

## СВОЙСТВА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОСТАТОЧНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ, ОБРАЗОВАННОЙ ПРИ МЕДЛЕННОМ ЛАБОРАТОРНОМ ОХЛАЖДЕНИИ ТИТАНОМАГNETИТСОДЕРЖАЩИХ БАЗАЛЬТОВЫХ ОБРАЗЦОВ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУР, И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ К НЕЙ МЕТОДИКИ ТЕЛЬЕ

© 2021 г. С. К. Грибов<sup>1,\*</sup>, В. П. Щербаков<sup>1</sup>, В. А. Цельмович<sup>1</sup>, Н. А. Афиногенова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ГО “Борок” ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН, п. Борок, Россия

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

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 08.04.2021 г.

Принята к публикации 12.04.2021 г.

Выполнены эксперименты по созданию термохимической остаточной намагниченности TCRM на базальтовых образцах, содержащих титаномагнетит (ТМ) с температурой Кюри  $T_c$  около  $200^\circ\text{C}$ , путем их быстрого нагрева до максимальных температур  $T^*$  от  $450$  до  $530^\circ\text{C}$  с последующим медленным охлаждением в лабораторном магнитном поле  $B_{\text{лаб}}$ . Проведен комплекс магнитно-минералогических исследований, включающий в себя электронно-микроскопические наблюдения, рентгенофазовый и термомагнитный анализы, измерение параметров петель магнитного гистерезиса на различных этапах предварительной термообработки исходных образцов. Показано, что все образцы демонстрируют “взрывной” рост TCRM уже в самом начале процесса, отвечающий стадии быстрого однофазного окисления исходной титаномагнетитовой фракции базальта, а сам процесс приобретения TCRM обусловлен как ростом  $T_c$  и объема однофазно окисленных участков ТМ зерен, так и ростом объема обедненных титаном (относительно исходного ТМ) ячеек микроструктуры последующего окислительного распада. Диаграммы Араи–Нагаты для образцов, несущих TCRM, образуют ломаную линию, состоящую из двух прямолинейных сегментов, при этом низкотемпературный интервал  $T < T^*$  отвечает смеси термохимической и термоостаточной (TRM) намагниченностей и дает слегка завышенное (за счет эффекта низкой скорости охлаждения при создании TCRM и TRM) значение напряженности  $B_{\text{лаб}}$ . Высокотемпературный интервал соответствует чистой TCRM, а определение напряженности  $B_{\text{лаб}}$  по этому интервалу приводит к занижению последней на 20–27%. Дана рекомендация к отбраковке образцов, для которых на диаграмме Араи–Нагаты на фоне однокомпонентной NRM наблюдаются два или более прямолинейных сегментов.

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

**DOI:** 10.31857/S0002333721060016

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Термохимическая остаточная намагниченность (TCRM) является одним из важнейших предметов исследований магнетизма горных пород, поскольку именно ее присутствие представляет собой главную опасность получения ложных результатов при работах по определению палеонапряженности (величины древнего геомагнитного поля), даже если эта намагниченность первична, т.е. синхронна образованию породы в процессе первоначального остывания кристаллизовавшихся из магматического расплава магнитных минералов. Если же она имеет метахронную природу – например, возникает в результате каких-либо вторичных прогревов породы в течение ее геологиче-

ской истории, то и надежность определения палеомагнитного направления возникшей естественной остаточной намагниченности (NRM) также оказывается под вопросом в силу неопределенности возраста ее фактического приобретения. В предыдущих наших работах [Грибов, 2016; 2017; Gribov et al., 2018] исследовались варианты возникновения лабораторной TCRM в базальтах, магнитным минералом которых являлся титаномагнетит (ТМ). TCRM создавалась при выдержке исходных образцов в течение 200 часов на воздухе в слабых магнитных полях при постоянной температуре  $T$ , которая варьировалась в диапазоне от  $350$  до  $530^\circ\text{C}$ . Как оказалось, применение метода Телье [Thellier, Thellier, 1959] к смоделированной лабо-

раторной TCRM привело к заниженной (от 1.5 до 4 раз) оценке поля ее образования. Затем [Shcherbakov et al., 2019] нами было исследовано формирование TCRM при непрерывном лабораторном охлаждении образцов титаномагнетитсодержащих базальтов на воздухе со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  от  $570$  до  $200^\circ\text{C}$  в присутствии внешнего постоянного магнитного поля напряженностью  $B_{\text{TCRM}} = 50$  мкТл. Оценка методом Телье поля образования смоделированных TCRM в этом случае дала значение, очень близкое к истинному: ошибка определения  $B_{\text{TCRM}}$  составила не более 5%. Такая разница во влиянии способа создания TCRM на результат определения “палеонапряженности”  $B_{\text{TCRM}}$ , очевидно, связана с различием в механизме их образования.

Данная работа продолжает исследования по оценке влияния термохимических процессов окисления ТМ на формирование NRM вулкаников и результаты палеомагнитных определений в несколько измененных условиях лабораторного эксперимента. Здесь нами рассматриваются свойства TCRM, созданной на базальтовых образцах, содержащих титаномагнетит с температурой Кюри около  $200^\circ\text{C}$ , в ходе непрерывного их охлаждения на воздухе со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ , подобно тому, как это было сделано в работе [Shcherbakov et al., 2019]. Однако, в отличие от этих экспериментов, охлаждение велось от более низких температур в диапазоне  $(450\text{--}530)^\circ\text{C}$ . Возникновение TCRM такого рода весьма вероятно *in situ* при вторичных прогревах вулканогенных образований в результате процессов магматической активизации. Целью этих экспериментов является установление и анализ механизмов образования TCRM в титаномагнетитсодержащих изверженных горных породах и оценка возможных ошибок при определении палеонапряженности по методике Телье на образцах, где NRM имеет на самом деле термохимическую природу.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходного материала для проведения экспериментов был использован толеитовый базальт рифтовой зоны Красного моря (штупф П-72/4, драгированный во время 30-го рейса НИС “Академик Курчатов”), содержащий зерна гомогенных титаномагнетитов с молярным содержанием ульвошпинелевого компонента около 46% и температурой Кюри  $T_c$  около  $200^\circ\text{C}$  [Shcherbakov et al., 2019]. В настоящей работе за верхние температуры ( $T^*$ ) диапазона создания TCRM были выбраны 450, 500 и  $530^\circ\text{C}$ . Как и прежде [Shcherbakov et al., 2019], исходные кубические (с размером ребра 1 см) дубль-образцы нагревались на воздухе в термомагнитометре с постоянной скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{с}$  до  $T^*$  в скомпенсированном магнитном поле Земли. По достижении  $T^*$  включалось постоянное

магнитное поле  $B_{\text{TCRM}} = 50$  мкТл, и образцы охлаждались со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  в диапазоне от  $T^*$  до  $200^\circ\text{C}$ , а от  $200^\circ\text{C}$  до комнатной температуры  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  – при выключенной печи термомагнитометра. В ходе охлаждения от  $T^*$  до  $200^\circ\text{C}$  через определенные промежутки времени  $t$  внешнее магнитное поле на 30 с сводилось к нулю, и непосредственно при текущей температуре образцов определялась величина приобретаемой термохимической остаточной намагниченности. Далее на этих же образцах проводился эксперимент по определению величины намагничивающего поля методом Телье (в модификации Коэ [Coë, 1967]), включающим контрольные нагревы (процедура “check-points” [Prévoit et al., 1983]). По результатам измерений строились диаграммы Арай–Нагаты [Nagata et al., 1963], и на их основе проводилась оценка достоверности определения напряженности  $B_{\text{TCRM}}$ . Дополнительно для идентификации магнитных минералов-носителей искусственно индуцированной в лаборатории TCRM был применен комплекс минералогических и магнитных исследований, включающий в себя наблюдение аншлифов в растровом электронном микроскопе, рентгенофазовый (РФА) и термомагнитный (ТМА) анализы, а также измерение параметров петли магнитного гистерезиса (намагниченности насыщения ( $M_s$ ), остаточной намагниченности насыщения ( $M_{rs}$ ), коэрцитивной силы ( $B_c$ ), остаточной коэрцитивной силы ( $B_{cr}$ )) образцов-дубликатов в исходном состоянии и после термических воздействий на воздухе в режиме последовательного охлаждения со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  от каждой заданной  $T^*$ . При проведении этих исследований были использованы следующие приборы: сканирующий электронный микроскоп VEGA II LMU (TESCAN, Чехия) с интегрированной приставкой энергодисперсионного анализа INCA Energy 450 (Inca Oxford Instruments, Англия), многофункциональный порошковый рентгеновский дифрактометр STADI MP (STOE, Германия) (CoK $\alpha_1$ -излучение), термомагнитный анализатор фракций (установка ТАФ-1 конструкции Виноградова; ОРИОН, Россия), магнитометр VFTB (Petersen Instruments, Германия), ротационный двухкомпонентный термомагнитометр конструкции Буракова–Виноградова (ИФЗ РАН, Россия).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Растровая электронная микроскопия

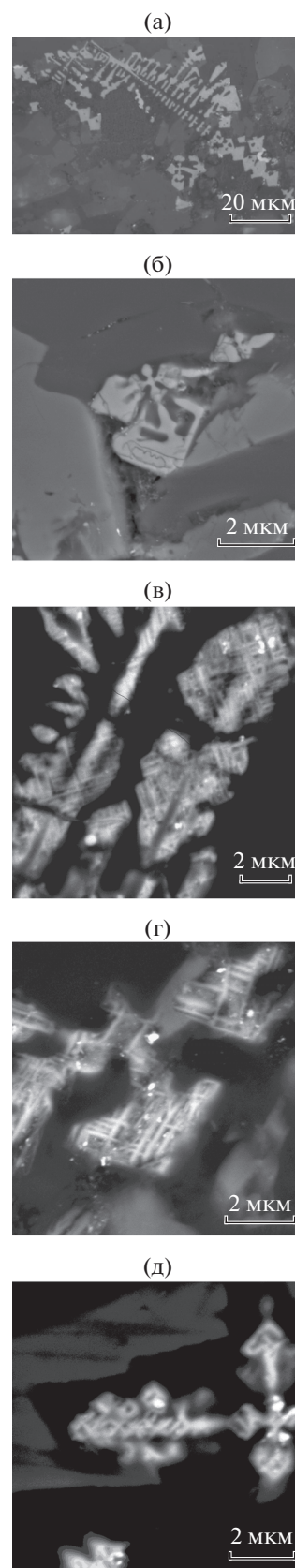
По данным электронной микроскопии образцов, охлаждаемых от  $T^* = 450^\circ\text{C}$ , видимые нарушения в структуре титаномагнетитовых зерен отсутствуют, однако наблюдается их повышенная трещиноватость (рис. 16) – несомненный признак маггемитизации (однофазного (ОФ) окисления при сохранении шпинельной структуры) ТМ

[Petersen, Vali, 1987]. Вместе с тем в образцах, прошедших полный цикл лабораторного охлаждения от  $T^* = 500^\circ\text{C}$  и  $T^* = 530^\circ\text{C}$ , в протравленных аншлифах при увеличении порядка  $60000\times$  в части зерен обнаруживается неоднородность ТМ в виде тончайших решетчатых выделений (рис. 1в–1д), характерных по морфологии фаз для магнетит-ильменитового распада однофазно окисленных (катион-дефицитных) титаномагнетитов (титаномаггемитов – ТМГ) [Readman, O'Reilly, 1970]. Эти наблюдения не только подтверждаются, но и существенно дополняются результатами детального изучения магнетитоминералогических свойств образцов-дублей после термообработок (здесь и далее – без изотермических выдержек) в ходе последовательных охлаждений от  $T^*$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ .

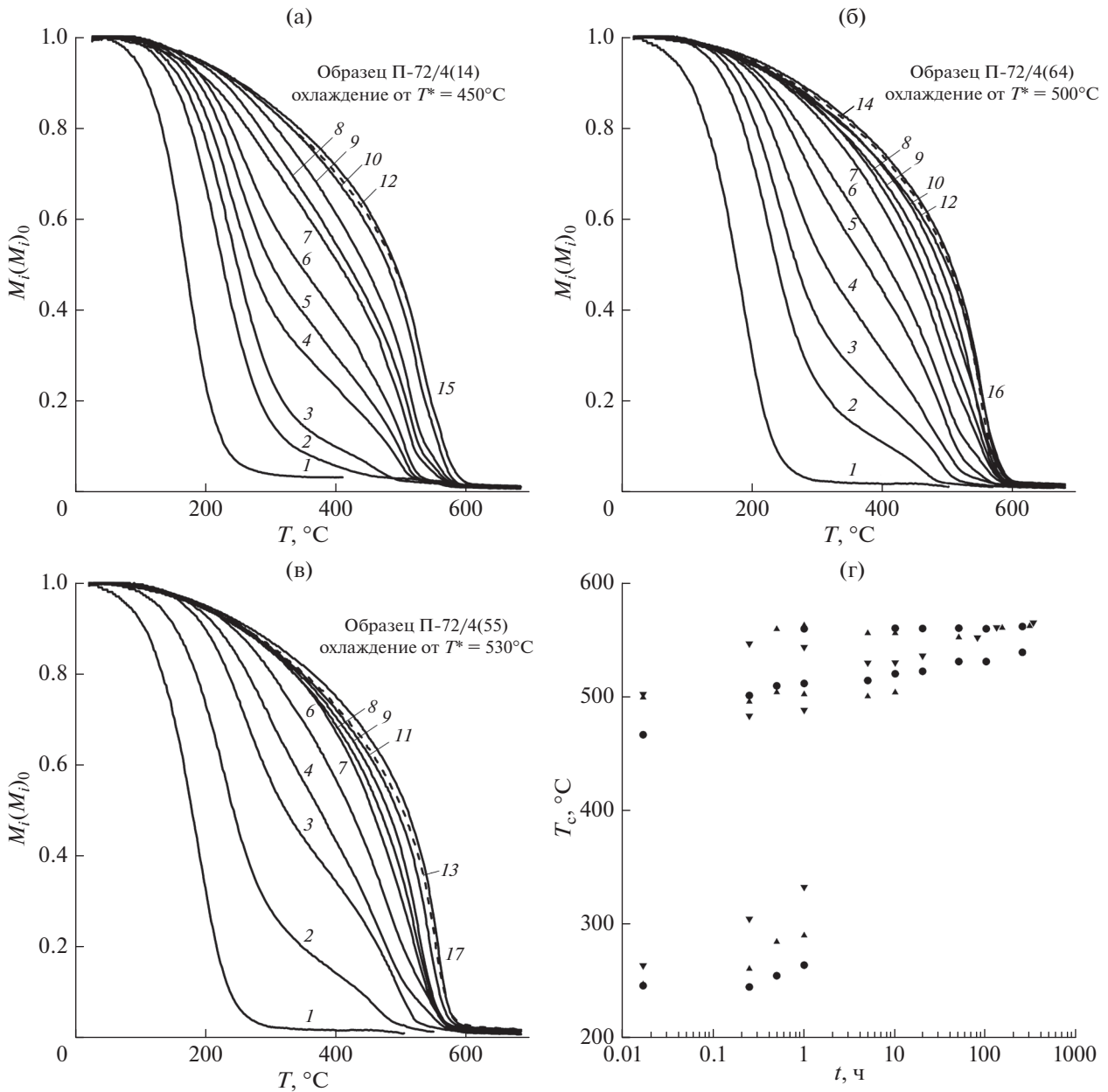
### 3.2. Результаты термомагнитного анализа

Согласно данным термомагнитного анализа, уже с самого начала остывания процесс ОФ окисления исходной титаномагнетитовой фракции базальта, приводящий к образованию ТМГ, на серии термокривых изменения относительных значений индуктивных намагниченностей  $M_i(T)/M_i(T_0)$  (рис. 2а–2в), снятых в поле  $0.45\text{ Тл}$ , отчетливо проявился в весьма быстром закономерном смещении  $T_c$  основной магнитной фазы до  $\approx 520^\circ\text{C}$ , что соответствует степени однофазного окисления ( $z$ ) около 1 для данного состава ТМ [Nishitani, Kono, 1983]. Процесс последующего окислительного распада (оксираспада) новообразованных метастабильных ТМГ отразился в эволюции во времени “хвостовой” части этих кривых на участке выше  $520^\circ\text{C}$ , свидетельствующей об относительно медленном появлении и увеличении вклада в  $M_i$  новой магнитной фазы, близкой по точке Кюри к природным магнетитам.

Рис. 2г представляет собой полную сводку экспериментально определенных  $T_c$  ферромагнитных фаз при различных значениях времени охлаждения отдельных кусочков исходных образцов от каждой из использованных максимальных температур  $T^*$  ( $T_c$  определялись по минимуму производной  $dM_s(T)/dT$ , в соответствии с рекомендациями работы [Fabian et al., 2013]). Как видно, температуры Кюри в ходе лабораторного эксперимента занимают три области: первая –  $250\text{--}325^\circ\text{C}$  (т.е. вплоть до исчезновения первого минимума



**Рис. 1.** Микрофотографии (в обратно-рассеянных электронах) полированных участков базальта П-72/4 рифтовой зоны Красного моря в исходном состоянии (а) и после термообработки на воздухе в режиме охлаждения от  $T^*$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ : (б) –  $T^* = 450^\circ\text{C}$ ,  $t = 250\text{ ч}$ ; (в) –  $T^* = 500^\circ\text{C}$ ,  $t = 50\text{ ч}$ ; (г) –  $T^* = 500^\circ\text{C}$ ,  $t = 300\text{ ч}$ ; (д) –  $T^* = 530^\circ\text{C}$ ,  $t = 330\text{ ч}$ ; (в)–(д) – с травлением поверхности аншлифа соляной кислотой.



**Рис. 2.** (а)–(в) – Термомангнитный анализ по индуктивной намагниченности в поле 0.45 Тл (при скорости нагрева 4°C/с) мелких кусочков образцов базальта П-72/4: кривые 1 – из исходного состояния; кривые 2 – после первоначального нагрева со скоростью 1°C/с до максимальной температуры  $T^*$  с последующим быстрым охлаждением до 20°C, кривые 3–17 – после термообработки в течение разного времени в режиме охлаждения от заданной температуры  $T^*$  со скоростью 1°C/ч: 3 – 1 мин, 4 – 15 мин, 5 – 30 мин, 6 – 1 ч, 7 – 5 ч, 8 – 10 ч, 9 – 20 ч, 10 – 50 ч, 11 – 80 ч, 12 – 100 ч, 13 – 130 ч, 14 – 150 ч, 15 – 250 ч, 16 – 300 ч, 17 – 330 ч; (г) – зависимость температуры Кюри магнитных фаз от продолжительности охлаждения (логарифмическая шкала) со скоростью 1°C/ч: кружки –  $T^* = 450^\circ\text{C}$ , прямые треугольники –  $T^* = 500^\circ\text{C}$ , перевернутые треугольники –  $T^* = 530^\circ\text{C}$ .

соответствующих кривых  $dM_s(T)/dT$ , отражающая изменения значений  $T_c$  основной магнитной фазы образцов на часовом интервале их охлаждения (чем выше  $T^*$ , тем больше сдвиг  $T_c$  этой фазы в сторону более высоких температур), вторая – 480–535°C (с четким локальным минимумом  $dM_s(T)/dT$  с самого начала охладений образ-

цов), отвечающая “средней”  $T_c$  областей зерен ТМ в высокоокисленном гомогенном состоянии, и предельная третья – 550–564°C (без явно выраженного минимума  $dM_s(T)/dT$  для образцов с  $T^* = 450^\circ\text{C}$  и с четким минимумом в случае  $T^* = 500$  и  $530^\circ\text{C}$ ), действительно, близка к характерной для природного магнетита [Глевасская, 1983].

Подытоживая результаты термомагнитного анализа, можно заключить, что в ходе маггемитизации, независимо от величины  $T^*$ , уже даже просто после повторного нагрева (без выдержки; см. рис. 2а–2в, кривые 2) исходного вещества до заданной  $T^*$  в нем присутствуют титаномагнетитовые фазы с максимальной точкой Кюри, превышающей  $T^*$ , а наложение процесса гетерофазного преобразования некоторой их части по кривым  $dM_s(T)/dT$  регистрируется при 1-часовом, 30 и 15-минутных охлаждениях базальта П-72/4 от  $T^*$ , равных 450, 500 и 530°C соответственно. При этом, однако, сохранялась сильная фазовая неоднородность ферритмагнетиков, так что лишь после 100-часовых последовательных охладений от  $T^* = 530^\circ\text{C}$  и  $T^* = 500^\circ\text{C}$  образцы могут характеризоваться “однофазностью” термокривых  $M_i(T)/M_i(T_0)$  (рис. 2б–2в, кривые 12 и 13) “магнетитового” типа. Правда, заметим, что, учитывая высокую минералогическую неустойчивость ТМГ к нагревам, следует все же ожидать (особенно, пожалуй, в случае с  $T^* = 450^\circ\text{C}$ ) некоторого реального завышения относительной доли “магнетитового хвоста” кривых  $M_s(T)$  непосредственно в ходе выполнения ТМА до высоких температур в воздушной среде.

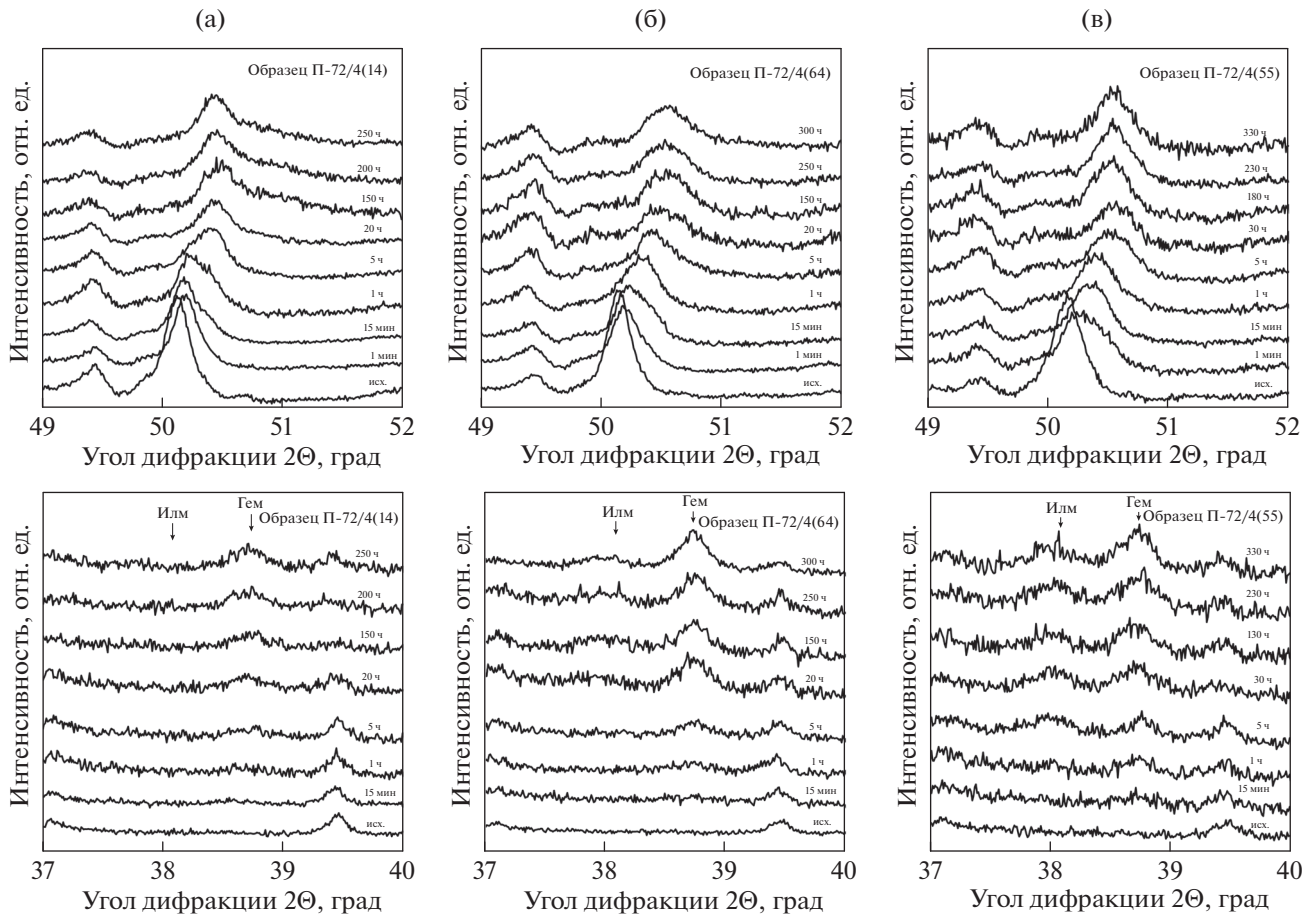
### 3.3. Рентгенофазовый анализ

На рентгеновских дифрактограммах проб специально отсепарированных (по методике из работы [Гапеев, Грибов, 2006]) магнитных фракций этих же образцов (рис. 3) процесс лабораторного однофазного окисления ТМ выразился в развитии асимметрии “шпинелевых” дифракционных максимумов в сторону больших брэгговских углов (наиболее замедленно проявившееся в случае охлаждения от  $T^* = 450^\circ\text{C}$ ), что указывало на появление в анализируемой фракции титаномагнетита составов с меньшим параметром кубической кристаллической решетки (*a*). Например, по данным рентгенофазового анализа в ходе охлаждения исходного образца от  $T^* = 450^\circ\text{C}$  минимальное значение *a* составило 0.83508 нм, что по диаграмме Нишитани–Коно [Nishitani, Kono, 1983] соответствует степени ОФ окисления ТМ выше 0.8. Кроме того, РФА позволил зафиксировать в порошковых пробах следы ильменита (Илм) и гематита (Гем) после часового охлаждения образцов от  $T^* = 500^\circ\text{C}$  и  $T^* = 530^\circ\text{C}$ . Согласно же расчетам дифрактограмм, полученных по завершении полного цикла остывания, содержание Илм и Гем составило соответственно около 1 и 6% (при  $T^* = 500^\circ\text{C}$  и  $t = 300$  ч) против 4 и 8% (при  $T^* = 530^\circ\text{C}$  и  $t = 330$  ч). При этом, судя по относительному изменению содержания всех рентгенографически проиндцированных фаз, образование Гем в ходе настоящего лабораторного эксперимента следует отнести как за счет окисления

ильменитового компонента, так и частичной маргитизации магнетитовой составляющей. В то же время для образцов, охлаждаемых от  $T^* = 450^\circ\text{C}$ , на рентгенограммах проб наряду с “шпинелевыми” рефлексами было обнаружено лишь самое яркое отражение (104) гематитовой фазы, доля которой, однако, не превысила 3%.

### 3.4. Изменение параметров магнитного гистерезиса

Магнетоминералогические изменения в образцах отчетливо прослеживаются и по параметрам петель магнитного гистерезиса (в полях  $\pm 0.9$  Тл), измеренных при комнатной температуре также после различных по длительности этапов лабораторной термообработки образцов на воздухе в режиме охлаждения от  $T^*$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  (рис. 4). Наши соображения относительно схожего временного поведения этих характеристик достаточно полно изложены в работе [Грибов и др., 2018] для случая лабораторного остывания (с аналогичной скоростью) от  $T^* = 570^\circ\text{C}$  исходных образцов того же базальта. Приведем формулировки некоторых из них, как вполне применимые к образцам, подвергнутым охлаждению от  $T^* = 530^\circ\text{C}$  и  $T^* = 500^\circ\text{C}$ . “Значительный первоначальный рост гистерезисных параметров, безусловно, следует увязывать с началом структурных преобразований неустойчивых к температурным воздействиям катион-дефицитных ТМ. При этом наблюдаемое согласованное возрастание  $M_s$  и  $M_{rs}$  определенно связано с возникновением собственно шпинельной фазы, близкой к магнетиту, и отражает увеличение относительно ее содержания и размерности в пределах однодоменности. Параллельное относительно быстрое возрастание  $V_c$ ,  $V_{cr}$  объясняется малыми размерами образующихся магнетитовой и ильменитовой фаз и высокими напряжениями при их когерентном сопряжении. Падение величин  $M_s$ ,  $M_{rs}$ ,  $V_c$ ,  $V_{cr}$  после достижения ими своих максимальных значений, несомненно, отражает как нарушение (срыв) когерентности, так и последующую гематизацию межламельной магнетитовой фазы”. Относительно же временного хода изменения параметров магнитного насыщения образца, охлаждаемого от  $T^* = 450^\circ\text{C}$  (рис. 4, кривые 1), можно отметить следующее. Первоначальный рост во времени  $M_s$  при незначительном изменении  $M_{rs}$ , фиксируемые при  $T_0$  с самого начала остывания, очевидным образом связывается с ростом  $T_c$ , индуцированным однофазным окислением исходных ТМ. Увеличение же значений  $M_{rs}$ ,  $V_c$ ,  $V_{cr}$ , наблюдаемое после часовой термообработки, однозначно указывает на начальную стадию окислительного распада некоторой части зерен ТМ, что не противоречит данным ТМА этих образцов, но не согласуется

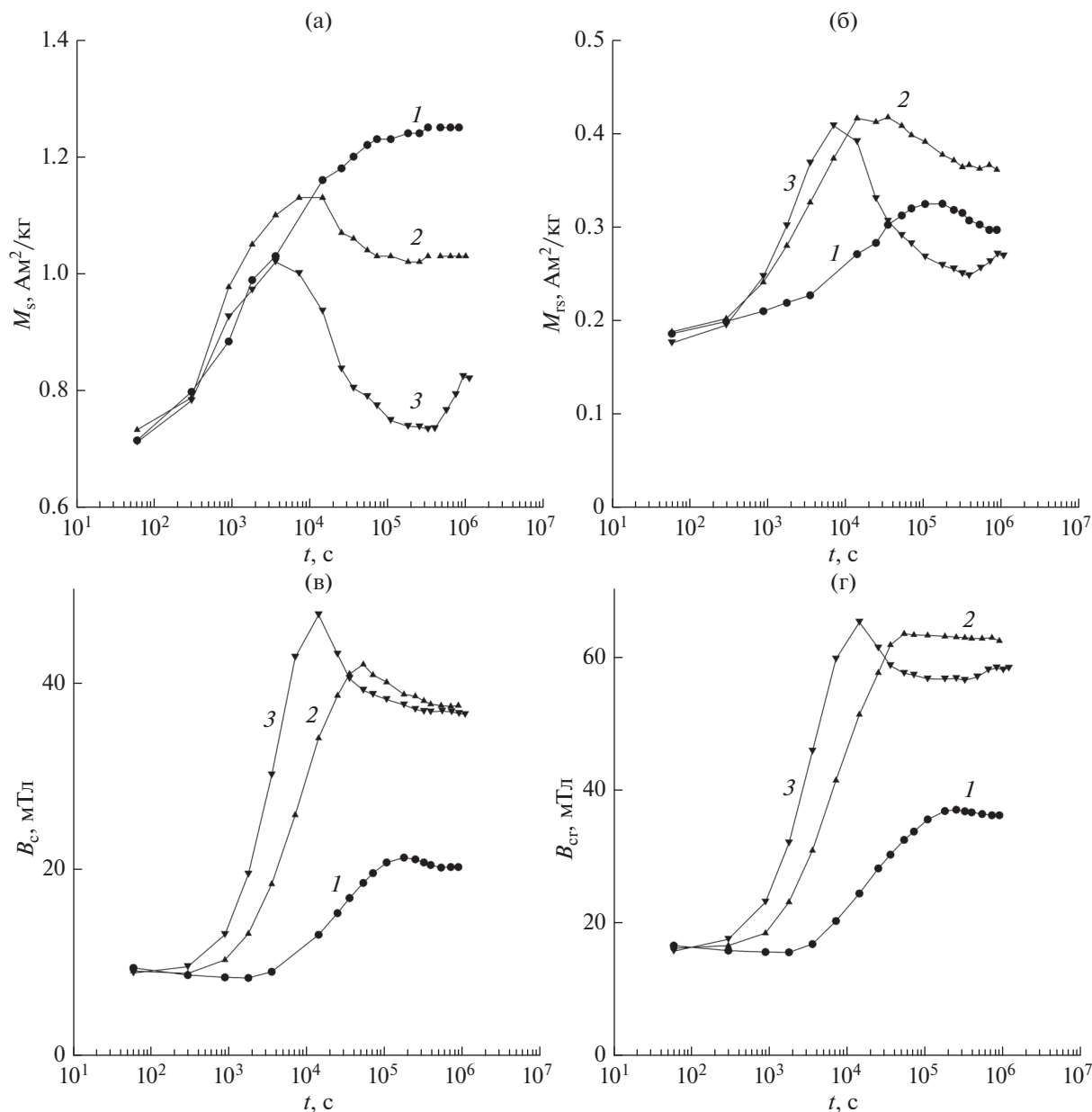


**Рис. 3.** Фрагменты дифрактограмм отсепарированной магнитной фракции в области рефлексов 400 шпинельной фазы (верхний ряд) и 104 гексагональной фазы (нижний ряд), полученные после резкого охлаждения до 20°C кусочков исходного образца базальта П-72/4 (нижняя дифрактограмма) спустя различные интервалы времени охлаждения на воздухе со скоростью 1°C/ч от  $T^*$ : (а) –  $T^* = 450^\circ\text{C}$ ; (б) –  $T^* = 500^\circ\text{C}$ ; (в) –  $T^* = 530^\circ\text{C}$ . Цифры над кривыми указывают текущее время процесса медленного лабораторного охлаждения. Стрелками обозначены рефлексы от ильменита (Илм) и гематита (Гем).

с результатами их электронно-микроскопического исследования, не выявившего нарушения в структуре зерна, скорее всего, из-за их тонкой дисперсности.

Параметры  $M_{rs}/M_s$  и  $B_{cr}/B_c$ , отражающие тип доменной структуры (ДС) ферромагнитной фракции образцов как исходных, так и подвергнутым термообработкам, отображены на диаграмме Дэй [Day et al., 1977] (рис. 5). Собственно, величины данных гистерезисных характеристик ( $M_{rs}/M_s = 0.26–0.27$  и  $B_{cr}/B_c = 1.78–1.79$ ), рассчитанные по дубль-образцам базальта П-72/4 в естественном магнитном состоянии, отвечают псевдооднодоменному (ПОД) состоянию входящих в его состав титаномагнетитовых зерен [Dunlop, Özdemir, 1997]. Несколько заниженное значение этих соотношений для образцов, испытавших быстрый нагрев до  $T^*$  и последующее минутное охлаждение, очевидно, можно соотнести с наложенным эффектом “отжига”, т.е. ослаблением исходного напряженного состояния, типичного

для базальтов океанического типа из-за высокой скорости охлаждения излившейся магмы в водной среде. Наблюдаемое (особенно отчетливо в случае  $T^* = 450^\circ\text{C}$  (рис. 5а)) дальнейшее снижение  $M_{rs}/M_s$  при сопутствующем увеличении  $B_{cr}/B_c$  указывает, по-видимому, на появление в образце суперпарамагнитной (СП) компоненты из-за малого размера “магнетитовых” новообразований на начальной стадии окисраспада ТМГ. Последующий (при спаде  $B_{cr}/B_c$ ) рост  $M_{rs}/M_s$  (существенно больший при охлаждении от  $T^* = 500$  и  $530^\circ\text{C}$  (рис. 5б–5в, сплошные линии)), в результате чего образцы по ДС очень приблизились к однодоменному (ОД) состоянию, является естественным следствием продолжающегося распада ТМГ, что, безусловно, отражает уменьшение эффективного размера исходных ТМ зерен путем их разделения мелкой “сеткой” магнетит-ильменитовых выделений (см. рис. 1в–1д). Вновь наблюдаемое снижение  $M_{rs}/M_s$  при увеличении  $B_{cr}/B_c$  при дальнейшем медленном охлаждении образ-



**Рис. 4.** Изменение гистерезисных магнитных параметров образцов-дублей базальта П-72/4 в зависимости от продолжительности их охлаждения на воздухе со скоростью 1°С/ч от максимальных температур  $T^*$ : 1 –  $T^* = 450^{\circ}\text{C}$ ; 2 –  $T^* = 500^{\circ}\text{C}$ ; 3 –  $T^* = 530^{\circ}\text{C}$ . Все измерения гистерезисных характеристик выполнены при 20°С.

цов может быть обусловлено как продолжающимся огрублением структур распада в сочетании с падением напряжений ввиду увеличения степени однородности титаномагнетитовых зерен по параметру  $z$ , так и за счет наложенной гематизации.

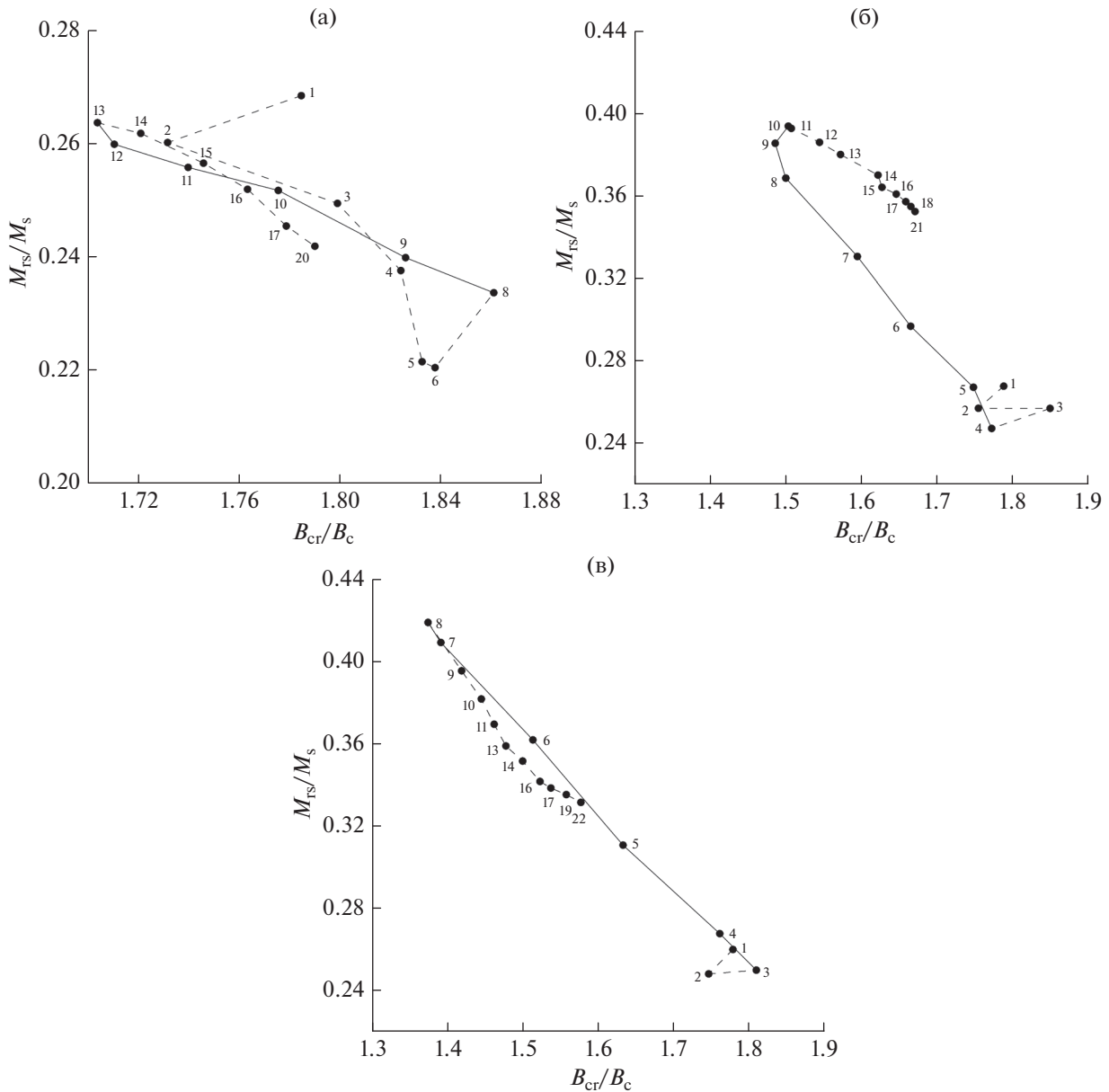
### 3.5. Приобретение TCRM и эксперименты Телье

Результаты мониторинга роста величины термохимической остаточной намагниченности TCRM( $T$ ) в зависимости от текущей температуры непрерывного лабораторного остывания на воз-

духе исходных образцов базальта П-72/4 показаны на рис. 6а, из которого ясно видно, что приобретение данного вида намагниченности фиксируется с самого начала измерений (минимальное  $t = 5$  мин) в ходе охлаждения породы от  $T^*$ .

Учитывая рост спонтанной намагниченности  $M_s(T)$  при охлаждении образцов, величину TCRM( $T$ ) во время этого процесса можно представить в виде

$$\text{TCRM}(T) = j_s(T) B \int_{T_{cm}}^T c(T_b) \kappa(T_b) / j_s(T_b) dT_b. \quad (1)$$

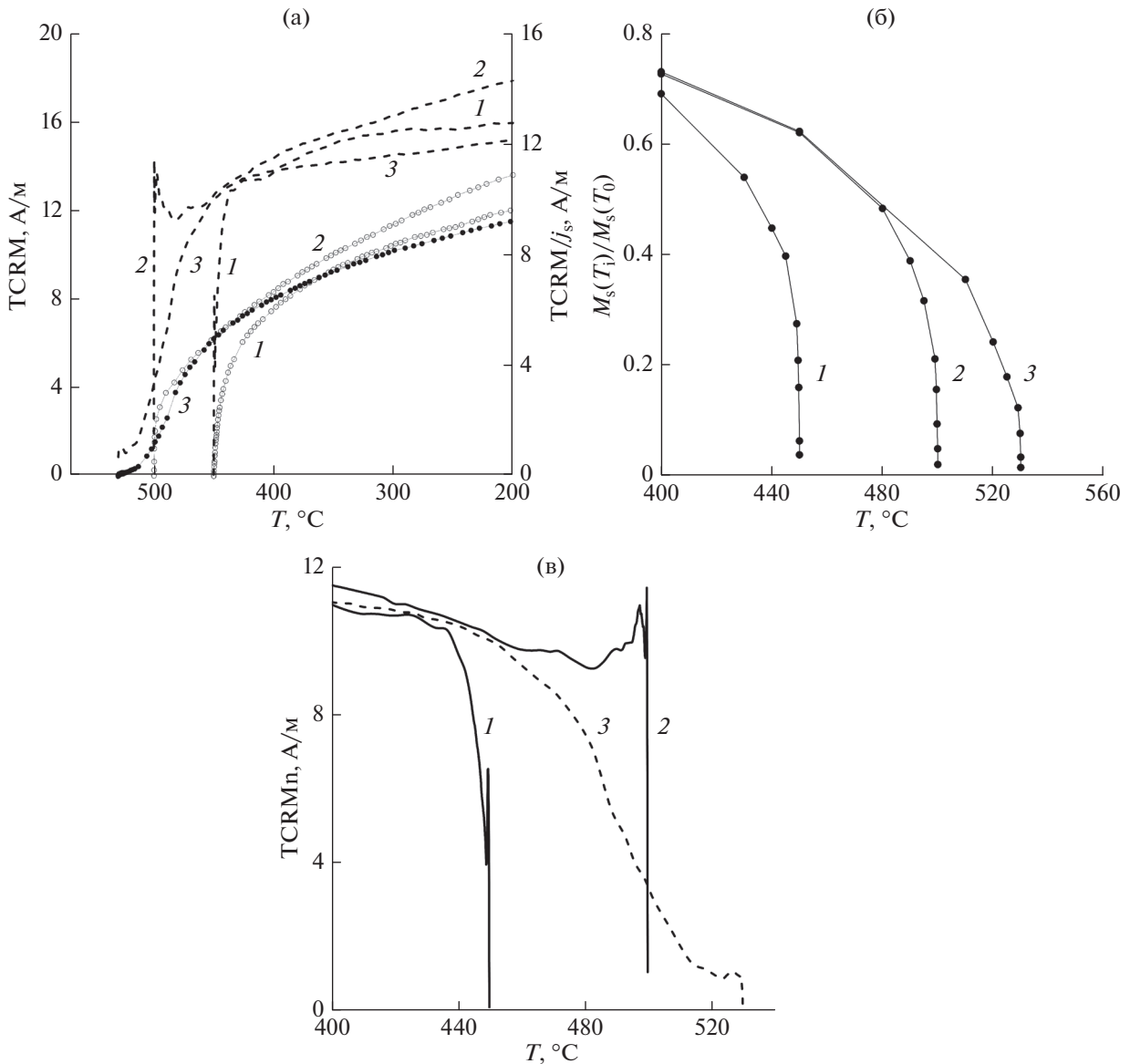


**Рис. 5.** Распределение на диаграмме Дзя ( $M_{TS}/M_S$  по отношению к  $B_{cr}/B_c$ ) фигуративных точек образца П-72/4 базальта Красного моря в исходном состоянии (1) и после термообработки на воздухе в течение разного времени (2–22) в режиме охлаждения со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$  от максимальной температуры  $T^*$ : 2 – 1 мин, 3 – 5 мин, 4 – 15 мин, 5 – 30 мин, 6 – 1 ч, 7 – 2 ч, 8 – 4 ч, 9 – 7 ч, 10 – 10 ч, 11 – 15 ч, 12 – 20 ч, 13 – 30 ч, 14 – 50 ч, 15 – 70 ч, 16 – 90 ч, 17 – 110 ч, 18 – 130 ч, 19 – 150 ч, 20 – 250 ч, 21 – 300 ч, 22 – 330 ч; (а) –  $T^* = 450^\circ\text{C}$ ; (б) –  $T^* = 500^\circ\text{C}$ ; (в) –  $T^* = 530^\circ\text{C}$ .

Здесь:  $j_s(T) = M_s(T)/M_s(T_0)$  – относительная спонтанная намагниченность;  $\text{TCRM}(T_b)$  – доля  $\text{TCRM}$ , заблокированная при  $T_b$ ;  $c(T_b)$  – относительный объем ферромагнетика;  $k(T_b)$  – его специфическая восприимчивость (т.е. взятая по отношению к приобретению  $\text{TCRM}$  с данной  $T_b$ );  $T_{cm}$  – максимальная температура Кюри (в нашем случае ее можно принять за температуру Кюри магнетита). В действительности, для оценки реальной интенсивности процесса приобретения  $\text{TCRM}$  при данной температуре следует исключить зависи-

мость величины  $\text{TCRM}$  от роста  $j_s(T)$  и рассматривать нормированную  $\text{TCRM}_n(T) = \frac{\text{TCRM}(T)}{j_s(T)}$ . Как видно из рис. 6а, кривые  $\text{TCRM}_n(T)$  для образцов с  $T^* = 450$  и  $500^\circ\text{C}$  показывают “взрывной” рост  $\text{TCRM}_n$  уже в самом начале охлаждения. В особенности это касается образца с  $T^* = 500^\circ\text{C}$ , который приобретает почти полную  $\text{TCRM}_n$  в течение первого получаса. За это же время образец с  $T^* = 450^\circ\text{C}$  набирает примерно половину от полной  $\text{TCRM}_n$ , остальная часть приобретается за после-





**Рис. 6.** (а) – Образование TCRM в поле 50 мкТл в ходе непрерывного охлаждения кубиков–дублей свежего образца базальта П-72/4 на воздухе со скоростью 1°С/ч в диапазоне (T\*–200)°С: 1 – T\* = 450°С; 2 – T\* = 500°С; 3 – T\* = 530°С. Пунктирные линии показывают кривые TCRM(T), нормированные на относительную спонтанную намагниченность j<sub>s</sub>(T) = M<sub>s</sub>(T)/M<sub>s</sub>(T<sub>0</sub>), полученную на основе данных рис. 2; (б) – поведение j<sub>s</sub>(T) для T > 400°С; (в) – нормированные на j<sub>s</sub>(T) кривые TCRM(T) на начальном этапе охлаждения образцов от T\* до 400°С.

дующие 10–20 ч, т.е. к T ≈ 430°С. Образец с первоначальной T\* = 530°С ведет себя иначе: после относительно небольшого “взрывного” роста интенсивность TCRM<sub>n</sub>(T) переходит к постепенному подъему с падением температуры и этот процесс заканчивается только к T ≈ 400°С.

Из физических соображений можно полагать, что причина первоначального “взрывного” роста TCRM<sub>n</sub> заключается в соответствующем быстром росте содержания ферромагнитного материала C(T) с температурой Кюри T<sub>c</sub> выше текущей температуры T уже в самом начале остывания об-

разцов от T\*. Для аргументации этого утверждения перепишем (1), применяя теорему о среднем и определение TCRM<sub>n</sub>, в виде:

$$TCRM_n(T) = B \kappa(T_1) / j_s(T_1) C(T), \quad (2)$$

где  $\widehat{\kappa/J_s}$  есть величина отношения  $\kappa/j_s$ , взятая при некоторой температуре T<sub>1</sub> из интервала (T, T<sub>c</sub>), а  $C(T) = \int_{T_{cm}}^T C(T_b) dT_b$  – относительный объем ферромагнетиков с точками Кюри выше текущей температуры T. Оценку C(T) можно выполнить

через  $j_s(T)$ , для чего представим эту величину в виде:

$$j_s(T) = \int_{T_{cm}}^T j_s(T_c) c(T_c) dT_c = j_s(T_2) C(T), \quad (3)$$

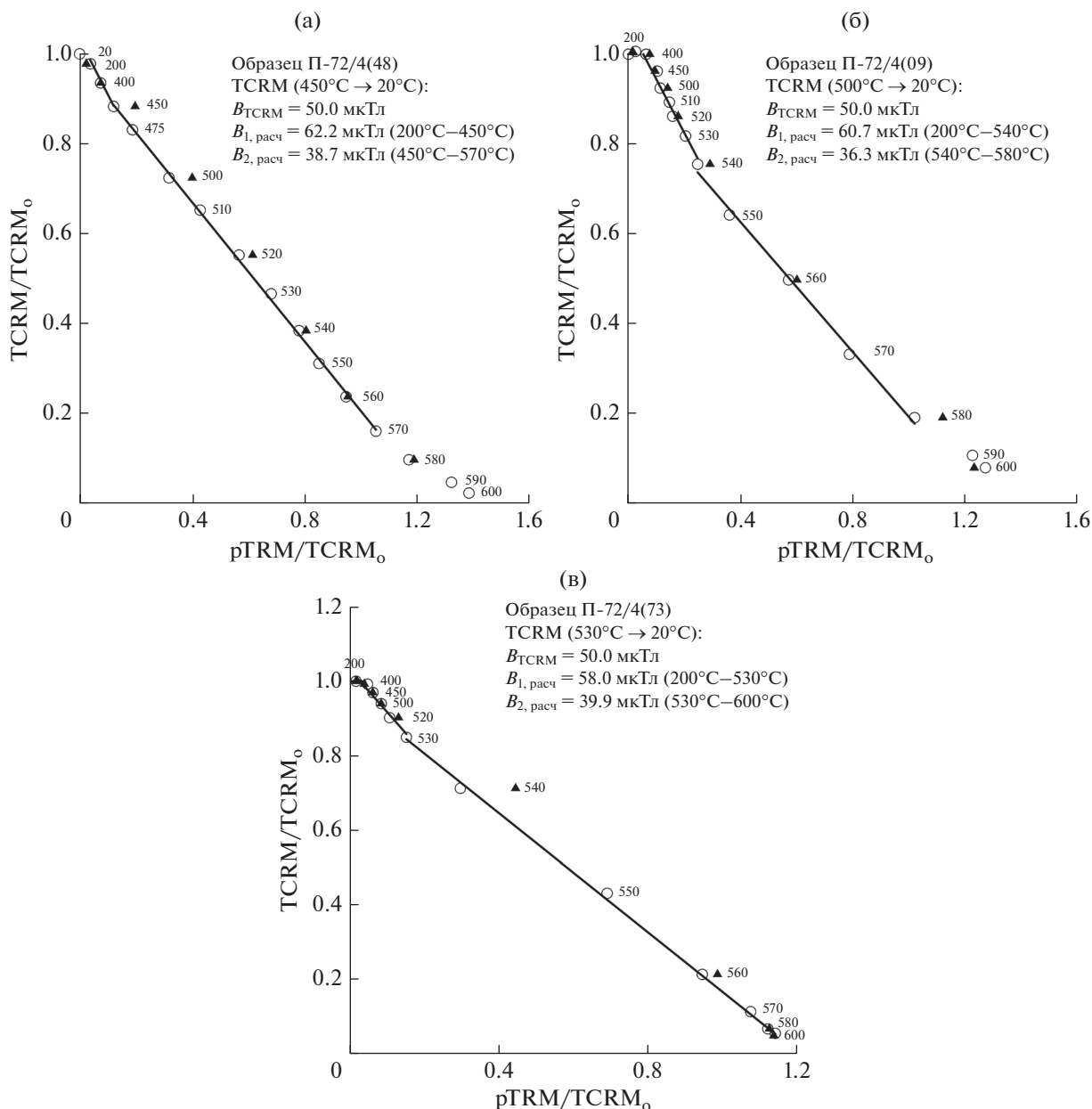
где нами снова применена теорема о среднем, в соответствии с которой  $T_2$  есть некоторая температура из интервала  $(T, T_c)$ . Отсюда следует, что концентрация ферромагнетиков с  $T_c$ , выше текущей температуры  $T$ , с точностью до неопределенного множителя  $j_s(T_2)$  (который также зависит от  $T$ ) пропорциональна интенсивности  $j_s(T)$ . Функцию  $j_s(T)$  при данном  $t$  можно получить из кривых  $j_s[T(t_i)]$ , приведенных на рис. 2а–2в для последовательности времен лабораторного охлаждения  $t_i$  путем интерполяции. Результат этого расчета показан на рис. 6б, из которого, действительно, следует, что уже с самого начала мониторинга, в течение первого его часа, наблюдается очень быстрый рост  $j_s(T)$ .

В свете вышеизложенного это означает, что фиксируемый с самого начала измерений “взрывной” рост TCRM отвечает стадии однофазного окисления исходной титаномагнетитовой фракции базальта; блокирование остаточной намагниченности обуславливается быстрым первоначальным ростом объема высокоокисленных гомогенных областей ТМ зерен, температура Кюри которых превышает текущую температуру образцов. Это говорит о существенном изменении механизма образования TCRM в данных образцах по сравнению с тем, который наблюдался при охлаждении этого же базальта от  $T^* = 570^\circ\text{C}$  [Shcherbakov et al., 2019]. Действительно, в последнем случае начало приобретения TCRM фиксировалось только при охлаждении образца до  $\approx 540^\circ\text{C}$ , когда уже в основном сформировался результирующий масштаб микроструктуры гетерогенного лабораторного преобразования исходных ТМ, и, таким образом, TCRM формировалась, в основном, за счет роста  $T_c$  обедненных титаном ячеек структуры оксираспада при практически фиксированном их объеме. Вместе с тем, как мы видели из анализа минералогических изменений при охлаждении образцов от относительно более низких температур  $T^* = 500$  и  $530^\circ\text{C}$ , в них возникают и гетерофазные структуры (отражающие, в частности, появление “магнетитовых”  $T_c$  (см. рис. 2г)), но отвечающие более раннему этапу оксираспада новообразованных ТМГ, нежели при охлаждении от  $T^* = 570^\circ\text{C}$ . Таким образом, в нашем случае процесс приобретения термохимической остаточной намагниченности включает в себя как рост  $T_c$  и объема ОФ окисленных участков титаномагнетитовых зерен, так и рост объема обедненных титаном (относительно исходного ТМ) ячеек микроструктуры последующего окислительного распада.

Из рис. 6в хорошо видно, что “взрывной” рост TCRMn в самом начале эксперимента сопровождается резким пиком кривых TCRMn( $T$ ), который для образцов с  $T^* = 450$  и  $500^\circ\text{C}$  носит просто экстремальный характер. Обращает на себя внимание то, что этот экстремально узкий пик феноменологически очень похож на таковой, возникающий при самообращении термоостаточной намагниченности (TRM) на образцах никеля и ковдорского магнетита [Большаков и др., 1978; Щербаков и др., 1975]. Авторы цитированных работ привели аргументы в пользу того, что причина этого явления лежит в магнитоэлектронном взаимодействии между магнитоэлектрическими областями – носителями остаточной намагниченности и окружающей их магнитомягкой многодоменной (МД) матрицей. Иными словами, возникновение пика на кривых TCRMn( $T$ ) может быть обусловлено перестройкой доменной структуры при увеличении объема ферромагнитных областей с  $T_c$  выше текущей  $T$  в процессе однофазного окисления исходных ТМ. Можно полагать, что в самом начале процесс магнетизации шел неравномерно, и области с высокой степенью окисления  $z$ , а стало быть и с высокой  $T_c$ , имели малые размеры и по этой причине обладали ОД или близкой к ней ПОД структурой со значительным остаточным моментом. Однако при дальнейшем ОФ окислении ближайшее окружение этих областей также становилось ферромагнитным при данной температуре и их эффективный размер возрастал. Это обстоятельство естественным образом повлекло за собой перестройку доменных конфигураций до крупных ПОД и МД структур, в результате чего их относительный остаточный магнитный момент падал, что и привело к возникновению столь резкого пика на кривой TCRMn( $T$ ).

Диаграммы Араи–Нагаты, построенные по экспериментально полученным TCRM, представлены на рис. 7. Легко видеть, что все зависимости TCRM(pTRM) имеют вид комбинации двух прямолинейных отрезков, стыковка которых для образцов с  $T^* = 530$  и  $450^\circ\text{C}$  происходит при  $T = T^*$  (при  $T^* = 500^\circ\text{C}$  низкотемпературная компонента по непонятным пока причинам протягивается до  $540^\circ\text{C}$ ). Из положения контрольных точек (pTRM-check-points) на рис. 7 следует, что образцы достаточно стабильны к нагревам вплоть до самых высоких температур  $\approx 580^\circ\text{C}$ .

Результаты расчета напряженности поля образования термохимической остаточной намагниченности по участкам линейной аппроксимации экспериментальных данных на диаграммах Араи–Нагаты (рис. 7а–7в) приведены в табл. 1. Как видно, отклонение расчетного значения магнитного поля ( $B_{\text{расч}}$ ) от истинного  $B_{\text{TCRM}}$  по отношению низкотемпературному ( $(200 - T^*)^\circ\text{C}$ ) ли-



**Рис. 7.** Диаграммы Арай–Нагаты, построенные по результатам применения процедуры Телье–Коз для образцов базальта П-72/4 рифтовой зоны Красного моря с лабораторными TCRM, индуцированными в поле 50 мкТл в процессе непрерывного охлаждения в диапазоне от  $T^*$  до 200°C со скоростью 1°C/ч, а от 200 до 20°C – при отключенном нагреве: (а) –  $T^* = 450^\circ\text{C}$ ; (б) –  $T^* = 500^\circ\text{C}$ ; (в) –  $T^* = 530^\circ\text{C}$ . Здесь по оси ординат представлено падение TCRM, по оси абсцисс – рост pTRM в ходе нагревательных циклов Телье; все намагниченности нормированы на первичное значение TCRM. Полые кружки представляют положение репрезентативных точек при каждом цикле первичного нагрева, цифры у кружков – температуры нагревов, залитые треугольники – положение *check-points*. Непрерывная прямая аппроксимирует экспериментальные данные в температурном интервале, по которому делалась оценка искомого магнитного поля образования TCRM.

нейному сегменту диаграммы составило (16–24)% в сторону завышения, тогда как по ее более высокотемпературному (выше  $T^*$ ) интервалу – (20–27)% уже в сторону занижения значения лабораторного поля, действовавшего при образовании TCRM. Отметим, что достоверность определения  $B_{\text{расч}}$  по первому участку диаграмм Арай–Нага-

ты для образцов П-72/4(48) и П-72/4(73) (см. параметр  $q$  табл. 1) существенно меньше 5, вследствие чего определения напряженности поля по этим интервалам имеют низкую надежность.

Из физических соображений ясно, что на диаграммах Арай–Нагаты высокотемпературный интервал  $T > T^*$  отвечает TCRM в чистом виде,

Таблица 1.

№ дубля	$(T_1, T_2), ^\circ\text{C}$	$N$	$g$	$q$	$f$	$k$	$\sigma(k)$	$DRAT, \%$	$B_{\text{расч}}, \text{мкТл}$	$\Delta B, \%$
П-72/4(48)	200–450	11	0.81	1.6	0.09	1.24	0.06	12.3	62.16	24.3
	450–570	10	0.88	51.7	0.74	0.77	0.01	7.0	38.74	–22.5
П-72/4(09)	200–540	17	0.86	4.9	0.25	1.21	0.05	7.9	60.75	21.5
	540–580	5	0.74	12.1	0.61	0.73	0.03	4.6	36.33	–27.3
П-72/4(73)	200–530	16	0.82	2.3	0.15	1.16	0.06	4.2	58.00	16.0
	530–600	8	0.74	40.2	0.82	0.80	0.01	11.7	39.96	–20.1

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

тогда как низкотемпературный – смеси термохимической и термоостаточной намагниченностей, поэтому появление двух прямолинейных сегментов просто отражает это различие. Дело осложняется и тем фактом, что, как указывалось выше, TCRM может приобретаться различными способами – как через рост  $T_c$ , так и путем роста объемов сильно однофазно окисленных участков титаномагнетитовых зерен и обедненных титаном ячеек последующего окисраспада ТМГ, при этом роль каждого из этих механизмов также может быть различна. Обращает на себя внимание тот факт, что для низкотемпературного интервала во всех случаях коэффициент  $k > 1$ , а для высокотемпературного дело обстоит ровно наоборот:  $k < 1$ . Напомним, что для TRM  $k = 1$ , при условии, что поле создания TRM и поле, в котором выполнялся эксперимент Телье, одинаковы. Для TCRM ситуация неоднозначная: если намагниченность приобретается через рост  $T_c$ , то  $k$  близко к 1 [Shcherbakov et al., 2019], если же через рост объемов, то  $k < 1$  [Stacey, Banerjee, 1974]. Имея это в виду, неравенство  $k > 1$  для низкотемпературного интервала, скорее всего, объясняется заметным вкладом TRM в остаточную намагниченность в сочетании с эффектом зависимости  $k$  от скорости охлаждения. Действительно, в наших экспериментах по созданию TCRM скорость охлаждения образцов составила  $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ , в то время как при выполнении эксперимента Телье –  $1^\circ\text{C}/\text{с}$ , что на три порядка величины выше, чем при создании TCRM. Учитывая, что при уменьшении скорости охлаждения на порядок величины коэффициент  $k$  может возрастать на несколько процентов [Dunlop, Özdemir, 1997; Ferik et al., 2010; Yu, 2011], эффект скорости охлаждения, действительно, следует считать наиболее вероятным кандидатом

для объяснения возникновения завышения  $B_{\text{расч}}$  для низкотемпературного интервала диаграммы Араи–Нагаты.

Некоторое занижение величины  $B_{\text{расч}}$  для высокотемпературного интервала является вполне ожидаемым результатом, поскольку оно уже не раз фиксировалось в экспериментах с лабораторными TCRM и CRM, приобретенными титаномагнетитсодержащими базальтовыми образцами в ходе длительных отжигов при относительно умеренных температурах  $T \leq 530^\circ\text{C}$  [Грибов, 2016; 2017; Грибов и др., 2017; 2018; Gribov et al., 2018; Максимочкин и др., 2020]. Как показал комплекс магнитоминералогических экспериментов, долженных выше, приобретение TCRM в этом случае происходит путем одновременного роста  $T_c$  и объема сильно окисленных участков титаномагнетитовых зерен. Теоретический анализ такого комбинированного процесса достаточно сложен и пока что не представлен в литературе, но неравенство  $k < 1$  вполне соответствует имеющимся расчетам TCRM для механизма блокировки остаточного момента ОД зерен путем роста их объема [Stacey, Banerjee, 1974; Shcherbakov et al., 2019].

Как уже упоминалось в разделе ВВЕДЕНИЕ, поставленные здесь эксперименты имели своей целью лабораторное моделирование эффектов вторичных прогревов горных пород, магнитная компонента которых изначально представляла собой нестехиометрический (близкий к первично-магматическому) титаномагнетит с относительно низкой  $T_c \approx (200–300)^\circ\text{C}$ , на результаты определения палеонапряженности. Как показано выше (и ранее, в работах [Грибов, 2016; 2017; Грибов и др., 2017; Gribov et al., 2018]), в лабораторных экспериментах (при условии  $T^* > T_c$ ) всегда

возникает ломаная диаграмма Арай–Нагаты при однокомпонентном векторе остаточной намагниченности, поскольку первоначальная NRM полностью замещается TCRM при нагревах выше исходной  $T_c$ . Отметим, что подобные диаграммы Арай–Нагаты нередко встречаются при работе с NRM (см., например, [Kosterov, Prévot, 1998; Smirnov, Tarduno, 2005; Hawkins et al., 2019]). Как следует из результатов наших экспериментов, к определениям палеонапряженности на таких природных образцах следует относиться с крайней осторожностью и принимать их для дальнейшего рассмотрения только если разные прямолинейные сегменты диаграммы Арай–Нагаты соответствуют различным палеомагнитным направлениям. В этом случае можно предполагать, что высокотемпературный интервал сохранил первоначальную NRM, в то время как низкотемпературный интервал был замещен TCRM (или TRM) при вторичном прогреве породы. Если же на диаграмме Арай–Нагаты на фоне однокомпонентной NRM наблюдаются два или более прямолинейных сегментов, такие образцы подлежат отбраковке.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Экспериментальное лабораторное моделирование образования термохимической остаточной намагниченности при прогреве на воздухе титаномагнетитсодержащих базальтовых образцов до умеренных температур, превышающих температуру Кюри исходного материала, с последующим медленным охлаждением показало, что большая часть намагниченности возникает уже в течение первого часа за счет интенсивного однофазного окисления титаномагнетитовой фракции.

2. Диаграммы Арай–Нагаты для образцов, несущих TCRM, образуют ломаную линию, состоящую из двух прямолинейных сегментов. Низкотемпературный интервал отвечает смеси термохимической и термоостаточной намагниченностей и дает слегка завышенное значение лабораторного магнитного поля за счет эффекта низкой скорости охлаждения при создании TCRM и TRM.

3. Высокотемпературный интервал соответствует чистой TCRM, образованной за счет роста как температуры Кюри, так и объемов сильно-окисленных гомогенных областей титаномагнетитовых зерен и обедненных титаном (относительно исходного ТМ) ячеек микроструктуры последующего окислительного распада. Определение по этому интервалу диаграммы Арай–Нагаты напряженности поля создания TCRM приводит к ее занижению на 20–27%.

4. Определения палеонапряженности на природных образцах, демонстрирующих ломаную диаграмму Арай–Нагаты, с большой вероятностью могут быть ошибочны и их следует отверг-

нуть, если вектор NRM на соответствующих интервалах температур не изменяет направления.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Большаков А.С., Ганеев А.К., Дашевская Д.М., Мельников Б.Н., Щербаков В.П.* Об аномальном поведении остаточной намагниченности ферромагнетиков при их терморазмагничивании в районе фазового перехода // *Физика твердого тела*. 1978. Т. 20. № 1. С. 277–278.
- Ганеев А.К., Грибов С.К.* Особенности дифракции рентгеновских лучей на спинодально распавшихся природных титаномагнетитах // *Физика Земли*. 2006. № 12. С. 77–83.
- Глевасская А.М.* Магнитные минералы и магнетизм вулканитов. Киев: Наук. думка. 1983. 208 с.
- Грибов С.К.* Оценка влияния процессов однофазного окисления и последующего распада природных титаномагнетитов на результаты определения палеонапряженности методом Телье (по данным лабораторного моделирования). “Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент”. Материалы Международной школы-семинара по проблемам палеомагнетизма и магнетизма горных пород. Санкт-Петербург, Петергоф 3–7 октября 2016. Ярославль: Филигрань. 2016. С. 40–47. ISBN 978-5-906682-69-7.
- Грибов С.К.* Экспериментальное исследование влияния химического намагничивания титаномагнетитсодержащих базальтов на результаты определения палеонапряженности методом Телье // *Геофизические исследования*. 2017. Т. 18, № 1. С. 37–48. <https://doi.org/10.21455/gr2017.1-3>
- Грибов С.К., Долотов А.В., Щербаков В.П.* Экспериментальное моделирование химической остаточной намагниченности и методики Телье на титаномагнетитсодержащих базальтах // *Физика Земли*. 2017. № 2. С. 109–128. <https://doi.org/10.7868/S0002333717010069>
- Грибов С.К., Щербаков В.П., Афиногенова Н.А.* Лабораторное моделирование метода определения палеонапряженности по процедуре Телье–Коэ на породах, несущих TCRM. Проблемы геокосмоса. Материалы 12-й международной школы-конференции. Санкт-Петербург, Петергоф. 8–12 октября 2018 г. СПб.: изд-во ВВМ. 2018. С. 64–70.
- Максимочкин В.И., Грачев Р.А., Целебровский А.Н.* Определение поля формирования искусственной CRM и rTRM методом Телье на различных стадиях окисления природного титаномагнетита // *Физика Земли*. 2020. № 3. С. 134–146. <https://doi.org/10.31857/S0002333720030047>
- Щербаков В.П., Большаков А.С., Мельников Б.Н.* Аномальная температурная зависимость остаточной намагниченности ферромагнетиков // *Докл. АН СССР*. 1975. Т. 224. № 6. С. 1315–1317.
- Coe R.S.* The determination of paleointensities of the Earth's magnetic field with special emphasize on mecha-

- nisms which could cause nonideal behavior in Thellier method // *J. Geomag. Geoelectr.* 1967. V. 19. № 3. P. 157–179.  
<https://doi.org/10.5636/jgg.19.157>
- Coe R.S., Gromme C.S., Mankinen E.A.* Geomagnetic paleointensities from radiocarbon-dated lava flows on Hawaii and the question of the Pacific nondipole low // *J. Geophys. Res.* 1978. V. 83. № B4. P. 1740–1756.  
<https://doi.org/10.1029/JB083iB04p01740>
- Day R., Fuller M., Schmidt V.A.* Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1977. V. 13. № 4. P. 260–267.  
[https://doi.org/10.1016/0031-9201\(77\)90108-X](https://doi.org/10.1016/0031-9201(77)90108-X)
- Dunlop D., Özdemir Ö.* *Rock Magnetism. Fundamentals and Frontiers.* Cambridge Univ. Press. N.Y. 1997. 573 p.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511612794>
- Fabian K., Shcherbakov V.P., McEnroe S.A.* Measuring the Curie temperature // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2013. V. 14. P. 947–961.  
<https://doi.org/10.1029/2012GC004440>
- Ferk A., von Aulock F.W., Leonhardt R., Hess K.-U., Dingwell D.B.* A cooling rate bias in paleointensity determination from volcanic glass: An experimental demonstration // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115. P. B08102.  
<https://doi.org/10.1029/2009JB006964>
- Gribov S.K., Shcherbakov V.P., Aphinogenova N.A.* Magnetic properties of artificial CRM created on titanomagnetite-bearing oceanic basalts. Recent advances in rock magnetism, environmental magnetism and paleomagnetism. International Conference on Geomagnetism. Paleomagnetism and Rock Magnetism (Kazan, 2017). Springer Geophysics. 2018. P. 173–194.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-90437-5>
- Hawkins L.M.A., Anwar T., Shcherbakova V.V., Biggin A.J., Kravchinsky V.A., Shatsillo A.V., Pavlov V.E.* An exceptionally weak Devonian geomagnetic field recorded by the Viluy Traps, Siberia // *Earth Planet. Science Lett.* 2019. V. 506. P. 134–145.  
<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.10.035>
- Kosterov A. A., Prévot M.* Possible mechanisms causing failure of Thellier paleointensity experiments in some basalts // *Geophys. J. Int.* 1998. V. 134. P. 554–572.  
<https://doi.org/10.1046/j.1365-246x.1998.00581.x>
- Nagata T., Arai Y., Momose K.* Secular variation of the geomagnetic total force during the last 5000 years // *J. Geophys. Res.* 1963. V. 68. № 18. P. 5277–5281.  
<https://doi.org/10.1029/j.2156-2202.1963.tb00005.x>
- Nishitani T., Kono M.* Curie temperature and lattice constant of oxidized titanomagnetite // *Geophys. J. R. Astr. Soc.* 1983. V. 74. № 2. P. 585–600.  
<https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1983.tb01890.x>
- Petersen N., Vali H.* Observation of shrinkage cracks in ocean floor titanomagnetites. *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 1987. V. 46. № 1–3. P. 197–205.  
[https://doi.org/10.1016/0031-9201\(87\)90182-8](https://doi.org/10.1016/0031-9201(87)90182-8)
- Prévot M., Mankinen E., Grommé S., Lecaille A.* High paleointensities of the geomagnetic field from thermomagnetic studies on rift valley pillow basalts from the Mid-Atlantic Ridge // *J. Geophys. Res.* 1983. V. 88. № B3. P. 2316–2326.  
<https://doi.org/10.1029/JB088iB03p02316>
- Readman P.W., O'Reilly W.* The synthesis and inversion of non-stoichiometric titanomagnetites // *Phys. Earth Planet. Int.* 1970. V. 4. № 2. P. 121–128.  
[https://doi.org/10.1016/0031-9201\(71\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0031-9201(71)90007-0)
- Selkin P.A., Tauxe L.* Long-term variations in paleointensity // *Philos. Trans. R. Soc. London, ser. A.* 2000. V. 358. № 1768. P. 1065–1088.  
<https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0574>
- Shcherbakov V.P., Gribov S.K., Lhuillier F., Aphinogenova N.A., Tsel'movich V.A.* On the reliability of absolute paleointensity determinations on basaltic rocks bearing a thermochemical remanences // *J. Geophys. Res.* 2019. V. 124. № 8. P. 7616–7632.  
<https://doi.org/10.1029/2019JB017873>
- 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.  
<https://doi.org/10.1029/2004JB003445>
- Stacey F.D., Banerjee S.K.* *The Physical Principles of the Rock Magnetism,* Amsterdam: Elsevier. 1974. 195 p.
- Thellier E., Thellier O.* Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé historique et géologique // *Ann. Geophys.* 1959. V. 15. № 3. P. 285–376.
- Yu Y.* Importance of cooling rate dependence of thermoremanence in paleointensity determination // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. B09101.  
<https://doi.org/10.1029/2011JB008388>

## Properties of the Thermochemical Remanent Magnetization Acquired by Slow Laboratory Cooling of Titanomagnetite-Bearing Basalt Samples from Different Temperatures: and the Results of Application of the Thellier Method

S. K. Gribov<sup>a,\*</sup>, V. P. Shcherbakov<sup>a</sup>, V. A. Tsel'movich<sup>a</sup>, and N. A. Afinogenova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Geophysical Observatory "Borok", Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Borok, Yaroslavl oblast, 152742 Russia*

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

Experiments on the acquisition of thermochemical remanent magnetization (TCRM) in basalt samples containing titanomagnetite (TM) with the Curie temperature  $T_c$  of  $\sim 200^\circ\text{C}$  by their rapid heating to maximum temperatures  $T^*$  from  $450$  to  $530^\circ\text{C}$  followed by slow cooling in the laboratory magnetic field  $B_{\text{lab}}$  were performed. A complex of the magnetomineralogical studies including electron microscopy, X-ray diffraction and thermomagnetic analyzes, and measurements of magnetic hysteresis parameters at different stages of pre-

liminary thermal treatment of the initial samples were carried out. It is shown that as early as the very beginning of the cooling process, all samples demonstrate explosive growth of TCRM corresponding to the stage of rapid single-phase oxidation of the initial titanomagnetite fraction of basalt, and that TCRM is acquired by the increase of  $T_c$  and volume of single-phase oxidized parts of TM grains as well as by the growth of the volume of Ti-depleted (relative to the initial TM) cells of microstructure of the subsequent oxidative exsolution. The Arai-Nagata diagrams for the TCRM-carrying samples have a form of a broken line consisting of two linear segments. The low-temperature interval  $T < T^*$  corresponds to a mixture of thermochemical and thermoremanent (TRM) magnetizations and gives a slightly overestimated  $B_{lab}$  strength value (due to the effect of low cooling rate during the acquisition of TCRM and TRM). The high-temperature interval corresponds to pure TCRM and the  $B_{lab}$  strength determined from this interval is underestimated by 20–27%. It is recommended to reject samples whose Arai-Nagata diagram has two or more rectilinear segments against the background single-component NRM.

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