

УДК 550.382.3

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ НА ВОЗДУХЕ В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

С.К. Грибов, А.В. Долотов, В.А. Цельмович

Аннотация

Методами оптической и электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального, рентгенофазового, термомагнитного анализов и измерения магнитных параметров насыщения исследованы преобразования природных титаномагнетитов в процессе лабораторного окисления на воздухе в течение 200 ч при различных температурах от 400 °С до 530 °С. Выполнен сравнительный анализ магнитных характеристик исходных и термически измененных титаномагнетитов с их вещественным составом и микроструктурными особенностями. Выявленные закономерности временного поведения параметров насыщения и их отношений однозначно отражают особенности изменения объемов и состава сосуществующих новообразованных фаз, а также характер их кристаллографического сопряжения. Показана прямая корреляция величины намагниченности насыщения продуктов преобразования титаномагнетитов и уровня их термохимического намагничивания в ходе фазовых превращений.

Ключевые слова: титаномагнетиты, окисление, распад, термохимическая намагниченность.

Введение

Основные носители естественной остаточной намагниченности (NRM) магматических горных пород – титаномагнетиты (ТМ) – в условиях земной поверхности термодинамически не устойчивы и могут подвергаться различным твердофазным реакциям, основными из которых являются процессы окисления и распада. Это ведет не только к разрушению первичной, то есть синхронной процессу минералообразования, NRM (для изверженных горных образований, как правило, термоостаточного происхождения – TRM, несущей информацию о характеристиках древнего, геологической эпохи становления породы, магнитного поля Земли ($H_{др}$)), но и к возникновению вторичных, так называемых метакристаллических составляющих NRM термохимического генезиса – TCRM. В палеомагнитном аспекте это означает, что в геологическом масштабе времени процесс спонтанного магнито-минералогического преобразования ТМ в гипергенных условиях может играть определенную роль в частичном или полном химическом перемагничивании вмещающих их пород.

Очевидно, что истинное значение $H_{др}$ будет получено лишь тогда, когда NRM является термоостаточной намагниченностью. Всякое изменение первоначальной намагниченности, образование в породе вторичных компонент NRM термохимической природы будут давать искаженную величину $H_{др}$. Так, экспериментальные

результаты работ [1, 2], полученные по методике Телье определения палеонапряженности, указывают на существенное занижение величины поля создания лабораторной TCRM. Вместе с тем хорошо известно [3], что термохимическая намагниченность зачастую не отличается от термоостаточной по спектрам блокирующих температур, и, следовательно, по нагревным методикам определения $H_{др}$ данные намагниченности будут также неразличимы. Поэтому для получения надежной величины палеонапряженности в каждом конкретном случае необходимо искать доказательства отсутствия в породе TCRM. Однако из-за известных трудностей в воспроизведении ее в лабораторных условиях термохимическая намагниченность до сих пор относится к слабо изученному и поэтому точно не диагностируемому виду остаточной намагниченности. Вследствие этого разработка критериев распознавания TCRM в природных объектах остается весьма актуальной задачей при проведении палеомагнитных исследований.

Настоящая работа открывает цикл экспериментальных исследований особенностей термохимического намагничивания базальтов. В данной статье обсуждаются результаты комплексного минералогического и магнитометрического изучения природных титаномагнетитов в ходе их лабораторных химических изменений (окисления и распада) на воздухе в течение длительных отжигов при фиксированных умеренных температурах. Подобного рода моделирование процессов постмагматического преобразования ТМ позволяет детализировать картину изменения состава, структуры, морфологии, магнитных характеристик продуктов данных твердофазных реакций, что имеет принципиальное значение для корректной интерпретации обусловленных ими особенностей изменения и свойств TCRM, возникающих как на постмагматическом этапе жизни породы в условиях высокого окислительного потенциала, так и связанных с зоной гипергенеза.

1. Объекты, методы исследования и аппаратура

Исходным материалом для экспериментов были выбраны базальты (содержащие титаномагнетит с основной точкой Кюри $T_c < 300$ °С) из коллекции сибирских пермо-триасовых траппов (котуйский разрез, урочище «Труба», онкучакская свита).

Изотермические отжиги исходных образцов проводились в атмосфере воздуха при температурах 400 °С, 450 °С, 500 °С и 530 °С с экспозицией от 5 мин до 200 ч. При этом на разных этапах временной выдержки данные образцы охлаждались до комнатной температуры (T_0) и отдельные их кусочки изучались методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального электронно-зондового анализа, порошковой рентгеновской дифрактометрии, а также термомагнитного анализа и измерения параметров петель магнитного гистерезиса. Все виды исследования были проведены в лаборатории физико-химических и магнитных методов анализа вещества горных пород Геофизической обсерватории «Борок» ИФЗ РАН.

Используемые приборы: оптический микроскоп OLYMPUS BX 51 (OLYMPUS OPTICAL Co, Япония), растровый электронный микроскоп VEGA II LMU (TESCAN, Чехия) с интегрированной приставкой энергодисперсионного анализа INCA Energy 450 (Inca Oxford Instruments, Англия), многофункциональный

рентгеновский дифрактометр STADI MP (STOE, Германия) ($\text{CoK}\alpha_1$ -излучение), ротационный двухкомпонентный термомагнитометр конструкции Буракова – Виноградова (ИФЗ РАН, Россия), магнитометр VFTB (Petersen Instruments, Германия).

2. Результаты и их обсуждение

Обратимся к основным результатам проведенного исследования.

Оптическая и растровая электронная микроскопия (ОМ-РЭМ). По данным оптических наблюдений полированных шлифов исходного образца основным ферромагнитным минералом является гомогенный титаномагнетит с признаками однофазного (ОФ) окисления [4–6]: наличие системы извилистых трещин, не привязанных к кристаллографическим плоскостям ТМ и разбивающих зерна на блоки субмикронного размера. Причем ТМ наблюдаются в виде двух генераций, характеризующихся разным размером зерен: микровкрапленников неправильной формы, размеры которых варьируют в пределах от 10 до 70 мкм (в среднем 30–50 мкм) (рис. 1, *а*), а также более мелких (1–5 мкм) изометричных зерен, неравномерно рассеянных в основной массе породы. Однако в некоторых крупных зернах ТМ были обнаружены гетерогенные участки с единичными четко выраженными пластинчатыми включениями ильменита, размеры которых колеблются по длине от 10 до 30 мкм (в зависимости от величины зерен титаномагнетита) при ширине от 0.5 до 5 мкм. Кроме этого, ильменит наблюдается в породе как в виде дискретных без оптических признаков обогащения гематитом зерен преимущественно пластинчатой формы (длиной ~ 10–150 мкм, в поперечнике ~ 2–20 мкм), так и в виде неправильной формы сростков с крупными зернами ТМ.

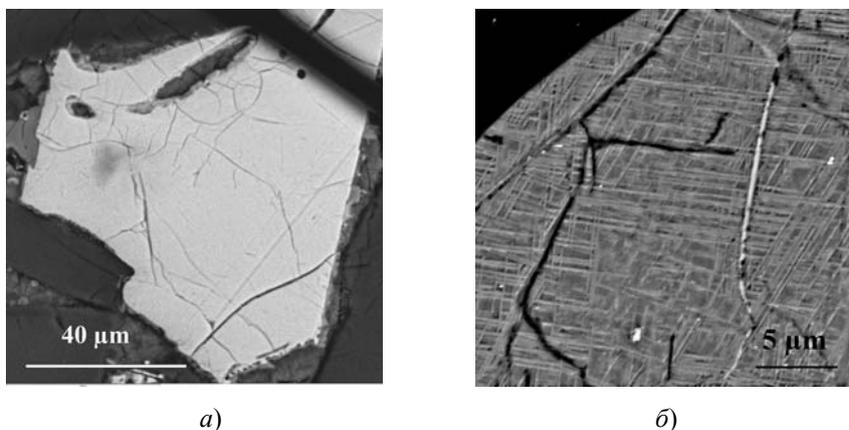


Рис. 1. Микрофотографии (в обратно рассеянных электронах) полированных поверхностей шлифов образца в исходном состоянии (*а*) и термообработанного на воздухе в течение 100 ч при 500 °С (*б*); *а* – крупное зерно титаномагнетита (светло-серое) первой генерации с мозаичной поверхностью, что является надежным оптическим признаком однофазного окисления, *б* – тонкие ориентированные ламели ильменита (светлое), образованные в результате гетерофазного окисления титаномагнетита; протравлено HCl

Для образцов, отожженных в течение 200 ч при 400 °С и 450 °С, электронно-микроскопическое исследование не выявило заметных минералогических преобразований ТМ исходного вещества. Однако дополнительное травление поверхности аншлифа соляной кислотой (HCl) и нанесение ферроколлоида показало, что в этих образцах наряду с действительно неизменными исходными ТМ-зернами, довольно плотно покрываемыми магнитной суспензией, присутствуют и такие, на которых наблюдается неравномерное точечное магнитное покрытие поверхности, свидетельствующее о некотором воздействии на нее HCl, что указывает на структурную микронеоднородность этих ТМ, диагностировать которую при данной разрешающей способности электронного микроскопа не представляется возможным. Тем не менее подобные явления все же позволяют предположить присутствие в ТМ мелкомасштабных фаз, представляющих собой, в общем-то, весьма обычный для катион-дефицитных титаномагнетитов (титаномагнетитов – ТМГ) магнетит-ильменитовый распад [7, 8]. Это не противоречит результатам термомагнитного анализа данных образцов (см. ниже), показывающим присутствие в них фаз с точками Кюри близкими к магнетитовым, рост величины индуктивной намагниченности в ходе изотермических выдержек при 400 °С и 450 °С, а также незначительное снижение максимальной T_c после их (образцов) последующего нагрева до 600 °С, что можно соотнести с наложенным при высокой температуре процессом регомогенизации (растворении) даже на воздухе тончайших структур подобного типа выделений.

На образцах, отожженных в течение 100 и 200 ч при 500 °С и 530 °С, в протравленных аншлифах уже при увеличении порядка $\times 1000$ обнаруживаются отчетливые пластинки (ламели) ильменита шириной до ~ 0.1 мкм, образующие решетчатую структуру (рис. 1, б). Следует подчеркнуть, что и пластинчатая форма указанных выделений ильменита, и их кристаллографическая ориентировка (по трем кристаллографически эквивалентным направлениям $\langle 111 \rangle$, отвечающим октаэдрическим плоскостям ТМ) согласуются с морфологическим критерием сростаний магнетита и ильменита, образующихся при гетерофазном окислении титаномагнетитового твердого раствора [9].

Рентгеноспектральный микронзондовый анализ (РСМА). С помощью энергодисперсионного микроанализатора INCA Energy 450 исследовано 19 и 11 зерен, относящихся соответственно к мелкой и крупной ТМ-фракциям рассматриваемой породы. Следует отметить, что состав исходного титаномагнетита в пределах каждой фракции оказался практически одинаковым. При этом средний (по всем изученным зернам) химический состав, рассчитанный на основе данных электронно-зондового анализа, для крупнозернистого ТМ отвечает формуле $(\text{Fe}^{2+})_{0.725}(\text{Mn}^{2+})_{0.047}(\text{Mg}^{2+})_{0.044}(\text{Fe}^{3+})_{1.224}(\text{Al}^{3+})_{0.089}(\text{Ti}^{3+})_{0.607} \square_{0.264}(\text{O}^{2-})_4$, а для мелкозернистого ТМ – $(\text{Fe}^{2+})_{0.750}(\text{Mn}^{2+})_{0.002}(\text{Mg}^{2+})_{0.087}(\text{Fe}^{3+})_{1.637}(\text{Al}^{3+})_{0.116}(\text{Ti}^{3+})_{0.266} \square_{0.142}(\text{O}^{2-})_4$, где \square – вакантные места в кристаллической решетке. Рассчитанная по этим данным степень окисления Z соответственно равна 0.50 и 0.34, что качественно подтверждается проявлением в аншлифе оптических признаков повышенной магнетитизации более крупных ТМ-частиц. Таким образом, в исходных образцах крупнозернистые титаномагнетиты характеризуются более высоким содержанием титана и более высоким параметром однофазного окисления, чем мелкие ТМ-частицы; последние, в свою очередь, отличаются несколько повышенной

концентрацией магния и алюминия. Примечательно, что рассчитанные по результатам РСМА значения Z титаномагнетитовых фракций находятся в согласии с таковыми, рассчитанными по измеренным (по термомагнитным кривым) точкам Кюри ТМ с поправкой на изоморфное вхождение примесей.

Согласно данным РСМА изученные ильмениты в исходных образцах, подобно рассмотренным выше титаномагнетитам, следует также отнести к слабо замещенным (содержания в них элементов-примесей Mg, Al и Mn не превышают 1.5, 0.6 и 0.3 вес. % соответственно). Причем дискретные зерна ильменита, а также ильменитовые сростки с зернами ТМ близки по составу к чистому ильмениту, что свидетельствует о буферированности базальтового расплава по кварцу, фаялиту и магнетиту [10].

Рентгенофазовый анализ (РФА). РФА проводился при комнатной температуре на предварительно отсепарированной магнитной фракции и показал присутствие в исходных образцах двух шпинельных фаз с параметрами элементарной ячейки (a_0) 8.4482 и 8.4010 Å, что позволяет идентифицировать их как промежуточные члены ряда твердых растворов магнетит – ульвошпинель. Следует заметить, что концентрация фазы с меньшим параметром a_0 невелика: отношение выделенных ее пиковых интенсивностей в «шпинелевом» профиле не превышает 0.15. В соответствии с результатами микрорентгеноспектрального анализа присутствие в исходном материале ильменита на дифрактограммах выделенной магнитной фракции регистрируется исключительно только по единичному слабому рефлексу ($d_{hkl=104} = 2.754$ Å), являющемуся максимально интенсивным для данного минерала.

Особенностью дифрактограмм магнитных фракций образцов, термообработанных на воздухе при 400 °С и 450 °С, является наличие развитого диффузного фона в области малых углов отражения рентгеновских лучей, свидетельствующее об изменении кристаллической структуры на микроскопических расстояниях, что вполне согласуется с результатами электронной микроскопии в ходе микрозондового исследования этих образцов. Кроме этого наблюдается уширение дифракционных «шпинельных» отражений и развитие их асимметрии (по мере увеличения длительности изотермических выдержек) в сторону больших углов дифракции; последнее указывает на появление в анализируемой фракции составов ТМ с меньшим периодом кристаллической решетки. Важно подчеркнуть также, что в случае 400-градусного и 450-градусного отжига исходных образцов дополнительных рефлексов ильменита не зафиксировано.

Обратимся к конкретным результатам. Так, для образца, отожженного в течение 100 ч при 400 °С, компонентное разложение полученного дифракционного профиля показывает присутствие фазы со структурой шпинели, близкой к исходной ($a_0 = 8.4459$ Å), а также целого набора других шпинельных фаз, судя по сильной «размытости» выделенных составляющих этих рефлексов (a_0 колеблется от 8.427 до 8.330 Å при точности измерений ± 0.002 Å). Заметим, что последнее значение параметра a_0 близко к таковому для титаномагнетитов с высокой степенью однофазного окисления (вплоть до $Z \sim 1.0$, что напомним, согласно [11], соответствует $T_c \sim 450\text{--}550$ °С при вариации содержания в ТМГ ульвошпинелевого компонента от 0.6 до 0.2 мол. долей). Согласно данным РФА магнитной фракции образцов, выдержанных в течение 200 ч при 450 °С,

для шпинельной фазы параметр a_0 испытывает разброс значений от 8.4217 до 8.374 Å при точности измерений ± 0.0014 Å.

Для образцов, отожженных при 500 °С, уже после 7-часовой термообработки наблюдается увеличение числа дифракционных рефлексов ильменита (то есть происходит увеличение количества данного соединения в виде самостоятельной фазы), что позволяет рассчитать параметры ее элементарной ячейки. Так, например, значения этих параметров после 200-часовых выдержек исходного образца при 500 °С составили $a_0 = 5.091$ Å и $c_0 = 13.990$ Å, что несколько завышено по сравнению со стехиометрическим ильменитом [12]. Для этого же образца параметр кристаллической решетки шпинельной фазы равен 8.393 Å, то есть близок к таковому для химически чистого стехиометрического магнетита (8.396 Å) [12]. Следует отметить также, что в ходе воздействия $T = 500$ °С при выдержках $t > 40$ ч на некоторых «ильменитовых» рефлексах со стороны больших углов дифракции проявляются дополнительные слабые максимумы, индицируемые нами как дифракционные отражения фазы со структурой типа корунда. Однако в данном случае количества расщепленных рефлексов оказалось все же недостаточным для надежного определения параметров ее кристаллической ячейки.

Рентгенофазовый анализ образцов, прогретых в течение 200 ч при 530 °С, показал присутствие трех фаз: шпинельной ($a_0 = 8.3901$ Å), ильменита ($a_0 = 5.090$ Å и $c_0 = 13.990$ Å при рассчитанном объеме элементарной ячейки $V = 314.0$ Å³), а также ромбоэдрической фазы с параметрами $a_0 = 5.07$ Å, $c_0 = 13.91$ Å и $V = 309.2$ Å³, отвечающими гемоильмениту с гематитовым компонентом ~ 0.3 – 0.4 (или же $y \sim 0.6$ – 0.7 в чистом эквивалентном стехиометрическом гемоильмените $\text{Fe}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$), обладающим ферримагнитными свойствами при комнатной температуре (расчетная $T_c \approx 60$ – 150 °С ($T_c = 680(1 - 1.3y)$) [13]).

Таким образом, данные рентгенодифрактометрического исследования проб отсепарированных магнитных фракций исходного и отожженных образцов согласуются с результатами микроскопического изучения шлифов этих образцов и в значительной степени дополняют их, а именно: 1) характер изменения параметров решетки шпинельной фазы в ходе нагревов при 400 °С и 450 °С указывает на однофазное «доокисление» некоторой части зерен исходных ТМ (вплоть до $Z \sim 1.0$), 2) термообработка исходных образцов при 500 °С и 530 °С ведет к образованию гемоильменитовой фазы с содержанием Fe_2O_3 , достаточным для вовлечения данной структуры в ферримагнитное взаимодействие.

Терромагнитный анализ (ТМА). На рис. 2 приведены примеры температурных зависимостей изменения относительных значений индуктивных (в поле 0.45 Тл) намагниченностей $M_i(T)/M_i(T_0)$ для образцов с различной предварительной выдержкой при 400 °С, 450 °С, 500 °С и 530 °С. Хорошо видно, что после отжигов при всех этих температурах ход кривых терморазмагничивания образцов примерно одинаковый: кривые $M_i(T)$ обнаруживают сходство в интервале 25–120 °С, а при более высоких температурах ТМА показывают существенные различия в характере их изменения с увеличением времени отжига, связанные, очевидно, с концентрацией ферримагнетиков с разными точками Кюри. Так, например, в ходе последовательных изотермических выдержек в течение 7–200 ч при 400 °С по перегибам кривых температурной зависимости $M_i(T)$

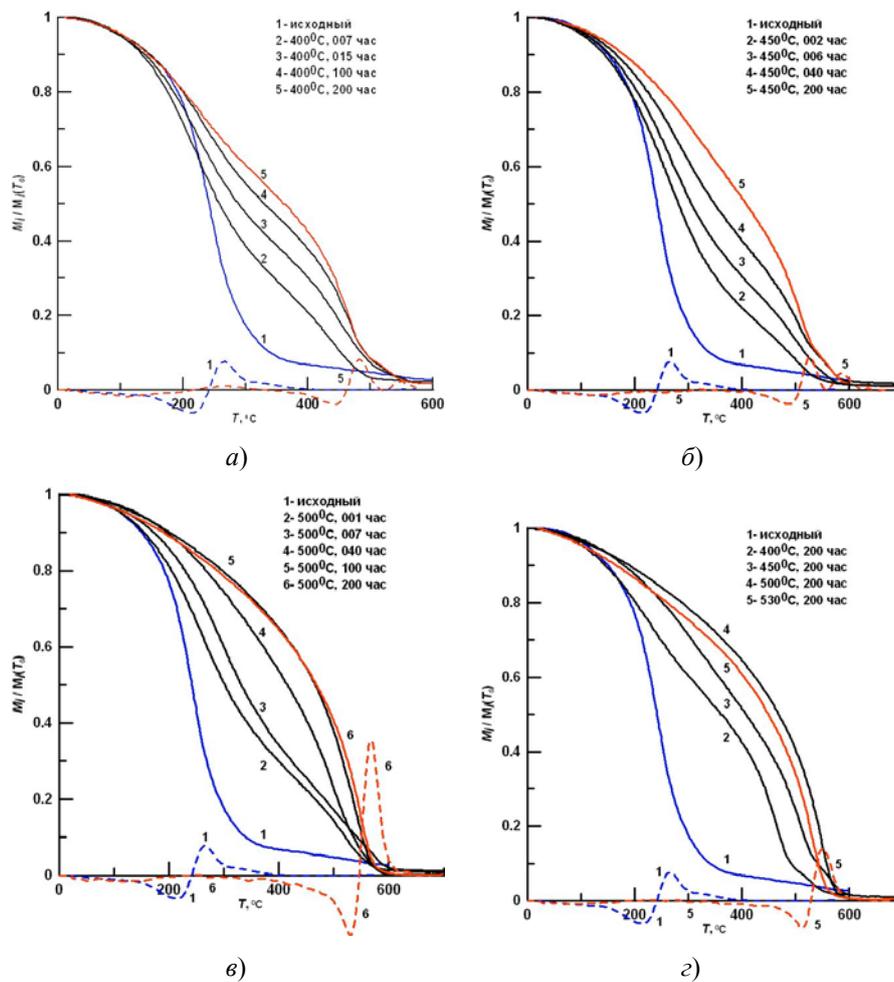


Рис. 2. Термомагнитный анализ образцов, предварительно отожженных в течение разного времени при различных температурах: *а* – 400 °С, *б* – 450 °С, *в* – 500 °С, *г* – 400–530 °С. Пунктирной линией показана $d^2 M_i / dT^2$

всегда выявляется наличие трех магнитных фаз (см. рис. 2, *а*), одна из которых с минимальной T_c (~ 270 °С), отвечает исходному крупнозернистому ТМ, фаза с максимальной точкой Кюри ($T_c \sim 560$ °С) близка по ее значению к слабо изоморфнозамещенному магнетиту, в то же время фаза с промежуточным параметром T_c (~ 480 – 500 °С) указывает на своеобразное состояние окисления ферримагнетика [11] во время данного эксперимента. При этом очевидно постепенное увеличение концентрации «промежуточной» фазы. В ходе отжига образцов в тех же временных интервалах при 450 °С по термомагнитным кривым также выявляются три фазы, но уже характеризующиеся температурами Кюри, изменяющимися в интервалах порядка (315–323) °С, (525–535) °С и (575–586) °С (рис. 2, *б*). При этом относительное содержание как «промежуточной» ТМ-фазы, так и магнетитовой выше, чем в процессе отжига при 400 °С. После 500-градусных изотермических выдержек исходных образцов при $t < 100$ ч кривые $M_i(T)$ позволяют выделить три фазы с точками Кюри в диапазонах температур

(320–326) °С, 540 °С и (575–586) °С, однако при более длительных нагревах зависимость $M_i(T)$ становится уже однокомпонентной с $T_c \sim 570$ °С (рис. 2, в). Укажем также, что после термообработки образцов при 530 °С в течение 100 и 200 ч термокривые $M_i(T)$ опять-таки являются однокомпонентными с еще более низкими T_c (~ 550 – 556 °С) (рис. 2, г).

Такое различие в модальном распределении точек Кюри образцов в процессе их последовательных изотермических отжигов определяется, скорее всего, различием размера зерен ТМ и характера их окисления. Очевидно, ОФ-окисление идет постепенно, захватывая сначала мелкие зерна, потом более крупные. Однако хорошо известно [14], что метастабильное окисленное состояние мелких зерен катион-дефицитных ТМ обладает значительной устойчивостью к распаду. В связи с этим зафиксированное нами в ходе ТМА предварительно отожженных образцов увеличение минимальных точек Кюри следует связывать с постепенным ОФ-окислением крупных зерен ТМ, промежуточные модальные точки Кюри, очевидно, отражают высокоокисленное состояние преимущественно мелкозернистой ТМГ-фракции образцов, в то же время максимальные T_c указывают на появление в ходе распада метастабильных ТМГ собственно магнетитовой фазы, концентрация которой, судя по изменению характера зависимости $M_i(T)$, растет по мере увеличения температуры отжига, так что после 100-часовых выдержек при 500 °С и выше исходные ТМ оказываются полностью распавшимися с выделением магнетита, что и фиксируется однофазностью кривых $M_i(T)$ последующих нагревов. Кроме того, незначительное снижение точек Кюри новообразованной магнетитовой фазы, наблюдаемое по $M_i(T)$ после длительных отжигов образцов при 500 °С и 530 °С, очевидно, следует отнести за счет ее обогащения примесями алюминия и магния, что, как известно [15], характерно для процесса гетерофазного окисления магнетит-ульвошпинелевых сростаний. Такая интерпретация полученных данных ТМА вполне согласуется с результатами рентгенофазового анализа магнитных фракций изученных образцов. Заметим, что, в отличие от метода РФА, который все же не позволил нам уверенно диагностировать первоначальные фазовые выделения из-за их тонкой дисперсности, ТМА является весьма чувствительным для обнаружения присутствия магнетита как продукта распада ТМГ уже на ранних стадиях процесса. Так, дополнительно нами проведенные в поле 0.65 Тл отжиги крошечных образцов (массой ~ 2 мг) при 300 °С и 400 °С показали, что обусловленный выделением магнетитовой фазы рост величины M_i , измеренной при комнатной температуре, фиксируется уже после 10 мин выдержки при 300 °С или даже просто повторного нагрева до 400 °С (то есть без временной выдержки) исходного вещества.

Итак, анализ вышеизложенных экспериментальных данных достаточно убедительно свидетельствует об одновременном с однофазным доокислением распаде некоторой части зерен ТМ уже, вероятно, в первые же минуты изотермической выдержки образцов при 400 °С. Процесс преобразования зерен ТМ при 500 °С меняет свой характер (преобладает распад), рентгенофазовый анализ фиксирует появление новых объемов гемоильменитовой фазы.

Изменение параметров магнитного гистерезиса. Все образцы, изученные в настоящей работе, показывают необратимость индуктивной намагниченности

во всем диапазоне приложенных внешних магнитных полей (от -0.9 до $+0.9$ Тл) с наложенным проявлением парапроцесса. По полученным петлям гистерезиса индуктивной и ее остаточной намагниченностей после введения поправки на парамагнитную компоненту были определены намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность насыщения (M_{rs}), коэрцитивная сила (H_c) и остаточная коэрцитивная сила (H_{cr}) образцов. По ним рассчитывались характеристические параметры M_{rs}/M_s и H_{cr}/H_c , которые позволяют оценить доменную структуру ферромагнитных зерен. Измеренные при комнатной температуре значения всех этих характеристик в зависимости от продолжительности и температуры отжига исходных образцов представлены на рис. 3, из которого четко прослеживаются определенные закономерности в характере их изменения на разных этапах термообработки образцов. С учетом выявленных нами в ходе проводимых экспериментов особенностей процесса минералогического преобразования зерен ТМ исходного вещества относительно временного поведения M_s , M_{rs} , H_c , H_{cr} , M_{rs}/M_s и H_{cr}/H_c в различных температурных интервалах можно высказать ряд соображений.

1. Прежде всего следует сказать, что закономерный рост M_s , фиксируемый с самого начала изотермических выдержек образцов (минимальное $t = 5$ мин) во всем исследованном диапазоне температур (400 – 530) °С, определенно связан с окислительным распадом катион-дефицитного ТМ, а именно с возникновением собственно шпинельной фазы, близкой к магнетиту. Отметим также, что обнаруженная в ходе 400 -градусного отжига несогласованность первоначальных изменений M_s и M_{rs} указывает на суперпарамагнитное (СП) состояние новообразованных выделений, вносящих вклад в создание индуктивной намагниченности, но не участвующих в намагниченности M_{rs} . Причем по мере отжига образца при данной температуре концентрация этих СП частиц увеличивается, о чем свидетельствуют наблюдаемые согласованные изменения параметров коэрцитивности: постепенные падения значений H_c и H_{cr} , возрастание величины H_{cr}/H_c , а также понижение значений отношения M_{rs}/M_s , характеризующего способность образца приобретать остаточную намагниченность. Не исключено также, что дополнительное снижение характеристик магнитной жесткости исходного образца происходит и за счет снятия (или уменьшения) при воздействии температуры 400 °С остаточных внутренних напряжений в зернах исходных ТМ, которые, как оказалось, уже затронуты процессом ОФ-окисления *in situ*, приводящим, как известно, к значительному градиенту концентрации катионных вакансий по объему ТМ-частиц и связанному с этим напряженному состоянию зерна. Судя по относительному изменению параметров насыщения, по-видимому, именно релаксация исходных внутренних напряжений вследствие явления «отжига» в основном определяет и первоначальное снижение коэрцитивности исходных образцов при их изотермических выдержках при более высоких температурах; причем, как показывает эксперимент, в этих случаях уровень уменьшения каждого из параметров H_c , H_{cr} и M_{rs}/M_s все же не превышает уровня, достигнутого в ходе изотермических выдержек исходного образца при 400 °С.

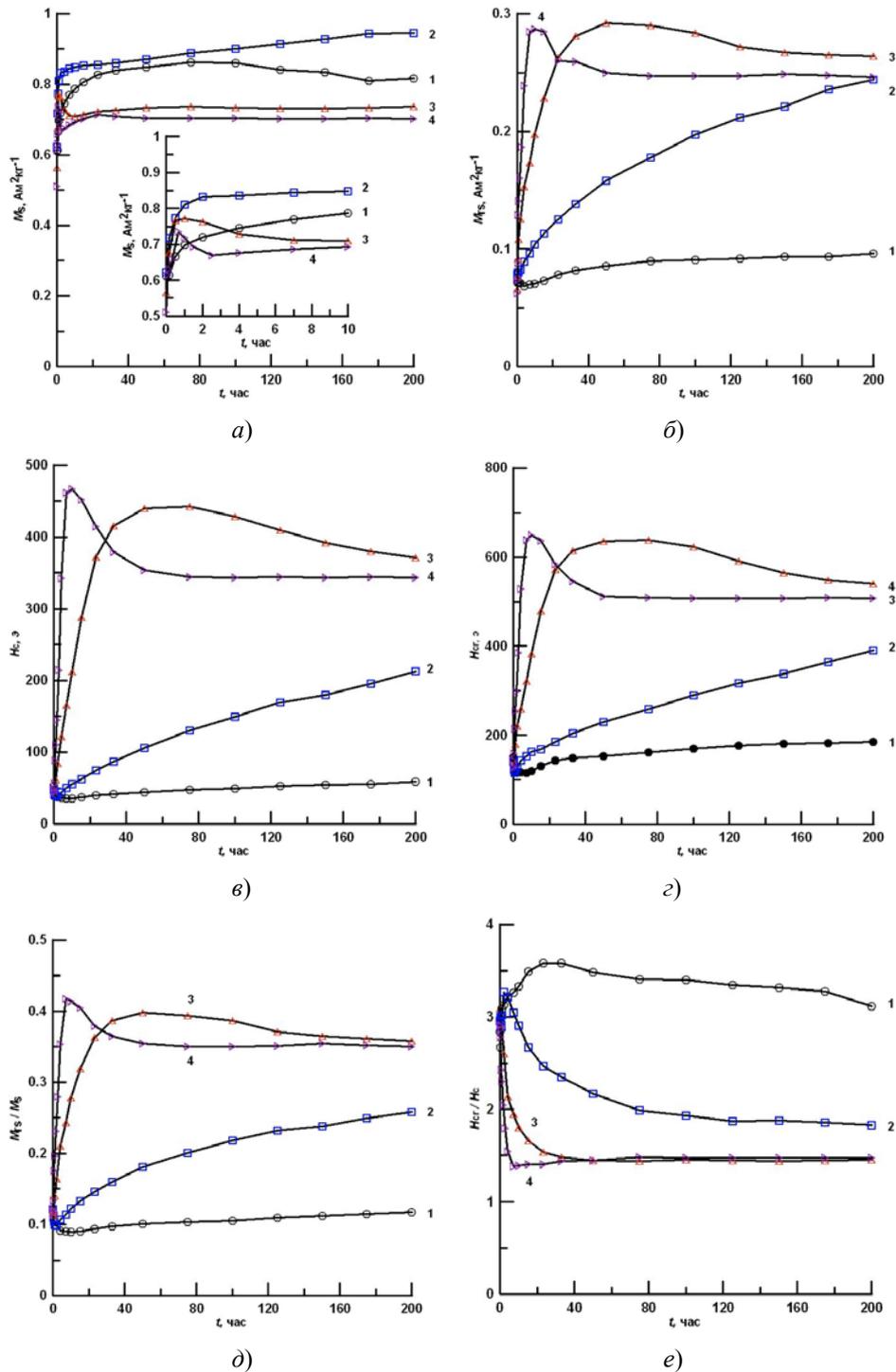


Рис. 3. Зависимость параметров M_s (а), M_r (б), H_c (в), H_{cr} (г), M_r/M_s (д) и H_{cr}/H_c (е) от продолжительности и температуры отжига исходных образцов: 1 – 400 °C, 2 – 450 °C, 3 – 500 °C, 4 – 530 °C. Все измерения гистерезисных характеристик выполнены при 20 °C

2. Согласованное изменение (рост) обеих намагниченностей, M_s и M_{rs} , наблюдаемое после 400-градусного отжига, начиная с $t > 7$ ч, происходит, по-видимому, в основном за счет перехода новообразованных суперпарамагнитных магнетитовых фаз в однодоменное состояние и только в небольшой степени за счет дальнейшего роста частиц в пределах их однодоменности. В пользу этого соображения свидетельствует смена падения параметров H_c , H_{cr} и M_{rs}/M_s на их рост, как раз приходящийся на 7-часовую выдержку образцов при данной температуре (400 °С).

3. Значительное и относительно быстрое возрастание значений H_c , H_{cr} и M_{rs}/M_s в ходе прогревов образцов при 500 °С и 530 °С связано, скорее всего, с усилением при повышенных температурах роста когерентных выделений как шпинельной (магнетитовой), так и ромбоэдрической (гемоильментовой) фаз за счет развития процесса рекристаллизации. Действительно, как уже отмечалось, именно после последовательных изотермических отжигов при этих температурах РФА фиксирует появление новых объемов гемоильментитовой фазы; решетчатые выделения последней, ограничивающие богатые магнетитом ячейки, становятся также видимыми с помощью электронной микроскопии. Очевидно, что укрупнение объемов когерентных фаз сопровождается увеличением несоответствия их кристаллических решеток в плоскости сопряжения, что приводит к генерации значительных упругих напряжений в зернах преобразованных ТМ и, следовательно, к увеличению параметров магнитной жесткости вещества, отмеченному в проведенных экспериментах. Естественно, превышение критического уровня упругих напряжений на данной стадии окисления приведет к срыву когерентности на границе раздела фаз путем образования дислокаций несоответствия и, как следствие, к частичной релаксации внутренних упругих напряжений, то есть к уменьшению коэрцитивности образцов, что также нашло свое отражение в нашем эксперименте.

4. Наблюдаемое падение величины M_s с продолжением отжига после достижения ею максимальных значений, очевидно, отражает последующее окисление образовавшейся межламельной магнетитовой фазы. Как известно [15], этот процесс приводит не к выделению гематита как самостоятельной фазы, а к его «растворению» в ламелях ильменита. В результате объем магнетитовых ячеек уменьшается, а объем гемоильментитовой фазы увеличивается с одновременным уменьшением ее титанистости и, следовательно, с закономерным повышением точки Кюри. В этой связи новый незначительный рост величины M_s , наблюдаемый после выдержек образцов при повышенных температурах, по-видимому, следует отнести именно за счет вклада в намагниченность появляющейся ферримагнитной гемоильментитовой фазы.

Таким образом, установленные закономерности изменения характеристик петель магнитного гистерезиса однозначно отражают особенности явно преобладающего в ходе эксперимента процесса изотермического распада природных катион-дефицитных ТМ в условиях высокого окислительного потенциала.

Итак, результаты настоящего исследования свидетельствуют о магнито-минералогической нестабильности исходных образцов к лабораторным нагревам в окислительной среде, а также указывают на достаточно быстрый «выход» точек Кюри новообразующих фаз за пределы температуры отжига даже при

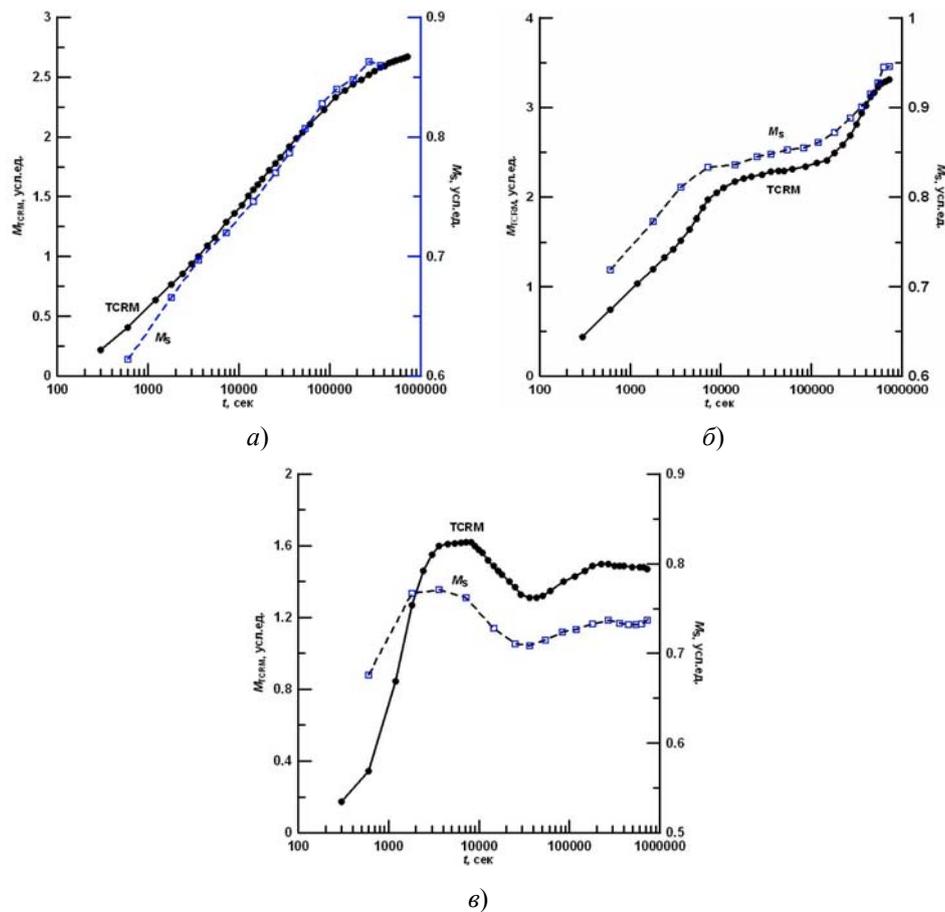


Рис. 4. Корреляционная связь между величиной $M_{\text{TCRM}}(t)$ (шкала слева) и $M_s(t)$ (шкала справа, произвольные единицы) в процессе изотермического отжига образца при разных температурах: *a* – 400 °С, *б* – 450 °С, *в* – 500 °С. За M_s здесь принималась намагниченность насыщения дубликата образца, измеренная при комнатной температуре в поле 0.9 Тл

относительно низких ее значениях. При этом, согласно критерию Дзя [16], новообразованная ферромагнитная фракция представлена преимущественно однодоменными частицами и, следовательно, по существующим представлениям может обуславливать образование TCRM, которая действительно и была воспроизведена нами в процессе параллельно проведенного эксперимента.

Обсуждение результатов лабораторного моделирования TCRM на этом же материале выходит за рамки настоящей публикации, в соответствии с чем представляется целесообразным ограничиться только приведением в качестве его основного результата полученные графические зависимости, характеризующие изменения величины термохимической остаточной намагниченности, образованной на исходных образцах в течение их 200-часовой изотермической выдержки в присутствии постоянного магнитного поля напряженностью 50 мкТл. Примеры такого поведения $M_{\text{TCRM}} = f(\lg t)$ при различных фиксированных температурах иллюстрируются на рис. 4. Здесь же для прямого сравнения приведены кривые временного изменения удельной намагниченности насыщения дублей этих образцов, измеренной в поле 0.9 Тл при T_0 и созданной в тех же T, t -режимах, что

и M_{TCRM} . Из этих данных отчетливо видна прямая корреляция между M_{TCRM} и M_s , что указывает на то, что изменение термохимической остаточной намагниченности полностью контролировалось изменением концентрации ферримагнитного минерала, представленного в нашем случае распавшимся в условиях эксперимента природным катион-дефицитным ТМ. Причем независимо от стадии окисления с увеличением времени выдержки при температуре создания ТCRM последняя образуется исключительно по направлению внешнего магнитного поля.

Заключение

Примененный комплекс исследований позволил достаточно уверенно провести выделение процессов однофазного и неоднородного окисления изученных титаномагнетитов в ходе лабораторного моделирования естественного процесса последовательных минералогических превращений минерала в условиях умеренных температур и высокого парциального давления кислорода. При этом установленные нами закономерности временного поведения магнитных характеристик изотермически преобразованных титаномагнетитов однозначно отражают изменения объемов и состава сосуществующих новообразованных фаз, а также характер их кристаллографического сопряжения.

Полученные результаты могут быть использованы при интерпретации изменений магнитных свойств субмикронных зерен природных ТМ в процессе их термических фазовых превращений в условиях высокого окислительного потенциала земной поверхности, а также могут опосредованно способствовать уточнению характера изменения термохимического намагничивания вмещающих пород.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-05-00365, 14-05-31402 мол_а).

Литература

1. *Draeger U., Prévot M., Poidras T., Riisager J.* Single-domain chemical, thermochemical and thermal remanences in a basaltic rock // *Geophys. J. Int.* – 2006. – V. 166, No 1. – P. 12–32.
2. *Щербakov В.П., Грибов С.К., Смирнова Р.В., Долотов А.В.* Свойства термохимической намагниченности, полученной при окислении титаномагнетита // *Материалы междунар. школы-семинара по проблемам палеомагнетизма и магнетизма горных пород.* – Казань, 2013. – С. 256–262.
3. *Hayama T.* Магнетизм горных пород. – М.: Мир. 1965. – 347 с.
4. *Johnson H.P., Hall J.M.* A detailed rock magnetic and opaque mineralogy study of the basalts from the Nazca plate // *Geophys. J. R. Astron. Soc.* – 1978. – V. 52, No 1. – P. 45–64.
5. *Peterstn N.* Observation of strunke cracks in ocean floor titanomagnetites // *Phys. Earth Planet. Inter.* – 1987. – V. 46, No 1–3. – P. 197–205.
6. *Akimoto T., Kinoshita H., Furuta T.* Electron probe microanalysis study on processes of low-temperature oxidation of titanomagnetite // *Earth Planet. Sci. Let.* – 1984. – V. 71, No 2. – P. 263–278.
7. *Readman P.W., O'Reilly W.* The synthesis and inversion of non-stoichiometric titanomagnetites // *Phys. Earth Planet. Inter.* – 1970. – V. 4, No 2. – P. 121–128.
8. *O'Reilly W., Readman P.W.* The preparation and unmixing of cation deficient titanomagnetites // *Z. Geophys.* – 1971. – V. 37, No 3. – P. 321–328.
9. *Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 1142 с.

10. *Полтавец Ю.А.* Обсуждение титаномагнетитового геотермометра Баддингтона-Линдсли на основе сравнительного анализа равновесий шпинелидов магнетитовой серии // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1975. – № 6. – С. 63–72.
11. *Nishitani T., Kono M.* Curie temperature and lattice constant of oxidized titanomagnetite // Geophys. J. R. Astron. Soc. – 1983. – V. 74, No 2. – P. 585–600.
12. *Tosser J.A.* Major transition metal oxide minerals: their electronic structures and the interpretation of mineralogical properties // Can. Mineral. – 1978. – V. 16, No 2. – P. 159–168.
13. *Hunt C.P., Moscowitz B.M., Banerjee S.K.* Magnetic properties of rocks and minerals // Rock physics and phase relation: A handbook of physical constants / Ed. by T.J. Ahrens. – Washington: AGU, 1995. – P. 189–204.
14. *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., 2004. – 151 с.
15. *Ганеев А.К., Цельмович В.А.* Состав гетерофазно-окисленных природных и синтетических титаномагнетитов // Изв. АН СССР. Физика Земли. – 1988. – № 10. – С. 42–49.
16. *Day R., Fuller M., Schmidt V.A.* Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence // Phys. Earth Planet. Inter. – 1977. – V. 13, No 4. – P. 260–267.

Поступила в редакцию
24.01.14

Грибов Сергей Константинович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией физико-химических и магнитных методов анализа вещества горных пород, Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, пос. Борок, Ярославская обл., Россия.

E-mail: gribov@borok.yar.ru

Долотов Андрей Вадимович – научный сотрудник, Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, пос. Борок, Ярославская обл., Россия.

E-mail: adolotov@borok.yar.ru

Цельмович Владимир Анатольевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Геофизическая обсерватория «Борок» ИФЗ РАН, пос. Борок, Ярославская обл., Россия.

E-mail: tselmv@mail.ru

* * *

PECULIARITIES OF MAGNETIC AND MINERALOGICAL TRANSFORMATION OF NATURAL TITANOMAGNETITES IN AIR UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

S.K. Gribov, A.V. Dolotov, V.A. Tselmovich

Abstract

Using optical and electron microscopy, electron probe X-ray microanalysis, X-ray powder diffraction, thermomagnetic analysis and measurements of magnetic saturation parameters, the transformation of natural titanomagnetites during laboratory oxidation in air at temperatures between 400 and 530 °C for times as long as 200 hours was investigated. A comparative analysis of the magnetic characteristics of the initial and thermally altered titanomagnetites with their material composition and microstructural features was carried out. The behavior of the saturation parameters and their relationship clearly reflect the changes in the volumes and composition of the coexisting phases and the nature of their crystallographic coupling. It is shown that there is a direct correlation between the value of saturation magnetization of titanomagnetite transformation products and the level of their thermochemical magnetization during phase transformations.

Keywords: titanomagnetites, oxidation, decomposition, thermochemical magnetization.

References

1. Draeger U., Prevot M., Poidras T., Riisager J. Single-domain chemical, thermochemical and thermal remanences in a basaltic rock. *Geophys. J. Int.*, 2006, vol. 166, pp. 12–32.
2. Shcherbakov V.P., Gribov S.K., Smirnova R.V., Dolotov A.V. The properties of thermochemical magnetization obtained during the oxidation of titanomagnetite. *Materialy mezhdunar. shkoly-seminara po problemam paleomagnetizma i magnetizma gornyykh porod* [Proc. Int. School-Seminar on Paleomagnetism and Rock Magnetism], Kazan, 2013, pp. 256–262. (In Russian)
3. Nagata T. Rock Magnetism. Moscow, Mir, 1965. 347 p. (In Russian)
4. Johnson H.P., Hall J.M. A detailed rock magnetic and opaque mineralogy study of the basalts from the Nazca plate. *Geophys. J. R. Astr. Soc.*, 1978, vol. 52, no. 1, pp. 45–64.
5. Peterstn N. Observation of strunke cracks in ocean floor titanomagnetites. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1987, vol. 46, no. 1–3, pp. 197–205.
6. Akimoto T., Kinoshita H., Furuta T. Electron probe microanalysis study on processes of low-temperature oxidation of titanomagnetite. *Earth Planet. Sci. Let.*, 1984, vol. 71, no. 2, pp. 263–278.
7. Readman P.W., O'Reilly W. The synthesis and inversion of non-stoichiometric titanomagnetites. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1970, vol. 4, no. 2, pp. 121–128.
8. O'Reilly W., Readman P.W. The preparation and unmixing of cation deficient titanomagnetites. *Z. Geophysik.*, 1971, vol. 37, no. 3, pp. 321–328.
9. Ramdohr P. The Ore Minerals and Their Intergrowths. Moscow, Izd. Inostr. Lit., 1962, 1142 p. (In Russian)
10. Poltavets Yu.A. Discussion of the Buddington-Lindsley titanomagnetite geothermometer based on a comparative analysis of equilibria of spinels of the magnetite series. *Int. Geol. Rev.*, 1976. vol. 18, no. 10, pp. 1173–1181.
11. Nishitani T., Kono M. Curie temperature and lattice constant of oxidized titanomagnetite. *Geophys. J. R. Astr. Soc.*, 1983, vol. 74, pp. 585–600.
12. Tossel J.A. Major transition metal oxide minerals: their electronic structures and the interpretation of mineralogical properties. *Can. Miner.*, 1978, vol. 16, no. 2, pp. 159–168.
13. Hunt C.P., Moscowitz B.M., Banerjee S.K. Magnetic properties of rocks and minerals. *Rock Physics and Phase Relation: A Handbook of Physical Constants* (ed. by T.J Ahrens). Washington, AGU, 1995, pp. 189–204.
14. Gribov S.K. The processes of single-phase oxidation and subsequent decomposition of titanomagnetites and their implications for rock magnetism and paleomagnetism. Cand. Sci. (Phys.-Math.) Dissertation. Moscow, 2004. 151 p. (In Russian)
15. Gapeev A.K., Tselmovich V.A. Composition of heterophase-oxidized natural and synthetic titanomagnetites. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Fiz. Zemli*, 1988, no. 10, pp. 42–49. (In Russian)
16. Day R., Fuller M., Schmidt V.A. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 1977, vol. 13, no. 4, pp. 260–267.

Received
January 24, 2014

Gribov Sergei Konstantinovich – PhD in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory for Physicochemical and Magnetic Methods of Element Analysis of Rocks, Borok Geophysical Observatory, Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Borok, Yaroslavl Region, Russia.
E-mail: gribov@borok.yar.ru

Dolotov Andrei Vadimovich – Research Fellow, Borok Geophysical Observatory, Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Borok, Yaroslavl Region, Russia.
E-mail: adolotov@borok.yar.ru

Tselmovich Vladimir Anatolievich – PhD in Physics and Mathematics, Senior Research Fellow, Borok Geophysical Observatory, Schmidt Institute of Physics of the Earth, Russian Academy of Sciences, Borok, Yaroslavl Region, Russia.
E-mail: tselm@mail.ru