

9. Yang J.- S., Chang C.- R. The influence of interfacial exchange on the coercivity of acicular coated particle // J. Appl. Phys., 1991, v. **69**, № 11, p. 7756.
10. Афремов Л.Л., Панов А.В. Теория намагниченности двухфазных суперпарамагнитных частиц. I. Магнитные состояния. // ФММ, т. 82, в. 5, 1996, с. 5-16, (с. 17-23).
11. Афремов Л.Л., Кириенко Ю.В., Гнитецкая Т.Н. Влияние механических напряжений на магнитные состояния суперпарамагнитных двухфазных частиц. // «Палеомагнетизм и магнетизм горных пород». Материалы семинара. С-Петербург, Петродворец, 2011, с. 10-15.
12. Afremov L.L., Kirienko Yu.V. Magnetic states of heterophase particle in the field of mechanical stresses // Advanced Materials Research, Vols. 557-559, 2012, pp 735-738.

О магнитных свойствах грейгита из осадков Северного Каспия: подведение итогов, некоторые вопросы и ответы

Большаков В.А.¹, Долотов А.В.²

¹ *Географический факультет МГУ, Москва*

² *ГО «Борок» ИФЗ РАН, Борок, Некоузский район, Ярославская область*

Магнитные свойства грейгита активно исследуются в последние два десятилетия (ссылки в работах Dekkers et al. и Roberts et al. [1, 2]). Мы также приняли участие в этих исследованиях, изучая магнитные свойства грейгита из донных осадков Северного Каспия [3–6]. В наших публикациях подробно описана методика исследований и полученные результаты, в частности, приводятся данные магнитных и рентгеновских исследований магнитных экстрактов, сепарированных из горизонтов, характеризующихся существенно повышенной величиной магнитной восприимчивости. Поэтому в данной статье, подводя главные итоги проведённой работы, кратко остановимся на основных результатах и их обосновании. Также, поскольку настоящий сборник отражает материалы конференции, на которой сделан наш доклад, более подробно остановимся на наиболее существенных, на наш взгляд, вопросах по докладу и ответах на них. Это связано с тем, что некоторые вопросы (замечания) повторяли уже сделанные ранее на семинаре по палеомагнетизму в Борке в 2011 г. Следовательно, они требуют более определённого и, возможно, более ясного ответа, зафиксированного к тому же в письменной форме.

По данным рентгенофазового анализа, выделенные нами магнитные экстракты, помимо доминирующего грейгита, содержат в своем составе еще и магнетит, гидроокислы железа, а также кварц, серу, кальцит. Грейгит проявляет определённую температурную устойчивость, сохраняясь в образцах после отжига на воздухе при температуре 250°C и даже 360°C в течение часа. Согласно магнитным данным, грейгит в наших образцах находится в состоянии, близком к однодоменному. Средняя величина его удельной намагниченности составляет примерно половину аналогичной намагниченности магнетита.

Учитывая, что существенно новый полученный нами результат касается оценки температуры Кюри (T_c) грейгита, приведём две показательные цитаты из обширной работы [2, pp. 26, 28]: «Наиболее обоснованное заключение со-

стоит в том, что температура Кюри грейгита остаётся неизвестной ...»; «Исходя из того, что температурное превращение является главной особенностью высокотемпературных свойств грейгита, тот факт, что особо стабильный образец имеет обратимый ход кривых до 350°C, показывает, что температура Кюри грейгита должна превышать 350°C». Также в процитированной нами статье упоминается результат, полученный в работе Van den Berghe et al. [7] путём экстраполяции данных мёссбауэровских измерений, согласно которому T_c грейгита должна быть около 527°C.

Сомнения в том, что T_c грейгита близка к температуре 330°C, как это считалось общепринятым, появились у нас после получения первых зависимостей $I_s(T)$, подобных показанным на Рис. 1. Шкала температуры в наших экспериментах проградуирована так, что максимумы вторых производных $I_s(T)$ для эталона, содержащего никель, магнетит и гематит, совпадали с температурами Кюри этих магнетиков [4]. Таким образом, максимумы вторых производных могут отражать либо температуры Кюри соответствующих минералов, либо некие особенности температурного изменения магнетиков в образцах. Обратим внимание на две таких температурных области, представленные максимумами вторых производных $I_s(T)$ в окрестностях температур 250°C и 430°C. Данные области документируют либо начало роста $I_s(T)$, либо замедление ее спада, связанное с химическими изменениями магнитного сепарата. Смещение характерных температур в более высокотемпературную область при увеличении скорости нагрева составляет для разных образцов 13–36 градусов в окрестности 250°C и 18–43 градуса в окрестности 430°C. На наш взгляд, данный факт в основном логично объясняется кинетическими особенностями соответствующих реакций. Они протекают не мгновенно, для их завершения требуется определенное время, при этом, естественно, процессы идут тем быстрее, чем выше температура.

В температурном интервале (220–310)°C у всех магнитных сепаратов в той или иной степени выражена особенность изменения $I_s(T)$, часто проявляющаяся в локальном увеличении $I_s(T)$. Логично связать это увеличение с появлением, в результате химических преобразований при повышенной температуре, новой магнитной фазы, намагничивающейся в магнитном поле 4 Кэрс. Мы считаем, что данный процесс не связан непосредственно с грейгитом, а обусловлен переходом имеющихся в сепаратах гидроокислов железа, гетита и лепидокрокита, в гематит и, не исключено, в магнетит [6]. Другой температурный интервал, (400–470)°C, приходится на стык двух процессов. Первый – процесс разрушения грейгита, который, естественно, выражен спадом $I_s(T)$ при повышении температуры. На него накладывается второй процесс – процесс образования нового магнитного минерала, сопровождающийся повышением I_s или замедлением скорости её спада. Оба процесса кинетические и температура перехода от одного к другому повышается при увеличении скорости нагрева, что хорошо видно на Рис. 1. Однако, эту температуру перехода, совпадающую с температурой максимума второй производной d^2I_s/dT^2 , нельзя отождествлять с температурой Кюри грейгита.

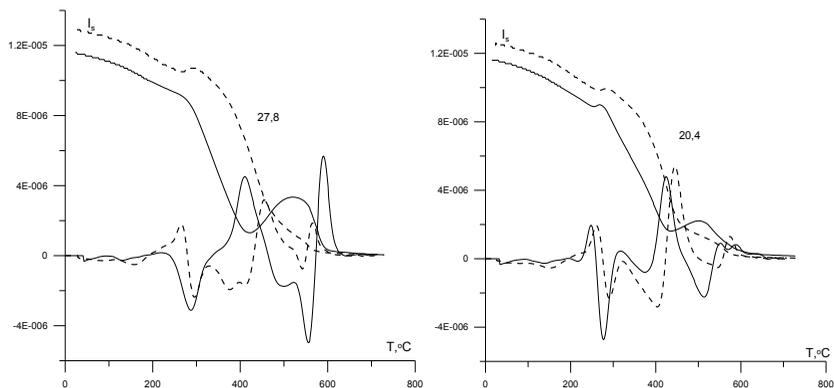


Рис. 1. Зависимость намагниченности насыщения (верхние кривые) и её второй производной (нижние кривые) от температуры при разных скоростях нагрева для образцов 27.8 и 20.4. Сплошная линия – скорость нагрева 1°C/сек, штриховая – 4°C/сек. Концентрации магнитного сепарата и, следовательно, начальные намагниченности разные для навесок образцов, подверженных разным скоростям нагрева.

Даже если бы не было новообразования, температуру, при которой $I_s(T)$ показала бы резкое уменьшение, нет оснований принимать за T_c . Ведь физический смысл температуры Кюри заключается в том, что при этой температуре тепловая энергия, направленная на хаотизацию магнитных моментов вещества и, следовательно, на размагничивание образца, становится равной энергии обменного взаимодействия, обуславливающей магнитное упорядочение атомов (ферро-)ферритмагнетика. Мы же имеем дело с распадом самого ферритмагнетика (грейгита). Положение T_c на температурной шкале не будет зависеть от скорости нагрева, тогда как выделенная нами по максимуму второй производной величина температуры перехода зависит от скорости нагрева. Очевидно, что при увеличении скорости нагрева влияние кинетических процессов разрушения грейгита и новообразования магнитного минерала на «чистую» зависимость намагниченности насыщения грейгита от температуры будет уменьшаться. (Например, на Рис. 1 при большей скорости нагрева процесс новообразования в области температур 420–520°C не отражён ростом $I_s(T)$, как это имеет место при меньшей скорости нагрева). Следовательно, определение T_c грейгита традиционным способом, по максимуму второй производной зависимости намагниченности насыщения от температуры в окрестности приближения $I_s(T)$ к ее минимальной величине, будет тем ближе к реальному значению T_c , чем больше (в определенных пределах, конечно) скорость нагрева образца.

Логично считать, что полученная на разных образцах *максимальная* величина температуры перехода отражает *минимальное* влияние кинетических химических процессов на «чистую» зависимость I_s от T в данном конкретном сепарате грейгита. Отсюда следует сделать вывод, что действительная (истинная) T_c грейгита в нашей коллекции будет *не ниже* этой максимальной величины, полученной при *повышенной* скорости нагрева. В нашем случае

повышенной скоростью нагрева является скорость $4^\circ/\text{сек}$. Более конкретно, исходя из полученных нами [6] данных, указанная максимальная температура равна 461°C . Поэтому, следуя сказанному выше, мы заключаем, что температура Кюри грейгита не должна быть ниже 460°C .

Сделанные сейчас заключения подтверждаются и анализом данных о зависимости $I_{\text{rs}}(T)$, показанной на Рис. 2. Прежде всего заметим, что на зависимости остаточной намагниченности насыщения от температуры не будет сказываться новообразование магнитных минералов в процессе нагрева, поскольку нагрев (и измерение) производится в немагнитном пространстве, при вращении образца. В этой ситуации, вообще говоря, любые процессы новообразования или температурного изменения магнитных минералов не будут приводить ни к прекращению спада намагниченности образца, ни тем более к дополнительному намагничиванию. Таким образом, температура блокирования T_{bl} , при которой происходит размагничивание остаточной намагниченности грейгита, будет определяться в данном случае либо близостью к его T_c (обычно полагают, что T_c превышает T_{bl} на $10\text{--}20$ градусов), либо процессами его распада. То, что температура перехода, определяемая нами по кривым $I_s(T)$, не является температурой Кюри, подтверждается и тем, что T_{bl} в некоторых случаях оказывается выше температуры перехода, что невозможно, т.к. остаточная намагниченность менее стабильна к температурному воздействию, чем индуктивная. Например, для образца 20.4 $T_{bl} \sim 440^\circ\text{C}$, а температура перехода равна 425°C при скорости нагрева $1^\circ/\text{сек}$ (см. Рис.1, 2), что мы связываем как раз с влиянием на форму зависимости $I_s(T)$ процесса новообразования магнитных минералов, происходящего при температуре выше 400°C . А поскольку максимальная T_{bl} , зафиксированная для наших образцов, 450°C , то и T_c грейгита должна быть как минимум на $10\text{--}20$ градусов выше этого значения.

Следовательно, мы частично подтверждаем приведенное выше мнение Van den Berghe *et al.* [7] о том, что T_c грейгита намного выше обычно принимаемой величины 330°C и вполне может быть близка приводимому этими авторами значению 527°C . Другое дело, что непосредственное ее определение по зависимости намагниченности насыщения от температуры невозможно из-за происходящего при более низкой, чем T_c , температуре распада грейгита во время нагрева.

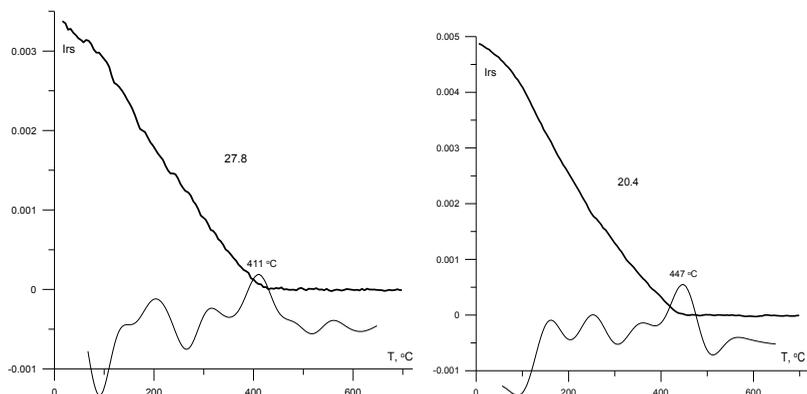


Рис. 2. Зависимости остаточной намагниченности насыщения от температуры (вверху) и их вторые производные (внизу) для магнитных сепаратов грейгита. Приведены величины температур блокирования образцов.

В заключение обратимся к некоторым вопросам, прозвучавшим иногда как несогласие с нашими выводами. Один из них заключался в том, что, поскольку в процессе нагрева состав образца меняется вследствие химических преобразований, мы не можем говорить именно о грейгите. Вообще это правильное замечание. Но в нашем конкретном случае оно безосновательно. Действительно, ниже $T=400^{\circ}\text{C}$ мы наблюдаем некую особенность в поведении $I_s(T)$, при температуре около 250°C , связанную, по нашему мнению, с преобразованием гидроокислов железа [6]. Однако эти изменения не влияют на содержание грейгита в образцах и потому не оказывают существенного влияния на общий ход температурной кривой и тем более на её высокотемпературную часть, используемую для оценки T_c грейгита. Интересно отметить, что тот, кто сделал это замечание (видимо, забыв о декларируемых им химических изменениях), предлагал для оценки T_c грейгита (второй вопрос-предложение) использовать экстраполяцию начальной (низкотемпературной) части зависимости $I_s(T)$. Однако, если это возможно для мономинеральной и не подверженной химическим изменениям ферромагнитной фракции, то вряд ли осуществимо для осадочной породы с полиминеральным составом. Совершенно очевидно, например, что наличие максимума $I_s(T)$ при невысокой, около 250°C , температуре (Рис. 1) делает невозможным такую оценку.

В ещё одном вопросе выражалось сомнение по поводу того, что при измерении зависимости остаточной намагниченности насыщения от температуры процессы новообразования магнитных минералов во время прогрева не будут влиять на форму кривой $I_{rs}(T)$. Однако в нашем случае новообразования действительно не влияют на форму $I_{rs}(T)$. Конечно, можно предположить какой-то экзотический случай магнитостатического или обменного взаимодействия, или, например, наличия ферримagnetика N-типа, когда при изменении (увеличении) температуры проявляются эффекты соответствующих взаимодействий.

вий. Тем не менее, повторим, в нашем конкретном случае, учитывая рентгенофазовые исследования изменений состава образцов после отжига вплоть до 450°C, эти эффекты не проявляются.

Заключительный заданный нам вопрос касался правильности использования максимума второй производной намагниченности насыщения от температуры для определения температуры Кюри. Правда, не была высказана альтернатива – а как определять T_c – по минимуму первой производной, или как-то ещё? На наш взгляд, однако, главное заключается в том, как конкретно проградуирована используемая шкала температур. Как уже указывалось выше, в наших экспериментах мы делали градуировку, используя эталонный образец, содержащий никель, магнетит и гематит, соотнося именно максимумы вторых производных с соответствующими температурами Кюри указанных магнетиков.

Данная работа проводится при поддержке РФФИ, проект № 11-05-00147а.

1. *Dekkers M.J., Passier H.F., Schoonen A.A.* Magnetic properties of hydrothermally synthesized greigite (Fe₃S₄) – II. High- and low-temperature characteristics // *Geophys. J. Int.* 2000. V. 141. P. 809-819.
2. *Roberts Andrew P., Liao Chang, Christopher J. Rowan, Chorong-Shern Horng, and Fabio Florindo* Magnetic properties of sedimentary greigite (Fe₃S₄): an update // *Reviews of Geophysics*, 49, RG1002 / 2011, 46 pp Paper number 2010RG000336.
3. *Большаков В.А., Виноградов Ю.К., Дара О.М. Янина Т.А.* Первые результаты изучения связи магнитных свойств донных осадков Северного Каспия с колебаниями уровня Каспийского моря в позднем неоплейстоцене. // *Доклады АН.* 2009. Т. 427, №5. С. 683-687.
4. *Большаков В.А., Виноградов Ю.К.* Некоторые результаты изучения магнитных свойств донных осадков позднего неоплейстоцена-голоцена Северного Каспия // *Физика Земли.* 2010. № 12 С. 50-65.
5. *Большаков В.А., Долотов А.В.* Температура Кюри природного грейгита (новая интерпретация терромагнитных данных) // *Доклады АН.* 2011. Т. 440. № 5. С. 682-685.
6. *Большаков В.А., Долотов А.В.* Магнитные свойства грейгита из отложений позднего неоплейстоцена Северного Каспия // *Физика Земли.* 2012. № 6. С. 56-73.
7. *Van den Berghe R.E., de Grave E., de Bakker P.M.A., Krs M., Hus J.J.* Mossbauer effect study of natural greigite // *Hyperfine Interact.* 1991. V. 68. P. 319-322.

Палеомагнетизм раннепротерозойских образований юга Сибирского кратона (хребет Аkitкан, река Миня): предварительные результаты

Водовозов В.Ю.^{1,2}, Петров В.М.¹, Зверев А.Р.¹

¹*Геологический факультет МГУ, Москва*

²*Геологический институт РАН, Москва*

В настоящей работе представлены предварительные результаты изучения палеомагнетизма раннепротерозойских образований хребта Аkitкан, обнажающихся в долине реки Миня в пределах Северо-Байкальского вулканоплутонического пояса. Этот пояс образовался в конце раннего протерозоя в результате постколлизийного растяжения (коллапса орогенного сооружения)