ С при характерном времени в 10 часов начинается процесс гетерофазного окисления. Этот результат очень важен для оценки возможных минералогических изменений при использовании метода Телье и оценки надежности определения палеонапряженности геомагнитного поля этим методом.

Логично предположить, что для исключения минералогических изменений в титаномагнетите при проведении процедур Телье нагревы следует проводить в инертной среде. Действительно, нагревы в среде аргона показывают, что температурная зависимость магнитной восприимчивости исходных образцов базальтов П72/2 и П72/4, содержащих, как было отмечено выше, не окисленный титаномагнетит, не изменяется даже после нагрева до 600°С (рис. 6, δ), т.е. титаномагнетит стехиометрического состава остается стабильным в среде аргона вплоть до 600°С.

Как было отмечено выше, титаномагнетит базальтов иногда оказывается однофазно окислен в естественных условиях [3]. Для определения термостабильности однофазно-окисленного титаномагнетита были измерены зависимости магнитной восприимчивости от температуры при циклических нагревах в воздухе и в аргоне образцов базальта П72/4, предварительно отожженных при T = 350°C в течение 4.5 и 110 часов. После отжига в течение 4.5 часов при $T = 350^{\circ}$ С на кривых k(T) можно было выделить две магнитные фазы с $T_1 = 270^{\circ}$ С и $T_2 = 420^{\circ}$ С (рис. 7, а, б). Аналогичная картина наблюдалась и на образце $\Pi 72/2$ при отжиге его при $T = 290^{\circ}$ С в течение 10 часов. Степень окисления, рассчитанная по превышению температур Кюри над Т_с исходного состояния [20], колебалась в пределах z = 0.2 - 0.7. После 110 часов отжига при T = 350°C титаномагнетит характеризуется однофазным состоянием с температурой Кюри, примерно равной $T_c = 480^{\circ}\mathrm{C}$ (рис. 8). Степень однофазного окисления, оцененная по T_c , близка к z = 0.95.

Эксперименты по циклическим нагревам с увеличением максимальной температуры в цикле показали (рис. 6, a), что нагрев образцов базальта из исходного состояния приводит к необратимым изменениям зависимости k(T) после нагрева выше 300°С, т.е. выше наиболее вероятной температуры Кюри примерно на 100°С. Откуда следует, что на базальтах, содержащих титаномагнетит с 50% магнетита, для получения надежных результатов определения палеонапряженности геомагнитного поля методом



Рис. 6. Зависимости магнитной восприимчивости от температуры образца базальта Красного моря: (1) — из состояния NRM, (2) — максимальная температура в цикле $T_{\text{max}} = 250^{\circ}$ С, (3) — 300° С, (4) — 350° С, (5) — 400° С, (6) — 450° , (7) — 500° С, (8) — 550° С, (9) — 600° С, (10) — кривая охлаждения после прогрева до 600° С, в среде воздуха (а) и аргона (б)



Рис. 7. То же, что на рис. 6 после отжига образца при $T = 350^{\circ}$ С в течение 4.5 часов. Для сравнения кривой 1 показана зависимость магнитной восприимчивости от температуры при нагреве из исходного состояния



Рис. 8. То же, что на рис. 6 после отжига образца при T = 350°C в течение 110 часов. Для сравнения кривой I показана зависимость магнитной восприимчивости от температуры из исходного состояния

Телье нагревы до $T = 300^{\circ}$ С можно проводить как в аргоне, так и в воздухе.

Титаномагнетит со средней степенью окисления, полученной после отжига при $T = 350^{\circ}$ С в течение 4.5 часов, остается стабилен при кратковременных нагревах как в воздухе, так и в аргоне до $T \approx 400^{\circ}$ С (рис. 7, *a*, *б*). Поведение k(T) в последующих циклах нагрев-охлаждение до более высоких температур зависит от парциального давления кислорода. При нагревах в воздухе до $T \approx 500^{\circ}$ С изменение зависимости k(T) показывает рост степени однофазного окисления титаномагнетита (титаномаггемита). При дальнейшем повышении температуры $T > 500^{\circ}$ С наблюдается развитие гетерофазного окисления с образованием магнетита (рис. 7, *a*, кривые 9, 10). Нагревы в аргоне при температуре $T > 400^{\circ}$ С приводят



Рис. 9. Терморазмагничивание остаточных намагниченностей базальта П72/4: (1) — NRM, (2) и (3) — CRM, полученных в поле 50 мкТл в результате отжига при $T = 350^{\circ}$ С в течение 4.5 часов (2) и 110 часов (3)

к гомогенизации титаномаггемита, T_c смещается в сторону меньших температур (рис. 7, 6, кривые 6– 10). Такая же закономерность наблюдалась и при циклических нагревах образца после отжига его при $T = 350^{\circ}$ С в течение 110 часов. Однако при этом термостабильность сохранялась при нагревах до $T = 460^{\circ}$ С.

Таким образом, эти результаты показывают, что для титаномагнетита со средней степенью однофазного окисления z = 0.2 - 0.7 при проведении процедур Телье значимыми будут данные, полученные в температурном интервале 20-400°С, для титаномагнетита с высокой степенью окисления ($z \approx 0.9$) в интервале (20-460)°С. Однако качество определения палеонапряженности при этом может быть достаточно низким, так как химическая остаточная намагниченность, как видно из рис. 9, при нагревах до температур 400°С и 460°С соответственно разрушается всего примерно на 20%. Данные Тельеэкспериментов, полученные при температурах выше (400-460)°С при нагревах как в среде воздуха, так и в среде аргона, могут приводить к ошибочным результатам из-за минералогических изменений титаномаггемита. Однако, так как при нагревах в воздухе при этих температурах идет процесс окисления, а в аргоне — процесс восстановления, то, уменьшая содержание кислорода в газовой среде, можно добиться, чтобы однофазно-окисленное состояние было стабильным и при температурах выше, чем (400-460)°С. Это позволит провести сравнение всего спектра блокирующих температур NRM химической природы со спектром термоостаточной намагниченности окисленного титаномагнетита в методе Телье и получить более достоверные данные о палеоинформативности химической намагниченности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов лабораторных исследований можно сформулировать некоторые выводы о термостабильности титаномагнетита Красноморских базальтов и рекомендации по повышению надежности определения палеонапряженности геомагнитного поля по NRM базальтов, содержащих титаномагнетит, в том числе однофазно-окисленный.

- Лабораторные нагревы базальтов рифтовой зоны Красного моря при температурах менее 410°С приводят к однофазному окислению содержащегося в них титаномагнетита. При температурах выше 460–500°С однофазное окисление сменяется гетерофазным (оксираспадом).
- 2. Термостабильность однофазно-окисленного титаномагнетита зависит от степени его окисления. Состояние титаномагнетита, окисленного в результате отжига при 350°С в течение 4.5 и 110 часов, стабильно при последующих нагревах до 400 и 460°С соответственно. При более высоких температурах $T \ge 500$ °С происходят минералогические изменения окисленного титаномагнетита: при нагревах в среде аргона идет процесс восстановления, а в среде воздуха — дальнейшее однофазное окисление с последующим оксираспадом.
- 3. Использование методики Телье для исследования свойств химической остаточной намагниченности однофазно-окисленного титаномагнетита со степенью окисления выше z = 0.6 ограничивается примерно 20% ее величины. Расширить температурный интервал термостабильности и тем самым повысить качество и надежность результатов получаемых в экспериментах Телье можно путем подбора величины парциального давления кислорода.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотруднику ИЭМ РАН (г. Черноголовка) А. Н. Некрасову за помощь в проведении микрозондовых анализов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 16-05-00144).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Храмов А. Н., Гончаров Г. И., Комиссарова Р. А.* и др. Палеомагнитология. Л.: Недра, 1982.
- 2. *Readman P.W, O'Reilly W. //* Journal of Geomagnetism and Geoelectricity. 1972. N 24 (1). P. 69.
- 3. Bleil U., Petersen N. // Nature. 1983. 301. P. 384.
- Draeger U., Prévot M., Poidras T., Riisager J. // Geophys. J. Int. 2006. 166, N 1. P. 12.
- 5. Coe R. S. // J. Geomag. Geoelectr. 1967. 19, N 3. P. 157.
- Максимочкин В.И., Целебровский А.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2015. № 6. С. 134. (Maksimochkin V. I., Tselebrovskiy A. N. // Mosc. Univ. Phys. Bull. 2015. 70. N 6. P. 566.)
- Gribov S. K., Dolotov A. V., Shcherbakov V. P. // Izv. Phys. Solid Earth. 2017. 53. N 2. P. 274.
- Gribov S. K., Shcherbakov V. P., Aphinogenova N. A. // Springer Geophysics. Springer. 2019. P. 173.
- Selkin P. A., Tauxe L. // Philos. Trans. R. Soc. London, ser. A. 2000. 358. N 1768. P. 1065.
- Жидков Г. В., Щербаков В. П., Долотов А. В. // Физика Земли. 2017. № 1. С. 171.
- Emilio Herrero-Bervera, Valet J.-P. // Earth and Planetary Science Letters. 2009. 287, № 3-4. P. 420.
- Хисина Н. Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. М.: Наука, 1987.
- 13. Патнис А., Мак-Коннелл Дж. Основные черты поведения минералов. М.: Мир, 1983.
- Шрейдер А. А. Геомагнитные исследования Индийского океана. М.: Наука, 2001.

- Монин А. С., Богданов Ю. А., Зоненшайн Л. П. Подводные исследования с обитаемых аппаратов. М.: Наука. 1985.
- Максимочкин В. И., Трухин В. И., Гарифуллин Н. М., Хасанов Н. А. Приборы и техника эксперимента. // 2003. № 5, С. 1.
- Richards J. C. W., O'Donovan J. B., Hauptman Z. et al. // Phys. Earth Planet. Inter. 1973. 7, N 4. P. 437.
- Day R., Fuller M., Schmidt V.A. // Phys. Earth Planet. Inter. 1977. 13, N 4. P. 260.
- Грибов С. К. Процессы однофазного окисления и последующего распада титаномагнетитов и их роль в магнетизме горных пород и палеомагнетизме. Дисс... канд. физ.-мат. наук. // М.: ОИФЗ РАН. 2004. С. 151.
- 20. *Nishitani T., Kono M.* // Journal of Geophysics. 1982. **50**. P. 137.

The Stability of Titanomagnetite Basalt of the Red Sea during Heating in Air and Argon

V. I. Maksimochkin^a, R. A. Grachev

Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia. E-mail: ^amaxvi@physics.msu.ru.

To optimize heating conditions during the Thellier procedure and to improve the reliability of paleofield determination, thermal stability experiments with titanomagnetite and titanomagnetite obtained by laboratory heating were conducted. The experiments were performed on P72/2 and P72/4 basalts of the rift zone of the Red Sea that contain titanomagnetite with a concentration of the magnetite component equal to $(44.7 \pm 3.9)\%$ and $(46 \pm 5)\%$, respectively. It has been shown that the single-phase oxidation process prevails in annealing of titanomagnetite for 10 hours in a temperature range of 290–410°C in air. An increase in the annealing temperature up to $460-535^{\circ}$ C means that single-phase oxidation is replaced by oxi-exsolution. The temperature range of thermal stability of the single-phase oxidized titanomagnetite expands with the degree of oxidation. In particular, at an oxidation state close to 0.9, titanomagnetite is stable up to temperatures of $410-460^{\circ}$ C.

The use of the Thellier technique for studying the properties of the chemical remanent magnetization of singlephase oxidized titanomagnetite with an oxidation state above $z \ge 0.6$ is limited to approximately 20% of its value. It is possible to stabilize the single-phase oxidized state of titanomagnetite at temperatures above 460°C and thereby to improve the quality of CRM research using the Thellier method by adjusting the value of the oxygen partial pressure.

Keywords: titanomagnetite, titanomaghemite, chemical magnetization, thermal stability, single-phase oxidation, Thellier method.

PACS: 91.25.f, 93.85.Jk. Received 12 July 2019.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2019. 74, No. 6. Pp. 697-705.

Сведения об авторах

- 1. Максимочкин Валерий Иванович доктор физ.-мат. наук, профессор; e-mail: maxvi@physics.msu.ru.
- 2. Грачев Роман Александрович инженер.