

УДК 549.263.2+550.2

ТЕРМОМАГНИТНАЯ ДИАГНОСТИКА ЖЕЛЕЗА И ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

*Д.К. Нурғалиев, П.Г. Ясонов, Э.В. Утемов, Д.М. Печерский,
Д.М. Гильманова, Н.Г. Нурғалиева*

Аннотация

Осадочные породы содержат очень малые количества космогенного вещества, среди которого встречается металлическое железо и его сплавы с никелем. Обнаружение космических частиц космического происхождения является сложной задачей, решение которой достигается обычно с использованием микронной микроскопии. В статье показана эффективность использования термомагнитного анализа для обнаружения и идентификации наночастиц космического происхождения в осадочных породах на примере мезо-кайнозойских отложений юга России, Грузии и Австрии. Приведены некоторые особенности проведения эксперимента и обработки данных.

Ключевые слова: осадочные породы, космогенное вещество, металлическое железо, термомагнитный анализ.

Введение

Ежегодно на поверхность Земли выпадают десятки тысяч тонн космической пыли [1]. Состав этого вещества достаточно разнообразный: там преобладают хондриты и другие силикаты, стекла с включениями металлов и сульфидов, гораздо реже – частицы металлического железа и никеля. Многие компоненты по химическому составу сходны с земным веществом, но имеют уникальный изотопный состав [2, 3], что позволяет идентифицировать их с космическим веществом. Наиболее легко распознать наличие в образцах космической пыли можно по наличию металлического железа, никеля и их сплавов, а также характерной сферической или чешуйчатой форме этих частиц [4].

Имеется множество примеров обнаружения таких частиц в самых различных объектах: озерных осадках [5], океанических осадках [6], ледяных ядрах Антарктиды [7] и многих других объектах [8]. Такая пыль широко известна по астрономическим наблюдениям, по наблюдениям с искусственных спутников и зондов в высоких слоях атмосферы [4]. Проведенные исследования космической пыли в различных осадках [9] свидетельствуют о наличии вариаций количества выпадающей на землю пыли во времени. Это может быть вызвано различными причинами: прохождением Земли, Солнечной системы и Галактики в зонах с различной концентрацией пыли и обломков, импактными событиями на Земле, а также в Солнечной системе. В сущности, вся история указанных событий за последние 3–4 млрд. лет зафиксирована в первично осадочных породах Земли, и ее реконструкция могла бы позволить понять многие интересные про-

цессы. Причиной того, что подобная информация не получена до сих пор, является трудоемкость выявления космической пыли и оценки ее количества. Действительно, исследование изотопного состава редких элементов или электронномикроскопические исследования даже сепаратов (например, магнитных) занимают слишком много времени и являются достаточно дорогим занятием. Способов определить металлическое железо, никель или их сплавы не так уж много, и среди них наиболее надежный и простой способ – термомагнитный. Чистое железо имеет температуру Кюри от 710 до 780 °С [10], чистый никель – около 360 °С, сплавы этих металлов имеют достаточно широкий спектр температур Кюри [10]. Таким образом, железо должно легко идентифицироваться по данным термомагнитного анализа, так как в этой области температур никакие другие природные соединения не претерпевают магнитных превращений. Один из самых распространенных природных магнетиков – гематит – имеет температуру перехода в парамагнитное состояние 675 °С [10]. Считается, что это самая высокая температура перехода для природных магнетиков. Действительно, для большинства палеомагнитных и геологических задач сверхмалые концентрации металлического железа, содержащиеся в породах, не играют никакой роли. Этим объясняется то, что большинство термомагнитных анализов для экономии времени и упрощения оборудования делают только до 700 °С. В итоге информация о наличии металлического железа в осадках оказывается потерянной. Кроме того, необходимо очень критично подходить к обнаружению металлического железа в горных породах. Особенно если образцы были подвергнуты механической обработке (распиловка, растирание) и при этом инструменты были железными или содержали железо, то можно уверенно говорить о загрязнении образцов. Это также было одним из аргументов ограничения термомагнитного анализа температурой 700 °С. Таким образом, использование данного анализа для выявления и оценки количества металлического железа в осадках является крайне перспективным и позволит получить принципиально новые результаты в области эволюции Солнечной системы, а также представляет собой новый инструмент для исследования процессов седиментации.

В последние годы нами были проведены исследования осадочных пород термомагнитным методом [11] до температуры 800 °С с целью обнаружения металлического железа и его сплавов с никелем [12–14]. Была продемонстрирована высокая эффективность термомагнитного анализа для выявления и идентификации металлического железа. В настоящей статье представлены основные методические результаты, позволяющие повысить надежность диагностики и количественных оценок содержания Fe, Ni и Fe–Ni сплавов в осадках и осадочных породах.

Методика лабораторных измерений

Термомагнитный анализ (ТМА) образцов был проведен на экспрессных весах Кюри [11], где измерялась зависимость индуктивной намагниченности от температуры при скорости нагрева 100 °С/мин. Такая большая скорость нагрева позволяет уменьшить влияние окисления, что иногда очень важно для получения более надежной информации о первичных минералах, содержащихся в горной породе. Кроме того, производительность прибора также имеет большое значе-

ние. Кривая первого нагрева получается всего за 8 минут! В то время как все известные приборы позволяют снять кривую нагрева не менее чем за 1 час. В то же время, достижение этих двух положительных эффектов сопровождается тем, что из-за малой теплопроводности обычных образцов горных пород в них возникает большой градиент температур, что приводит к размытию пиков и смещению температур магнитных эффектов, поэтому проба должна быть очень маленькой. В нашем приборе ее объем составляет не более 100 мм^3 , а масса – не более 0.2 г ! В этом случае градиент температур не превышает $10\text{--}15 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно, требуется очень высокая чувствительность прибора. Весы Кюри действительно обладают такой чувствительностью, в данном приборе она достигает $1 \cdot 10^{-3} \text{ А/м}$ по намагниченности (по магнитному моменту – $1 \cdot 10^{-10} \text{ А/м}^2$). С учетом уровня шумов, который возрастает с увеличением температуры, качественная термомагнитная кривая может быть получена по образцу объемом 100 мм^3 , который имеет магнитный момент $1 \cdot 10^{-2} \text{ А/м}$ при комнатной температуре. По сути, это образец, в котором есть одна пылинка железа размером $\sim 0.01 \text{ мм}$!

ТМА проводился в поле 0.2 Т , что обусловлено конструкцией конкретного прибора [11]. Этого поля вполне достаточно для насыщения магнитомягких минералов (магнетит, маггемит, титаномагнетиты и их производные, а также металлическое железо, никель и их сплавы). Для насыщения магнито жестких минералов (гематита и гидроокислов железа) необходимо поле по крайней мере в 10 раз больше, что представляет собой большую техническую проблему. Для решения наших задач поля 0.2 Т вполне достаточно. В некоторых случаях имеет смысл проводить исследования в меньшем поле для выявления сложных термомагнитных эффектов, позволяющих получить информацию о пространственном соотношении различных магнитных фаз [11]. Мы всегда проводили анализ дифференциальных кривых термомагнитного анализа (дифференциальный термомагнитный анализ – ДТМА), которые существенно более информативны.

Для всех образцов были получены кривые $M_i(T)$ первого и повторного нагрева до $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Оценена концентрация в образцах различных минералов, в том числе и металлического железа, для чего по кривой $M_i(T)$ определялся вклад в величину M_i данного магнитного минерала, и эта величина делилась на удельную намагниченность насыщения этого минерала. Принимались следующие величины M_s [10]: для магнетита и титаномагнетита – $90 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, для железа – $200 \text{ Ам}^2/\text{кг}$, для гематита – $0.25 \text{ Ам}^2/\text{кг}$.

Для упрощения процедуры оценки количества тех или иных минералов нами использовался метод разложения термомагнитных кривых на компоненты. В настоящей работе мы предлагаем способ разложения коэрцитивного спектра с использованием аппарата вэйвлет-разложения [15].

Примем в качестве рабочей гипотезы предположение о том, что величина

$$f(|\mathbf{B}|) = \frac{d|\mathbf{J}|}{d \ln|\mathbf{B}|}$$

может быть описана конечным набором функций логнормального вида:

$$f(x) = \sum_{k=1}^N a_k \exp\left[\frac{(\ln x - x_k)^2}{2h_k^2}\right].$$

Тогда в логарифмическом масштабе по аргументу $y = \ln x$ получим суперпозицию гауссовых кривых:

$$f(y) = \sum_{k=1}^N a_k \exp\left[-(y - y_k)^2 / 2h_k^2\right].$$

Для определения параметров (a_k, y_k, h_k) этих функций была использована методика, основанная на разложении сигнала на «естественные» вейвлет-компоненты. «Естественность» вейвлет-преобразования заключается в использовании таких базисных вейвлетов, в основе построения которых содержится информация о разлагаемой функции, в данном случае – гауссиана. Данная методика показала свою эффективность для гравиметрических данных [15].

При таком подходе гауссов контур рассматривается как внешнее «поле» потенциального «источника», для которого параметр a_k рассматривается как его «масса», а y_k и h_k – как пространственные координаты. Процедура отыскания параметров в этом случае сводится к реализации «семафорного» алгоритма; его суть в том, что для найденного «источника» вычитается его вейвлет-спектр из общего спектра, при этом циклически уточняются параметры уже найденных «источников».

В рамках данной методики сигнал раскладывался на вейвлет-компоненты с «естественным» базисом

$$\psi_{a,b}(x) = \frac{1}{a^{3/2}} g_2\left(\frac{x-b}{a}\right),$$

где $g_2(x)$ – вторая производная гауссианы. В этом случае вейвлет-спектр гауссовой функции будет иметь следующий вид:

$$g_0 * g_2(x, a, b_0, a_0) = \frac{aa_0}{a^2 + a_0^2} \sqrt{\frac{2\pi a}{a^2 + a_0^2}} \left(1 - \frac{(x - b_0)^2}{a^2 + a_0^2}\right) \exp\left[-\frac{(x - b_0)^2}{2(a^2 + a_0^2)}\right].$$

Из данного соотношения следует, что положительный экстремум вейвлет-спектра находится в точке с координатами $\{a_0, b_0\}$, то есть в пространстве естественных вейвлет-коэффициентов параметры a_k, y_k и h_k определяются по положению и значению максимума вейвлет-спектра.

Одним из преимуществ данной методики является возможность автоматизации процесса отыскания параметров гауссианов, что позволяет за приемлемое время выполнить расчеты для большого количества образцов.

Описанные методики были использованы для исследования 285 образцов из разрезов Ключи [14], Тетрицкаро [13], Тепловка [14] и Гамс [12]. В 72 образцах было надежно установлено присутствие металлического железа и оценено его содержание. Все нижеприведенные обобщения получены по всему массиву данных. Демонстрация данных осуществлена ниже на образцах, достаточно полно представляющих разности, содержащие металлическое железо.

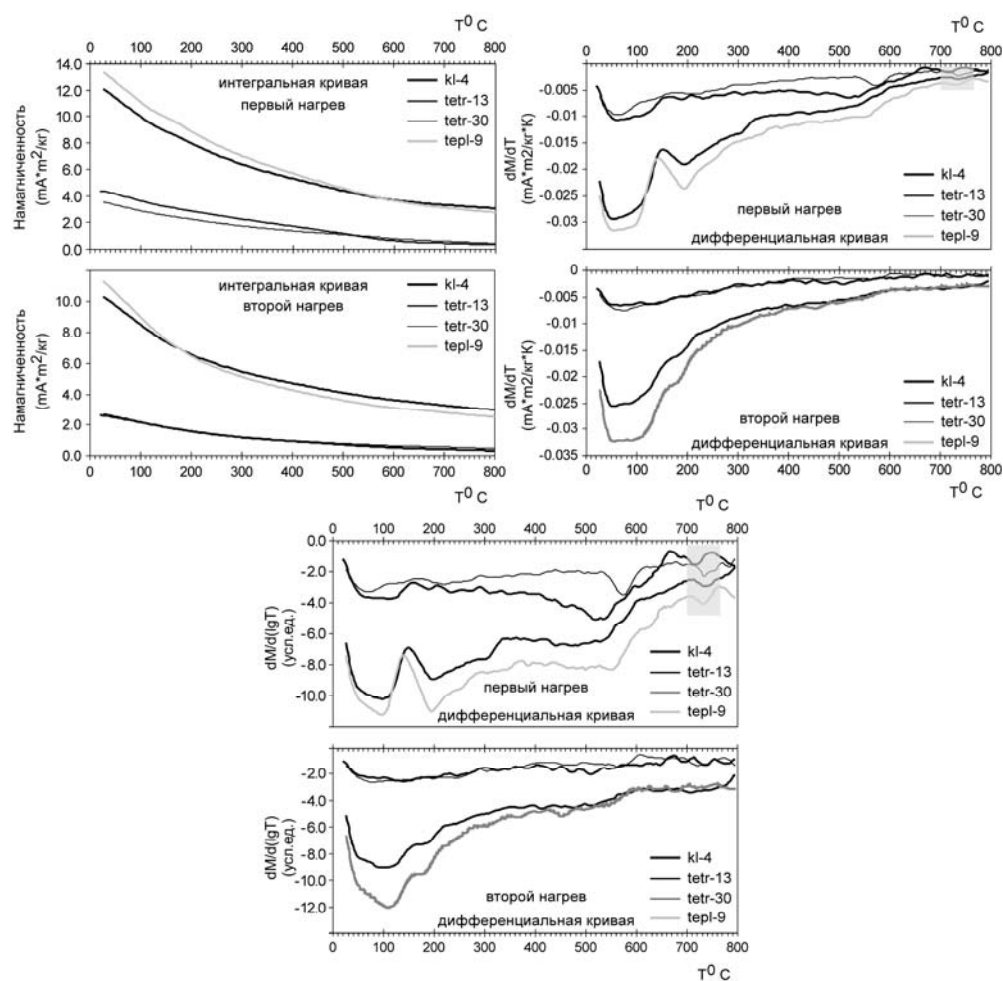


Рис. 1. Термомагнитные кривые по 4 типичным образцам осадков. Вверху слева показаны интегральные кривые первого и второго нагрева; вверху справа – обычные дифференциальные кривые первого и второго нагрева; внизу – дифференциальные по логарифму температуры кривые, на которых пики спада намагниченности металлического железа видны более отчетливо. На всех дифференциальных кривых первого нагрева область температур Кюри металлического железа выделена серым фоном

Обсуждение результатов и перспективы

На рис. 1 представлены термомагнитные кривые нескольких образцов осадочных пород: образец мергеля kl-4 из разреза Ключи [14], образцы слабоглинистых известняков tetr-13 и tetr-30 разреза Тетрицкаро [13], образец мергеля tepl-9 из разреза Тепловка [14].

Интегральные кривые всех образцов достаточно гладкие, вогнутые. Это свидетельствует о значительной доле парамагнитной и суперпарамагнитной намагниченности в общей намагниченности образцов, что вполне характерно для осадочных пород. Интерпретировать такую интегральную кривую практически невозможно, за исключением выявления некоторой самой общей информации. Например, по излому кривой в области до ~ 150 °C можно предположить

наличие во всех образцах гидроокислов железа и/или магнитных зерен другого состава с низкими блокирующими температурами. Кроме того, сравнение кривых первого и второго нагревов демонстрирует, что в процессе нагрева до 800 °С в образцах содержание зерен с низкими блокирующими температурами (суперпарамагнитные – очень мелкие зерна) не уменьшилось, а в большинстве случаев увеличилось. Сравнение показывает, что в образцах после нагрева исчезли магнетики с характерными температурами в области от 250 °С до 600 °С: маггемит и магнетит перешли в гематит, в гематит также превратились все гидроокислы. Но гематит не стал проявляться лучше на кривой второго нагрева, так как он обладает спонтанной намагниченностью (0.4–1.0 Ам²/кг), которая на порядок меньше, чем у магнетита и маггемита (~ 90 Ам²/кг).

Обычные дифференциальные кривые [11] $dM_s / dT(T)$ представляются существенно более информативными. На этих кривых отчетливо видны термомагнитные эффекты, вызванные удалением связанной воды, присутствием гидроокислов, маггемита, магнетита и даже железа. Кривые второго нагрева существенно более гладкие, все эффекты, вызванные наличием магнетита и маггемита, сильно ослаблены.

На дифференциальных кривых $dM_s / d \log T(T)$ все высокотемпературные эффекты значительно усилены, и отчетливо проявляются не только эффекты уменьшения намагниченности, но и эффекты относительного роста за счет эффекта Гопкинсона [10] (например, относительный рост намагниченности около 600 °С, характерный для гематита, поле насыщение которого существенно больше 0.2 Т). Пики, вызванные присутствием железа, отчетливо проявляются на указанных кривых. Максимумы пиков располагаются в температурном диапазоне ~ 720–755 °С. Температуры Кюри для каждого образца располагаются чуть выше в диапазоне от ~ 735 °С до 770 °С.

Последние дифференциальные кривые $dM_s / d \log T(T)$ мы разложили на сумму гауссиан по алгоритму описанному выше. Для каждого элементарного спектра при этом было получено 3 параметра: местоположение максимума (максимум спектра блокирующих температур компоненты), величина магнитного эффекта (намагниченность компоненты) и ширина спектра. По ширине спектра и местоположению его максимума можно оценить температуру Кюри в тех случаях, когда данный термомагнитный эффект является переходом минерала в парамагнитное состояние. Таким образом, работа по анализу термомагнитных кривых была существенно автоматизирована, но для повышения надежности каждый результат необходимо контролировать визуально.

Кроме этого, необходимо выполнять следующие простые правила, позволяющие повысить достоверность данных:

- 1) не допускать контакта образцов с железосодержащими поверхностями (инструмент, стол, посуда);

- 2) возможность засорения образцов техническим железом можно существенно уменьшить, если перед измельчением образцов их обработанные металлическим инструментом поверхности почистить на чистом точильном камне, который необходимо периодически промывать, просушивать и прочищать сильным магнитом, завернутым в пластик;

3) мыть тщательно руки перед работой с образцами, не допускать попадания в лабораторию металлической пыли и магнитов с открытой поверхностью;

4) перед началом работы с коллекцией тщательно почистить держатели прибора, ступки, пестики и все рабочие поверхности, которые могут контактировать с образцами и вашими руками;

5) измельчение образцов производить в агатовой ступке, новую ступку тщательно прочистить, использовать для измельчения только неметаллический пестик;

б) начинать измерения с самых слабых образцов;

7) при подозрении на загрязнение необходимо повторить измерения с другой навеской данного образца. Следующие признаки свидетельствуют о возможном загрязнении образцов техническим железом:

– пики железа на дифференциальных кривых в интервале температур $\sim 720\text{--}755\text{ }^\circ\text{C}$ очень большие и резкие;

– пик железа сохраняется в неизменном виде и на кривой второго нагревания (обычно очень мелкие частицы железа окисляются при первом нагревании и на кривой второго нагрева либо полностью отсутствуют, либо сильно уменьшаются по амплитуде);

– пик располагается в области слишком высоких температур (более $\sim 760\text{ }^\circ\text{C}$), что свидетельствует о наличии очень крупных зерен (вероятно, технического происхождения).

Результаты разложения кривых ДТМА первого нагрева по всем исследованным образцам представлены в виде двух гистограмм (рис. 2). Левая гистограмма показана с учетом всех компонент, включая шум, правая – включает только те компоненты, намагниченность которых существенно (более чем в 10 раз) больше уровня шума. В верхней половине гистограммы приведены все положительные пики, характеризующие эффекты роста или замедления спада намагниченности в процессе нагревания. В нижней половине гистограммы приведены отрицательные пики, характеризующие эффекты спада и/или эффекты увеличения скорости спада намагниченности в процессе нагревания. Рост намагниченности (или задержка его спада), а также немонотонный спад намагниченности связаны в данных образцах с различными процессами:

– удалением воды (свободной, связанной и кристаллизационной) при температурах $\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, которое приводит к эндоэффекту и задержке спада намагниченности;

– превращением магнитных минералов в немагнитные (слабомагнитные), и наоборот, немагнитных (слабомагнитных) в сильномагнитные, которое приводит к спаду или росту намагниченности, если температура не превышает температуру Кюри новообразующегося минерала;

– потерей намагниченности ферромагнитных зерен при нагреве (это могут быть превышение блокирующей температуры зерна или же температура Кюри – переход ферромагнетика в парамагнитное состояние);

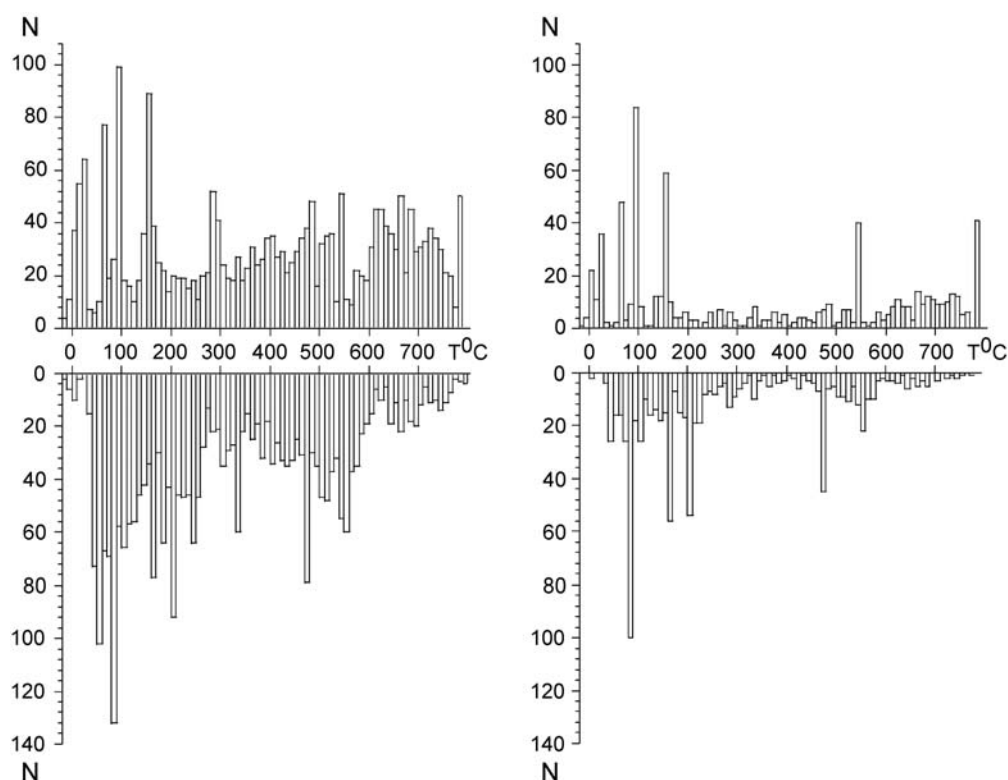


Рис. 2. Результаты разложения кривых ДТМА на гауссовы компоненты. Слева показаны все компоненты, обнаруженные по кривым первого нагрева всех 285 образцов; справа – только те компоненты, которые имеют амплитуду (намагниченность), более чем на порядок превышающую уровень шума. В верхней части каждого рисунка показаны все случаи роста (или относительного роста) намагниченности в процессе нагрева образцов; в нижней части – все случаи спада намагниченности (компоненты)

– изменением коэрцитивности зерен в процессе нагрева и их домагничиванием во внешнем поле (в случаях, когда использовано поле ниже насыщающего), так называемым эффектом Гопкинсона [10];

– магнитоэстатическими эффектами, характерными для минералогических ассоциаций.

Заключение

Терромагнитный анализ является наиболее простым, производительным и достаточно надежным методом выявления металлического железа и сплавов железа-никеля в слабромагнитных осадочных породах. Это открывает огромные перспективы для получения палеоастрономической информации и создания новых инструментов для исследования процессов формирования осадочных толщ.

Вэйвлет-разложение терромагнитных кривых на гауссовы компоненты позволяет автоматизировать обработку кривых дифференциального терромагнитного анализа.

Учитывая вышесказанное, при анализе распределения металлического железа в осадках необходимо отделять случаи первичного накопления железа из космоса от переотложения. Для этого следует, во-первых, изучать распределение железа в параллельных разрезах и, во-вторых, проверять корреляцию содержаний металлического железа и гидроокислов железа, магнетита, титаномагнетита, величины парамагнитной намагниченности.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)» (проект № 6286).

Summary

D.K. Nurgaliev, P.G. Yassonov, E.V. Utemov, D.M. Pecherskiy, D.M. Gilmanova, N.G. Nurgalieva. Thermomagnetic Diagnosis of Metallic Fe and Fe–Ni Alloys in Sedimentary Rocks.

Sedimentary rocks contain tiny amounts of cosmogenic substance with metallic Fe and Fe–Ni alloys. Revealing the cosmogenic particles is a very complicated problem usually solved by usage of microscopic micro-probe analysis. The paper displays the effectiveness of using thermomagnetic analysis to reveal and identify nanoparticles of cosmic genesis in sedimentary rocks within Mesozoic – Cenozoic objects of Southern Russia, Georgia, and Austria. Several specific features of experiment and data processing have been considered.

Key words: sedimentary rocks, cosmogenic substance, metallic Fe, thermomagnetic analysis.

Литература

1. *Yada H., Nakamura H., Takaoka N. et al.* The global accretion rate of extraterrestrial materials in the last glacial period estimated from the abundance of micrometeorites in Antarctic glacier ice // *Earth Planets Space*. – 2004. – V. 56. – P. 67–79.
2. *Messenger S., Stadermann F.J., Floss C. et al.* Isotopic signatures of presolar materials in interplanetary dust // *Space Sci. Rev.* – 2003. – V. 106. – P. 155–172.
3. *Engrand C., McKeegan K.D., Laurie A. et al.* Isotopic compositions of oxygen, iron, chromium, and nickel in cosmic spherules: Toward a better comprehension of atmospheric entry heating effects // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2005. – V. 69. – P. 5365–5385.
4. *Brownlee D.E.* Cosmic dust: Collection and research // *Ann.Rev. Earth Planet. Sci.* – 1985. – V. 13. – P. 147–173.
5. *Bi D., Morton R.D., Wang K.* Cosmic nickel-iron alloy spherules from Pleistocene sediments, Alberta, Canada // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1993. – V. 57. – P. 4129–4136.
6. *Peucker-Ehrenbrink B.* Accretion of extraterrestrial matter during the last 80 million years and its effect on the marine osmium isotope record // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60. – P. 3187–3196.
7. *Winckler G., Fisher H.* 30 000 years of cosmic dust in Antarctic ice // *Science*. – 2006. – V. 313. – P. 491.
8. *Schimitz B., Lindsrom M., Asaro F., Tassari M.* Geochemistry of meteorite-rich marine limestone strata and fossil meteorites from the lower Ordovician at Kinnekulle, Sweden // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1996. – V. 145. – P. 31–48.
9. *Raukas A.* Investigation of impact spherules – a new promising method for the correlation of Quaternary deposits // *Quaternary Intern.* – 2000. – V. 68–71. – P. 214–252.

10. *Нагата Т.* Магнетизм горных пород. – М.: Мир, 1965. – 348 с.
11. *Буров Б.В., Нургалиев Д.К., Ясонов П.Г.* Палеомагнитный анализ. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1986. – 167с.
12. The K/T boundary of Gams (Eastern Alps, Austria) and the nature of terminal Cretaceous mass extinction / Ed. A.F. Grachev. – Vienna: The Geological Survey of Austria, 2009. – 199 p.
13. *Печерский Д.М., Асанидзе Б.З., Нургалиев Д.К., Шаронова З.В.* Петромагнитная и палеомагнитная характеристика отложений на границе мезозоя и кайнозоя: разрез Тетрицкаро (Грузия) // Физика Земли. – 2009. – № 2. – С. 49–65.
14. *Печерский Д.М., Нургалиев Д.К., Шаронова З.В.* Магнитолитологическая и магнитоминералогическая характеристика отложений на границе мезозоя и кайнозоя: разрез Кошак (Мангышлак) // Физика Земли. – 2006. – № 10. – С. 99–112.
15. *Утёмов Э.В., Нургалиев Д.К.* «Естественные» вейвлет-преобразования гравиметрических данных: теория и приложения // Физика Земли. – 2005. – № 4. – С. 88–96.

Поступила в редакцию
19.08.09

Нургалиев Данис Карлович – доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой геофизики Казанского государственного университета.

E-mail: danis.nourgaliev@ksu.ru

Ясонов Павел Георгиевич – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НИЛ палеомагнетизма и магнетизма горных пород геологического факультета Казанского государственного университета.

Утемов Эдуард Валерьевич – кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геофизики Казанского государственного университета.

Печерский Диамар Михайлович – доктор геолого-минералогических наук, профессор, ведущий научный сотрудник отдела геомагнетизма Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва.

Гильманова Диляра Мтыгулловна – студент геологического факультета Казанского государственного университета.

Нургалиева Нурия Гавазовна – доктор геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии нефти и газа Казанского государственного университета.