

# Besondere magnetische Eigenschaften der Ozeanbasalte im Altersbereich 10 bis 40 Ma

*Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Geowissenschaften der  
Ludwig-Maximilians-Universität München*

*vorgelegt von*  
Jürgen Matzka

*Juli 2001*

1. Berichtstatter: Prof. Dr. N. Petersen
2. Berichtstatter: Prof. Dr. H. C. Soffel

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.2001

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungen	3
Tabellen	5
Abkürzungen	6
<b>1 Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2 Magnetismus der Ozeanbasalte</b>	<b>9</b>
2.1 Magnetminerale der Ozeanbasalte . . . . .	9
2.2 Titanomagnetite und Titanomaghemite . . . . .	11
2.3 Ferrimagnetismus . . . . .	16
2.4 Selbstumkehr der Magnetisierung bei Ferrimagnetika . . . . .	18
2.5 Bestimmung der magnetischen Hystereseparameter . . . . .	20
<b>3 Magnetomineralogische Untersuchungen</b>	<b>23</b>
3.1 Probenauswahl . . . . .	23
3.2 Erzmikroskopie . . . . .	24
3.3 Curie-Temperatur . . . . .	25
3.4 Gitterkonstante . . . . .	29
3.5 Bestimmung des Néel Kurventyps der Sättigungsmagnetisierung $M_S(T)$ . . . . .	29
3.6 Hystereseparameter bei Raumtemperatur . . . . .	38
3.7 Auswirkung unvollständiger magnetischer Sättigung auf $M_S$ , $H_C$ und $M_{RS}/M_S$ . . . . .	42
3.8 Mikroskopische Bestimmung des Titanomaghemitgehalts . . . . .	47
3.9 Elementbestimmung an Titanomaghemiten mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde . . . . .	50
3.10 Diskussion der Altersabhängigkeit der magnetischen Parameter . . . . .	57
3.11 Untersuchungen zur magnetischen Stabilität . . . . .	65
3.12 Berechnung von $M_S(T)$ -Kurven mit einem Molekularfeldansatz . . . . .	71
<b>4 Natürliche remanente Magnetisierung der Ozeanbasalte</b>	<b>81</b>
4.1 Aufbau des <i>Hotspin</i> -Magnetometers . . . . .	81
4.2 Interpretation von $NRM(T)$ -Kurven . . . . .	84
4.3 Temperaturabhängigkeit der $NRM$ von Ozeanbasalten . . . . .	85

4.4	Schrittweise und kontinuierliche thermische Entmagnetisierung einer Probe mit Néel P-Typ . . . . .	95
4.5	Schrittweise und kontinuierliche thermische Entmagnetisierung einer Probe mit magnetisch wechselwirkenden Phasen . . . . .	99
4.6	Diskussion der NRM-Untersuchungen . . . . .	103
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>104</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
	<b>Anhang</b>	<b>113</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>114</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>116</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Altersabhängigkeit der NRM-Intensität bei Ozeanbasalten . . . . .	7
2.1	Inversion der Titanomaghemite . . . . .	10
2.2	Oxidationspfade der Titanomaghemite . . . . .	12
2.3	Konturdiagramme für die Gitterkonstante und Curie-Temperatur nach <i>Readman und O'Reilly (1972)</i> . . . . .	13
2.4	Modifikation der Konturdiagramme . . . . .	14
2.5	Modifiziertes Konturdiagramm für die Gitterkonstante . . . . .	14
2.6	Modifiziertes Konturdiagramm für die Curie-Temperatur . . . . .	15
2.7	Mögliche Néel Typen der Ferrimagnetika . . . . .	17
2.8	Néel Typen bei Titanomaghemiten . . . . .	17
2.9	Selbstumkehr bei magnetischer Wechselwirkung zweier Phasen . . . . .	19
2.10	Hystereseparameter . . . . .	21
2.11	Hysteresekurve mit paramagnetischem Anteil . . . . .	22
3.1	Auffichtmikroskopie . . . . .	24
3.2	Altersabhängigkeit der Curie-Temperatur . . . . .	25
3.3	Thermomagnetische Kurven von Proben mit hohem Oxidationsgrad . . . . .	27
3.4	Curie-Temperaturen der Zwei- $T_C$ -Gruppe . . . . .	28
3.5	Curie-Temperaturen der Tmgh-Gruppe . . . . .	28
3.6	Altersabhängigkeit der thermomagnetischen Kurven . . . . .	30
3.7	Altersabhängigkeit der $M_S(T)$ -Kurven . . . . .	33
3.8	Magnetische Sättigung bei Probe 527D-34-1(99) . . . . .	34
3.9	SIRM-Kühlkurven, $M_S(T)$ und thermomagnetischen Kurven . . . . .	36
3.10	Hysteresekurven zweier Proben der Tmgh-Gruppe . . . . .	38
3.11	Hystereseparameter bei Raumtemperatur, Tmgh-Gruppe . . . . .	40
3.12	Hystereseparameter bei Raumtemperatur, alle Proben . . . . .	41
3.13	$M_{RS}/M_S$ bei Proben mit hoher magnetischer Stabilität . . . . .	44
3.14	Reversible Magnetisierungsprozesse bei hohen Feldstärken . . . . .	45
3.15	Sättigungsmagnetisierung der Titanomaghemit-Phase . . . . .	49
3.16	Korrektur der Mikrosonden-Analysen . . . . .	53
3.17	Ergebnisse der Mikrosonden-Analyse, dargestellt im ternären System . . . . .	55
3.18	Oxidationsgrad einzelner Titanomaghemitkörner unterschiedlicher Korngröße . . . . .	55
3.19	Zusammensetzung einzelner Titanomaghemitkörner unterschiedlicher Korngröße, Darstellung im ternären System . . . . .	56

3.20	Karte der globalen Verteilung 10 bis 40 Ma alter Ozeanbasalte und der Probenlokationen . . . . .	58
3.21	$H_C$ gegen $M_S$ der Tmgh-Proben . . . . .	61
3.22	Schrumpfrisse . . . . .	63
3.23	Druckexperimente . . . . .	68
3.24	Berechnete $M_S(T)$ -Kurven für Titanomagnetite . . . . .	75
3.25	Berechnete $M_S(T)$ -Kurve und Untergittermagnetisierungen für einen Titanomagnetit . . . . .	76
3.26	Berechnete $M_S(T)$ -Kurven: Oxidation auf B-Gitter . . . . .	77
3.27	Berechnete $M_S(T)$ -Kurven: Oxidation zu 88% auf dem B-Gitter . . . . .	78
3.28	Berechnete $M_S(T)$ -Kurven für $z' \geq 0.82$ . . . . .	79
4.1	Aufbau des "Hotspin"-Magnetometers . . . . .	82
4.2	NRM( $T$ )-Kurven verschiedener Ozeanbasalte . . . . .	89
4.3	Reversibilitätstest bei NRM( $T$ )-Kurven . . . . .	94
4.4	Vergleich NRM( $T$ )-Kurven und schrittweise thermische Entmagnetisierung . . . . .	96
4.5	Thermomagnetische Kurve der Probe 556-5-2(73) . . . . .	97
4.6	NRM( $T$ )-Kurve der Probe 157-49-2(131) . . . . .	99
4.7	NRM( $T$ )-Kurven bei magnetischer Wechselwirkung zwischen zwei Phasen . . . . .	101

# Tabellenverzeichnis

3.1	Gitterkonstanten der Titanomagemite ausgewählter Proben . . . . .	29
3.2	$T_C$ und $T_{\max}$ der Proben der Tmgh- und Zwei- $T_C$ -Gruppe . . . . .	31
3.3	$M_S$ und $M_{RS}$ aus VFTB- und MPMS-Messung . . . . .	42
3.4	$H_C$ aus VFTB- und MPMS-Messung . . . . .	43
3.5	Altersabhängigkeit der Hystereseparameter . . . . .	44
3.6	Mikroskopisch bestimmter Titanomagemit-Gehalt . . . . .	48
3.7	Elemente und Standards bei den Mikrosondenmessungen . . . . .	51
3.8	Vergleichsmessung der Mikrosonden-Standards . . . . .	52
3.9	Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen . . . . .	54
3.10	Vergleich $M_S$ und NRM-Intensität . . . . .	60
3.11	Ergebnisse der Druckexperimente und Berechnung von $\lambda_S$ und $\sigma_i$ . . . . .	69

# Abkürzungen

Liste der textübergreifend benutzten Abkürzungen.

$\Delta$ SIRM	Änderung der Sättigungsremanenz
$\lambda_S$	isotrope Magnetostruktionskonstante
$\mu$ -VSM	Vibrating Sample Magnetometer
$\sigma$	Spannung (mechanisch)
$\sigma_i$	innere Spannung (mechanisch)
$a_0$	Gitterkonstante
AGFM	Alternating Gradient Force Magnetometer
DSDP	Deep Sea Drilling Project
$H$	magnetische Feldstärke
$H_C$	Koerzitivkraft
$H_{max}$	maximales Magnetfeld
$K_1$	Kristallanisotropie-Konstante
MD-	Mehrbereichs- (multidomain)
$M_i(T)$	Temperaturabhängigkeit der induzierten Magnetisierung
$M$	Magnetisierung
MORB	Mid Ocean Ridge Basalt
MPMS	Magnetic Properties Measurement System
$M_{RS}$	Sättigungsremanenz
$M_{RS}/M_S$	Verhältnis Sättigungsremanenz zu Sättigungsmagnetisierung
$M_S$	Sättigungsmagnetisierung
$M_S(T)$	Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung
NRM	natürliche remanente Magnetisierung
NRM( $T$ )	Temperaturabhängigkeit der natürlichen remanenten Magnetisierung
ODP	Ocean Drilling Program
PSD-	Pseudo-Einbereichs- (pseudo-single-domain)
SD-	Einbereichs- (single-domain)
SIRM	Sättigungsremanenz (saturation isothermal remanent magnetization)
$T$	Temperatur
$T_C$	Curie-Temperatur
$T_{C1}, T_{C2}$	Curie-Temperaturen bei Proben mit zwei magnetischen Phasen
$T_K$	Kompensationstemperatur
$T_{max}$	Temperatur des Maximums bei thermomagnetischen Kurven
TM60	Titanomagnetit mit 60 mol-% Ulvöspinellgehalt
VFTB	Variable Field Translation Balance
$x, x'$	Zusammensetzungparameter
$z, z'$	Oxidationsparameter



# Kapitel 1

## Einleitung

Die ozeanischen Magnetfeldanomalien sind nicht nur Ausdruck der antiparallel magnetisierten Streifen ozeanischer Kruste (*Vine und Matthews, 1963*), sie zeigen auch eine für alle Ozeane ähnliche Variation der Amplitude mit dem Abstand zum mittelozeanischen Rücken (z. B. *Wittpenn et al., 1989; Geiss et al., 1989; Sayanagi und Tamaki, 1992*).

Mit zunehmendem Abstand vom mittelozeanischen Rücken nehmen die Amplituden zunächst ab, durchlaufen bei 20 Millionen Jahre alter ozeanischer Kruste ein Minimum und steigen danach wieder an.

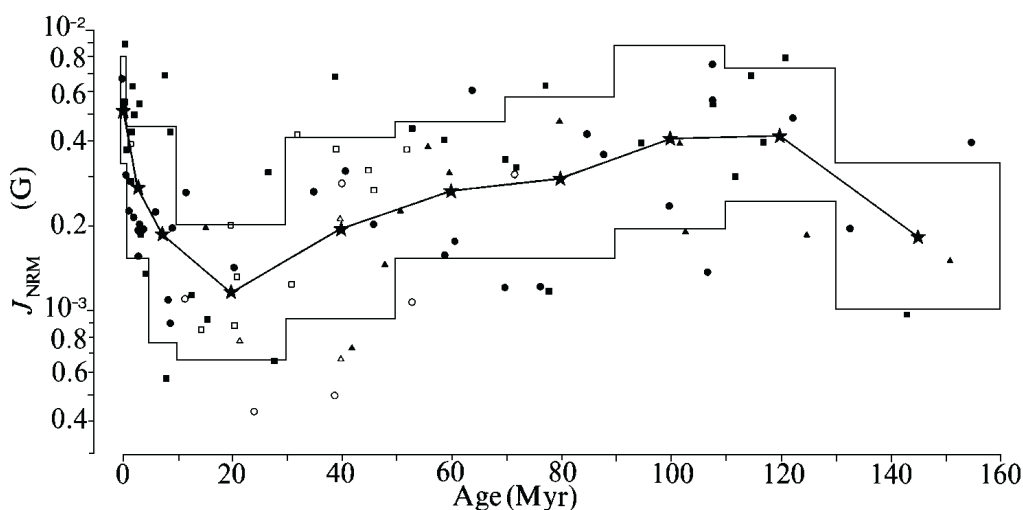


Abbildung 1.1: Altersabhängigkeit der NRM-Intensität bei Ozeanbasalten, abgeleitet aus Messungen der NRM an ca. 3500 Proben aus allen Ozeanen (nach *Bleil und Petersen, 1983*). Die NRM-Intensität ist in Gauß ( $1 \text{ G} = 79.6 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ ), das Alter in Millionen Jahren (Myr) angegeben.

*Bleil und Petersen (1983)* zeigten, daß das oben beschriebene Phänomen auf eine entsprechende Variation der Intensität der natürlichen remanenten Magnetisierung (NRM) der Ozeanbasalte zurückgeführt werden kann (Abb. 1.1).

Aufgrund gesteinsmagnetischer und mineralogischer Untersuchungen an Ozeanbasalten führten *Bleil und Petersen* (1983) die Altersabhängigkeit der NRM-Intensität auf chemische Änderungen der Remanenzträger – die sogenannte Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite zu Titanomaghemiten – zurück. Nach ihrem Modell ändert sich mit dem Alter der Oxidationsgrad und damit die Fe-Ionenverteilung der Titanomaghemite derart, daß sich die spontane Magnetisierung und damit die NRM-Intensität gemäß Abb. 1.1 ändert.

Die Ursache der Altersabhängigkeit der NRM-Intensität ist jedoch umstritten. Nach *Juárez et al.* (1998) spiegelt die NRM-Intensität der Ozeanbasalte die Paläointensität des Erdmagnetfeldes zur Zeit der Bildung der Ozeanbasalte wider. *Johnson und Pariso* (1993) führen die hohen NRM-Intensitäten der mehr als 40 Millionen Jahre alten Ozeanbasalte auf einen hohen Gehalt an remanenztragenden Magnetomineralen zurück. Nach *Raymond und LaBrecque* (1987) ist die Änderung der NRM-Intensität auf einen verzögerten Remanenzwerb unter dem Einfluß der jeweiligen Polarität des Erdmagnetfeldes zurückzuführen. *Xu et al.* (1997a) sehen die Ursache der anfänglichen Remanenzabnahme in der Umwandlung der Magnetominerale in unmagnetische Phasen.

Es ist Ziel dieser Arbeit, den von *Bleil und Petersen* (1983) vorgeschlagenen Einfluß der Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite auf die magnetischen Eigenschaften der Ozeanbasalte und die NRM-Intensität zu untersuchen. Es soll dabei festgestellt werden, ob die Tieftemperaturoxidation tatsächlich für die beobachtete Amplitudenvariation verantwortlich ist. Besonderes Augenmerk verdient dabei der Zustand der Magnetominerale im Altersbereich des Minimums der NRM-Intensität.

Dazu werden gesteinsmagnetische und mineralogische Untersuchungen an Ozeanbasalten durchgeführt. Um den Einfluß der Tieftemperaturoxidation auf die NRM der Ozeanbasalte studieren zu können, wurde ein Magnetometer entwickelt, mit dem die NRM zwischen Raumtemperatur und 600°C gemessen werden kann. Diese Messungen geben außerdem Aufschluß über eine mögliche Selbstumkehr der NRM. Deshalb soll auch dieser Aspekt bei den Ozeanbasalten untersucht werden.

# Kapitel 2

## Magnetismus der Ozeanbasalte

### 2.1 Magnetominerale der Ozeanbasalte

Ozeanbasalte - auch *MORB*, von *Mid Ocean Ridge Basalt*, genannt - zeichnen sich neben ihrem speziellen Chemismus durch ihre besondere Entstehungsgeschichte aus. Sie werden an den mittelozeanischen Rücken gefördert und anschließend schnell abgekühlt. Dieser Prozeß ist für das Verständnis der Magnetomineralogie der Ozeanbasalte außerordentlich wichtig. Er erklärt das Auftreten von Mineralphasen, die bei Normalbedingungen am Ozeanboden instabil sind und die deshalb in geologischen Zeiträumen chemischen Veränderungen unterworfen sind. Eine Beschreibung der Magnetomineralogie der Ozeanbasalte ist in *Petersen et al.* (1979) zu finden.

Das wichtigste Magnetomineral rezenter Ozeanbasalte ist Titanomagnetit mit geringen Mengen an Fremdionen wie z. B. Al, Mg und Mn. Unter Vernachlässigung dieser Fremdionen-Anteile kann seine Zusammensetzung in der Mischreihe Magnetit - Ulvöspinell dargestellt werden (siehe Abb. 2.2). Die beobachteten Ulvöspinellgehalte liegen im Mittel bei 60 mol-% und zeigen eine nur geringe Schwankungsbreite. Für diese, auch als TM60 bezeichnete Zusammensetzung ist neben dem notwendigen Angebot von Fe und Ti hauptsächlich der im Magma der Ozeanbasalte eingestellte Sauerstoffpartialdruck verantwortlich. Ein Mineral dieser Zusammensetzung ist – bei dem im Magma herrschenden Sauerstoffpartialdruck – nur bei hohen Temperaturen stabil, allein das schnelle Abkühlen verhindert den Zerfall in die Endglieder der Mischreihe. Die Titanomagnetitkristalle entstehen im MORB erst spät in der Kristallisationsabfolge, wodurch die typische Skelettform der Titanomagnetite zu erklären ist. Die Kristalle sind einige  $\mu\text{m}$  groß, und ihr Volumengehalt im Ozeanbasalt liegt zwischen 0.1 und 5 %.

Aufgrund ihrer chemischen Instabilität sind die Titanomagnetite unter den Bedingungen am Ozeanboden einer langsamen Oxidation unterworfen. Sie vollzieht sich bei der niedrigen Temperatur (etwa 4°C) am Ozeanboden unter Beibehaltung der Kristallstruktur kontinuierlich im Laufe von Jahrtausenden. Dieser Prozeß wird als Tieftemperaturoxidation oder Maghemitisierung, der teilweise oder vollständig oxidierte Titanomagnetit als Titanomaghemit bezeichnet.

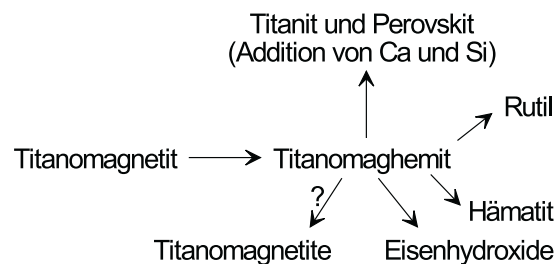


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite zu Titanomaghemiten (waagrechter Pfeil) und deren Inversion in stabilere Formen (modifiziert nach *Ade-Hall et al.* (1971), siehe Text).

Bei zunehmender Tieftemperaturoxidation wird das Kristallgitter instabil, und die Titanomaghemite können sich bei der am Ozeanboden herrschenden Temperatur zu stabileren Formen umwandeln. Diese Umwandlung wird als Inversion bezeichnet (z. B. *Readman und O'Reilly*, 1972). Nach *Ade-Hall et al.* (1971) entstehen bei der Inversion Titanit, Perovskit, Rutil, Hämatit und Eisenhydroxide. *Kent und Gee* (1994) vermuten, daß bei der Inversion der Titanomaghemite auch Ti-arme Titanomagnetite und Magnetit entstehen können (Abb. 2.1). *Zhou et al.* (1997) konnten aber nachweisen, daß diese bereits als primäre Phasen in Ozeanbasalt-Gläsern vorkommen. Die Inversion der Titanomaghemite in Ti-arme Titanomagnetite bei Temperaturen über ca. 300°C ist jedoch experimentell nachgewiesen (*Özdemir*, 1987).

Neben den Titanomagnetiten können im MORB auch Hämoilmenite als primäre Erzausscheidungen enthalten sein. Die meisten dieser Hämoilmenite sind bei Raumtemperatur paramagnetisch und damit ohne Einfluß auf die natürliche remanente Magnetisierung. Sie sind oft diskenförmig. Im Erzmikroskop können sie aufgrund ihrer deutlichen optischen Anisotropie mit Polarisationsfiltern von den Titanomaghemiten unterschieden werden.

In geringen Mengen sind auch magnetische Eisensulfide in den Ozeanbasalten enthalten. Sie spielen für die Gesteinsmagnetisierung aber kaum eine Rolle und werden deshalb im weiteren nicht behandelt.

## 2.2 Titanomagnetite und Titanomaghemite

Titanomagnetite und -maghemite sind ferrimagnetisch. Ihre Struktur ist vom inversen Spinellgitter des Magnetits  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ableitbar. Die Sauerstoff-Ionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung mit Tetraederlücken (A-Gitterplätze) und Oktaederlücken (B-Gitterplätze). Die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen befinden sich in den Oktaederlücken. Die exakte Verteilung von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  auf die Gitterplätze kann von den Entstehungsbedingungen abhängen und ist für die Gesamtmagnetisierung des Kristalls von Bedeutung. Aus Untersuchungen an synthetischen Proben, aber auch aus theoretischen Überlegungen, wurden verschiedene Kationenverteilungen für die Titanomagnetit-Mischreihe abgeleitet (*Lindsley, 1976*, und dort aufgeführte Referenzen). Diese unterschiedlichen Kationenverteilungen, die vermutlich auf die jeweilige Abkühlrate zurückzuführen sind (*Waychunas, 1991*), erschweren die Übertragung der Ergebnisse auf natürliche Minerale und lassen auch dort für die Kationenverteilung eine gewisse Schwankungsbreite erwarten. Bei Magnetit ist die Kationen-Verteilung bekannt. Auf 4 Sauerstoffionen kommt ein  $\text{Fe}^{3+}$  auf A-Gitterplätzen sowie ein  $\text{Fe}^{2+}$  und ein  $\text{Fe}^{3+}$  auf B-Gitterplätzen.

Der Chemismus der Titanomagnetite läßt sich mit dem Zusammensetzungsparameter  $x = \frac{\text{Fe}_2\text{TiO}_4}{\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{TiO}_4}$  [mol-%] beschreiben. Im folgenden ist neben der allgemeinen Formel für die Titanomagnetit-Mischreihe die Zusammensetzung für TM60 sowie die für Endglieder Magnetit und Ulvöspinell aufgeführt:

$\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$	Titanomagnetit	$0 \leq x \leq 1$
$\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$	TM60	$x = 0.6$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetit	$x = 0$
$\text{Fe}_2\text{TiO}_4$	Ulvöspinell	$x = 1$

Die Zusammensetzung der Titanomagnetite und Titanomaghemite läßt sich in übersichtlicher Weise im ternären System  $\text{FeO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  darstellen (Abb. 2.2).

Zur Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite werden zwei Modelle diskutiert, die zu jeweils unterschiedlichen Zusammensetzungen der resultierenden Titanomaghemite führen.

Nach dem Modell von *Readman und O'Reilly (1972)* bindet der Titanomagnetit bei der Tieftemperaturoxidation zusätzlich freien Sauerstoff. Die Kristalle wachsen durch neu hinzugefügte Gitterlagen aus Sauerstoffionen, in die dann Fe- und Ti-Ionen aus dem Inneren des Kristalls hineindiffundieren. Dabei bleibt die Kristallstruktur erhalten und der Ladungsausgleich erfolgt durch die Umwandlung von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ . Charakteristisch für diesen Prozeß ist, daß das Fe/Ti-Verhältnis im Kristall konstant bleibt, während sowohl das Fe/O- als auch das Ti/O-Verhältnis mit der Oxidation abnimmt. Am Beispiel des TM60 entspricht dies der Linie B in Abb. 2.2.

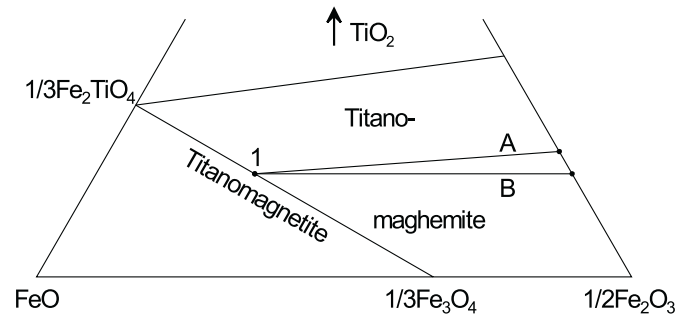


Abbildung 2.2: Ternäres System  $\text{FeO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  mit der Titanomagnetit–Mischreihe, deren Endgliedern Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Ulvöspinell  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , sowie dem Feld der Titanomaghemite. Am Beispiel des TM60 (1) sind die Oxidationspfade für das Eisenauswanderungsmodell (Linie A) und nach *Readman und O'Reilly* (1972) (Linie B) eingetragen (siehe Text).

Im sogenannten Eisenauswanderungsmodell wird die Tieftemperaturoxidation durch die Auswanderung von Fe-Ionen aus dem Titanomagnetitkristall erklärt (*Prévot et al.*, 1968; *Marshall und Cox*, 1972; *Petersen et al.*, 1979). Dabei wird für den Ladungsausgleich verbleibendes  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert, die Kristallstruktur bleibt erhalten. Ein vergleichbares Modell wurde ursprünglich von *Gallagher et al.* (1968) für die Oxidation von Magnetit zu Maghemit entwickelt. Im Unterschied zu dem Modell von *Readman und O'Reilly* (1972) nimmt bei dem Eisenauswanderungsmodell das Verhältnis Fe/Ti mit der Oxidation kontinuierlich ab, Ti/O bleibt konstant. In Abb. 2.2 entspricht dieser Oxidationsprozeß der Linie A.

Der Maghemitisierungsprozeß ist beendet, sobald alle  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen im Titanomaghemit oxidiert sind. Am Beispiel der Oxidation von TM60 führt dies je nach zugrundegelegtem Oxidationsprozeß zu unterschiedlichen Zusammensetzungen (Abb. 2.2).

*Readman und O'Reilly* (1972) untersuchten synthetische Titanomaghemite und entwickelten unter der Annahme des von ihnen vorgeschlagenen Oxidationsmechanismus Konturdiagramme der Gitterkonstanten und Curie-Temperatur (Abb. 2.3). Dazu oxidierten sie synthetische Titanomagnetite mit bekannter Zusammensetzung  $x$  und bestimmten die Zunahme des Probengewichtes mit der Oxidation. Die Gewichtszunahme interpretierten sie als Addition von Sauerstoff im Titanomagnetitkristall und wiesen ihren verschieden stark oxidierten Proben Zusammensetzungen mit gleichen Fe/Ti-Verhältnissen zu.

Untersuchungen an Titanomaghemit in Ozeanbasalten zeigen jedoch eine Abnahme des Fe/Ti-Verhältnisses mit der Oxidation und sprechen somit für das Eisenauswanderungsmodell (z.B. *Zhou et al.*, 1999). *Petersen et al.* (1979) untersuchten die chemische Zusammensetzung und Curie-Temperatur von Titanomaghemiten aus Ozeanbasalten. Sie fanden eine systematische Abweichung gegenüber dem Konturdiagramm für die Curie-Temperatur von *Readman und O'Reilly* (1972). Unter der Annahme, daß auch

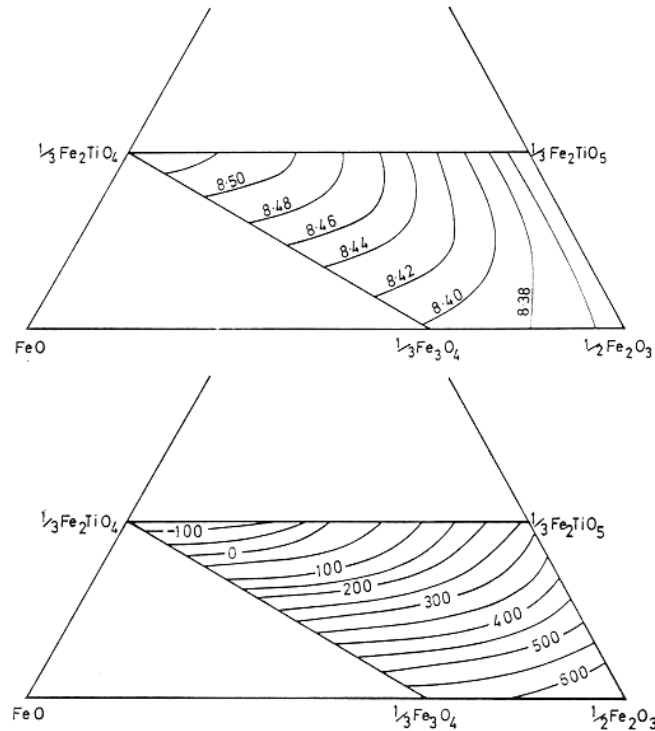


Abbildung 2.3: Konturdiagramme für die Gitterkonstante  $a_0$  (in Å, oben) und die Curie-Temperatur  $T_C$  (in °C, unten) im System der Titanomagnetite und Titanomaghemite nach *Readman und O'Reilly* (1972). Berücksichtigt man das Eisenauswanderungsmodell, so müssen diese Konturlinien verschoben werden.

die synthetischen Titanomaghemite durch Eisenauswanderung oxidieren, passen die Curie-Temperatur-Daten der natürlichen und der synthetischen Proben sehr gut zusammen. Die von *Readman und O'Reilly* (1972) beobachtete Zunahme der Probenmasse mit der Oxidation erklärt sich damit nicht durch die Addition von Sauerstoff bei der Titanomaghemit-Phase, sondern durch die Bildung von Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) als zweiter Phase außerhalb der Titanomaghemite (*Petersen et al.*, 1979).

Zur Anpassung an das Eisenauswanderungsmodell müssen die Konturdiagramme für  $T_C$  und  $a_0$  nach *Readman und O'Reilly* (1972) modifiziert werden. Dabei muß den Curie-Temperaturen bzw. Gitterkonstanten statt der Zusammensetzung auf dem Oxidationspfad nach *Readman und O'Reilly* (1972) eine Zusammensetzung auf dem Oxidationspfad für das Eisenauswanderungsmodell zugewiesen werden.

Die hier durchgeführte Modifikation soll am Beispiel von 4 Punkten im ternären System erklärt werden. Die Punkte 1, 2, 3 und 4 in Abb. 2.4 stellen Zusammensetzungen auf dem Oxidationspfad nach *Readman und O'Reilly* (1972) dar. Punkt 1 entspricht einem TM60. Da er nicht oxidiert ist, behält er seine Position im modifizierten Konturdiagramm. Die Punkte 2, 3 und 4 stellen oxidierte Zusammensetzungen dar und müssen auf den Oxidationspfad für das Eisenauswanderungsmodell verschoben werden. Dabei ist zu beachten, daß die Zusammensetzung auf dem Oxidationspfad für das Eisenauswande-

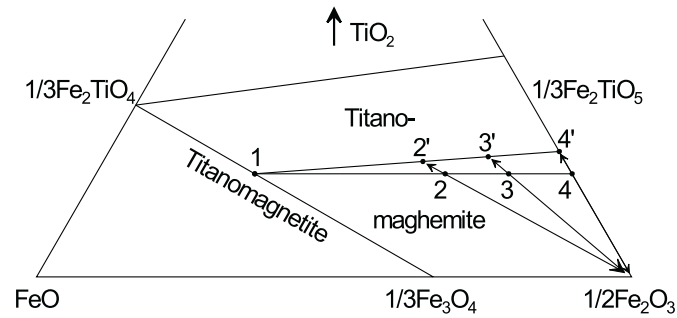


Abbildung 2.4: Ternäres System  $\text{FeO} - \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  mit der Titanomagnetit-Mischreihe und dem Feld der Titanomaghemite. Am Beispiel des TM60 (1) sind die Oxidationspfade für das Eisenauswanderungsmodell (1, 2', 3', 4',) und nach *Readman und O'Reilly* (1972) (1, 2, 3 und 4) eingetragen. Die nach oben gerichteten Pfeile zwischen 2 und 2', 3 und 3' bzw. 4 und 4' verbinden jeweils korrespondierende Zusammensetzungen auf den unterschiedlichen Oxidationspfaden, ihre Verlängerung nach unten weist auf  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (siehe Text).

rungsmodell zusammen mit einer gewissen Menge an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der Zusammensetzung auf dem Oxidationspfad nach *Readman und O'Reilly* (1972) entspricht. Im ternären System liegen damit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , die Zusammensetzung nach *Readman und O'Reilly* (1972) und die dazu korrespondierende Zusammensetzung nach dem Eisenauswanderungsmodell auf einer Geraden. Diese sind in Abb. 2.4 als Pfeile dargestellt.

Die so modifizierten Konturdiagramme sind in Abb. 2.5 und Abb. 2.6 dargestellt. Die Bestimmung der Zusammensetzung aus Curie-Temperatur und Gitterkonstante führt deshalb je nach Konturdiagramm zu unterschiedlichen Ergebnissen.

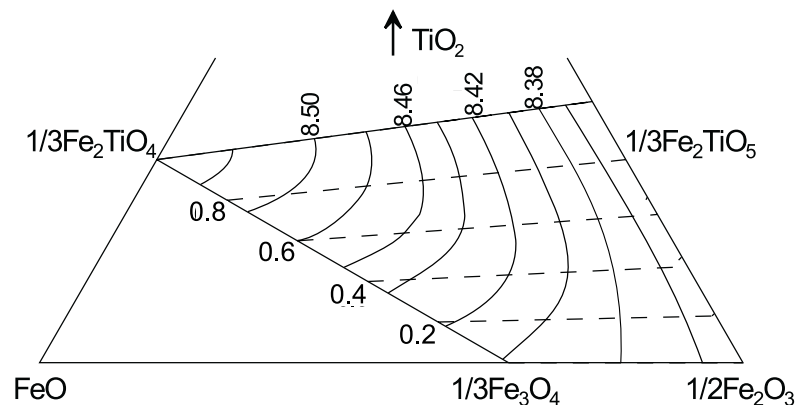


Abbildung 2.5: Für das Eisenauswanderungs-Modell modifiziertes Konturdiagramm der Gitterkonstante  $a_0$  (in Å) im System der Titanomagnetite und Titanomaghemite. Die gestrichelten Linien geben die Oxidationspfade für das Eisenauswanderungsmodell bei verschiedenen Ausgangszusammensetzungen  $x$  an.



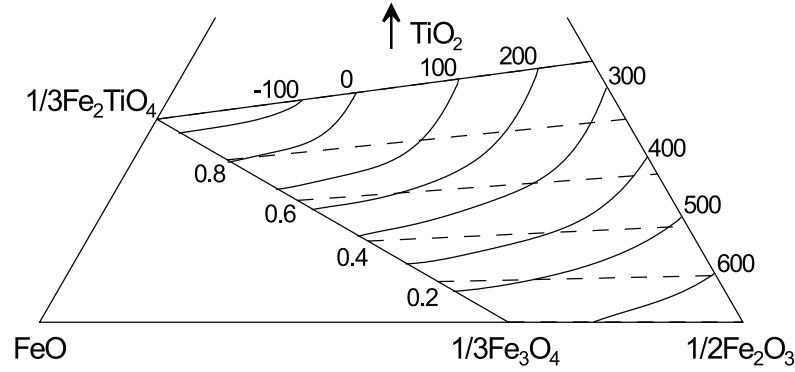
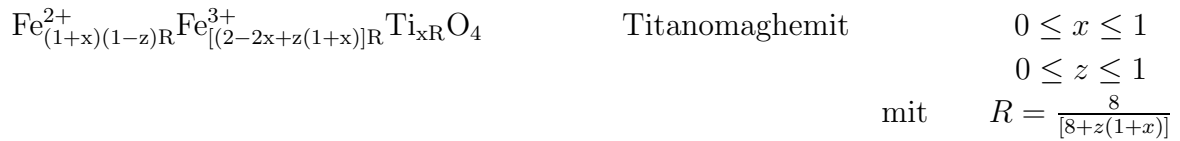


Abbildung 2.6: Für das Eisenauswanderungs-Modell modifiziertes Konturdiagramm der Curie-Temperatur  $T_C$  (in  $^{\circ}\text{C}$ ) im System der Titanomagnetite und Titanomaghemite. Die gestrichelten Linien geben die Oxidationspfade für das Eisenauswanderungsmodell bei verschiedenen Ausgangszusammensetzungen  $x$  an.

Zur Beschreibung der Titanomaghemite wird neben dem Zusammensetzungsparameter  $x$  des ursprünglichen Titanomagnetits zusätzlich der Oxidationsparameter  $z$  benötigt, der das Verhältnis von oxidiertem  $\text{Fe}^{2+}$  zu ursprünglich vorhandenem  $\text{Fe}^{2+}$  angibt. Die Titanomaghemite lassen sich damit wie folgt darstellen:



Im Gegensatz zum Eisenauswanderungsmodell (Ti/O konstant) ändert sich nach dem Modell von *Readman und O'Reilly* (1972) (Fe/Ti konstant)  $x$  nicht mit  $z$ . Da es vernünftig erscheint, für die Titanomaghemite in den Ozeanbasalten das Eisenauswanderungsmodell als zutreffend anzunehmen, wird deshalb im folgenden der modifizierte Zusammensetzungsparameter  $x'$  als Anzahl der Formeleinheiten Ti pro  $\text{O}_4$  eingeführt, der beim Eisenauswanderungsmodell während der Oxidation konstant bleibt (vgl. *O'Reilly*, 1983). Der Oxidationsparameter  $z'$  ist das Verhältnis von oxidiertem  $\text{Fe}^{2+}$  zu ursprünglich vorhandenem  $\text{Fe}^{2+}$ . Die Darstellung der Titanomaghemite vereinfacht sich damit zu:



Die für eine bestimmte Titanomaghemit-Zusammensetzung stehenden konventionellen Parameter  $x$  und  $z$  sowie die hier eingeführten Parameter  $x'$  und  $z'$  lassen sich wie folgt ineinander umrechnen:

$$x = \frac{9x'}{(9 - z' - x'z')} \quad (2.1)$$

$$z = \frac{8z'}{9 - z'} \quad (2.2)$$

$$x' = \frac{8x}{(8 + z + xz)} \quad (2.3)$$

$$z' = \frac{9z}{8 + z} \quad (2.4)$$

$$(2.5)$$

Im Rahmen dieser Arbeit werden im folgenden die Parameter  $x'$  und  $z'$  benutzt, um Titanomagnetit-Zusammensetzungen zu beschreiben. Zur Bestimmung der Zusammensetzung aus der Gitterkonstanten und der Curie-Temperatur werden entsprechend die modifizierten Konturdiagramme aus Abb. 2.5 und Abb. 2.6 verwendet. Wie leicht gezeigt werden kann, sind die aus den modifizierten Diagrammen bestimmten Zahlenwerte für  $x'$  und  $z'$  identisch mit den Zahlenwerten von  $x$  und  $z$ , wenn diese aus den Konturdiagrammen von *Readman und O'Reilly* (1972) bestimmt werden (Abb. 2.3). Sie beschreiben jedoch unterschiedliche Zusammensetzungen.

## 2.3 Ferrimagnetismus

Titanomagnetite und Titanomagnetite sind ferrimagnetisch. Die Fe-Ionen auf den A-Gitterplätzen (Tetraederlücken) und B-Gitterplätzen (Oktaederlücken) bilden jeweils ein magnetisches Untergitter. Die Untergitter sind antiparallel magnetisiert, und die Sättigungsmagnetisierung oder spontane Magnetisierung  $M_S(T)$  der Minerale ist gleich der Differenz der Untergittermagnetisierungen  $M_A(T)$  und  $M_B(T)$ . Bei den Titanomagnetiten ist  $M_B > M_A$ . Die Untergittermagnetisierung bei 0 K entspricht der Vektorsumme der magnetischen Momente der jeweils im Untergitter vorhandenen Fe-Ionen pro Volumeneinheit. Die Untergittermagnetisierungen nehmen mit der Temperatur kontinuierlich ab und verschwinden bei der Curie-Temperatur. Im Gegensatz zu Ferromagnetika, bei denen  $M_S$  von 0 K an kontinuierlich bis zur Curie-Temperatur abnimmt (*Kneller*, 1962, S. 32), können Ferrimagnetika komplizierte  $M_S(T)$ -Kurven aufweisen, da die Untergittermagnetisierungen im allgemeinen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten besitzen. Die Theorie des Ferrimagnetismus wurde von *Néel* (1948) entwickelt.

Die möglichen Kurventypen nach *Néel* (1948) sind in Abb. 2.7 dargestellt. Charakteristisch für den Q-Typ und Q'-Typ ist eine kontinuierliche Abnahme von  $M_S$  bis zur Curie-Temperatur, wie sie auch bei Ferromagnetika beobachtet wird. Bei 0 K ist die spontane Magnetisierung am größten. Beim Q-Typ sei  $M_B > M_A$  und beim Q'-Typ  $M_A > M_B$ . Dieser Unterschied ist in Abb. 2.7 durch unterschiedliche Vorzeichen der Magnetisierung ausgedrückt. Der P-Typ zeichnet sich durch ein Maximum in  $M_S$  oberhalb von 0 K aus. Der L-Typ besitzt bei  $0 K < T < T_C$  eine positive Magnetisierung,

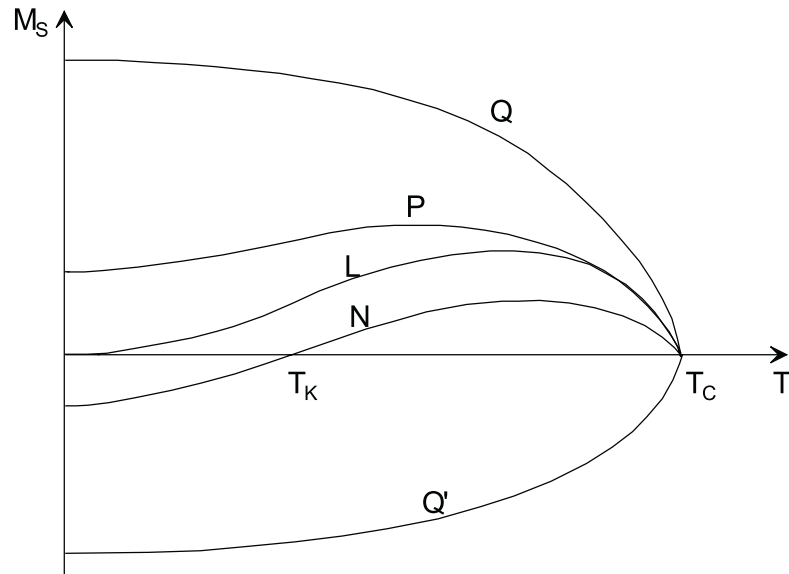


Abbildung 2.7: Mögliche Typen von  $M_S(T)$ -Kurven bei Ferrimagnetika nach Néel (1948). Der N-Typ weist eine Kompensationstemperatur  $T_K$  auf und zeigt eine Selbstumkehr.

bei  $T = 0$  K ist die Magnetisierung 0. Der N-Typ weist eine Kompensationstemperatur  $0 \text{ K} < T_K < T_C$  auf, bei der die Untergittermagnetisierungen gleich groß sind, und damit  $M_S = 0$  ist. Der Vorzeichenwechsel von  $M_S$  bei  $T_K$  soll anzeigen, daß das oberhalb von  $T_K$  stärker magnetisierte Untergitter unterhalb dieser Temperatur gegenüber dem anderen Untergitter das schwächer magnetisierte ist.

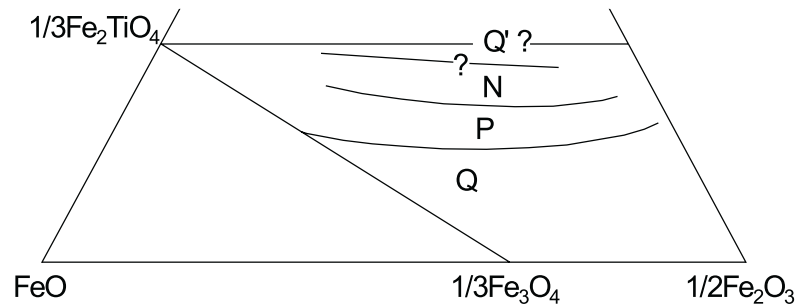


Abbildung 2.8:  $M_S(T)$ -Kurventyp nach Néel für Titanomagnetite mit unterschiedlicher Zusammensetzung (nach Schult, 1971).

Die Titanomagnetite zeigen je nach Zusammensetzung unterschiedliche  $M_S(T)$ -Kurventypen. In Abb. 2.8 sind die von Néel klassifizierten Typen für die Titanomagnetite dargestellt. Bei den Titanomagnetiten tritt für  $x' = x \geq 0.6$  der Néel P-Typ, sonst der Néel Q-Typ auf. Die Titanomagnetite können auch die anderen Kurventypen aufweisen (Schult, 1971). An der Grenze zwischen P- und N-Typ tritt der L-Typ auf.

## 2.4 Selbstumkehr der Magnetisierung bei Ferrimagnetika

*Néel* (1951) entwickelte drei Modelle zum Remanenzserwerb bei Gesteinen für den besonderen Fall, daß die Remanenz antiparallel zum äußeren Magnetfeld gebildet wird. Man spricht dann von einer “Selbstumkehr” der Magnetisierung. Nach *Lawson* (1989) wird einer Magnetisierung eine “partielle Selbstumkehr” zugeschrieben, wenn sie aus zum Feld parallel und antiparallel erworbenen Remanenzen zusammengesetzt ist, die Gesamtremanenz aber doch noch in Feldrichtung weist. Der antiparallele Remanenzanteil mit Selbstumkehr führt dann zu einer Verringerung, nicht jedoch zu einer Umkehr der Gesamtremanenz.

Eine Möglichkeit der Selbstumkehr ergibt sich bei zwei unterschiedlichen magnetischen Phasen A und B mit unterschiedlichen Blockungstemperaturen, die während des Erwerbs einer Thermoremanenz in einem schwachen äußeren Magnetfeld  $H$  in magnetostatischer Wechselwirkung stehen. Das von *Néel* (1951) entwickelte Modell berücksichtigt magnetostatische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Partikeln. Beide magnetischen Phasen seien ferromagnetisch oder ferrimagnetisch und mögen sich nach *Néel*'s Q-Typ verhalten. Nach dem Modell von *Néel* (1951) seien weiter  $T_b^A$  und  $T_b^B$  die Blockungstemperaturen der beiden magnetischen Phasen sowie  $T_b^A > T_b^B$ . Die Partikel beider Phasen seien elongierte Einbereichsteilchen mit der Form prolater Rotationsellipsoide. Damit ist der Entmagnetisierungsfaktor in Achsenrichtung  $N_P < \frac{1}{3}$ . Die Achsenrichtungen sollen statistisch verteilt sein. Im Modell wird deshalb angenommen, daß die Achsenrichtung von je einem Drittel der Partikel einer Phase längs einer von drei Achsen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem liegt. Entlang einer dieser Achsen soll das Magnetfeld  $H$  orientiert sein. Die Partikel der magnetischen Phase A sollen im Gestein in kugelförmigen Zonen mit einem Entmagnetisierungsfaktor  $N_Z = \frac{1}{3}$  angehäuft sein. In diesen sollen sich auch die Partikel der Phase B befinden (Abb. 2.9 a).

Beim Abkühlen des Gesteins im Feld  $H$  unter die Blockungstemperatur  $T_b^A$  erwirbt die Anhäufungszone eine mittlere Magnetisierung  $M^A$  in Feldrichtung, die von den Partikeln der Phase A getragen wird. Die Magnetisierung  $M^A$  setzt sich zusammen aus der Thermoremanenz der entlang der Feldrichtung elongierten Partikel sowie einer sehr viel schwächeren induzierten Magnetisierung der senkrecht dazu ausgerichteten Partikel. Beim weiteren Abkühlen variiert die Thermoremanenz analog zur Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung der Phase A. Bei  $T_b^B$  erwerben auch die Partikel der Phase B eine Magnetisierung  $M^B$ . Wiederum tragen nur entlang des Magnetfeldes elongierte Partikel eine Thermoremanenz. Nehmen wir nun ein solches Partikel aus der Anhäufungszone heraus und betrachten das Feld in der verbliebenen Aushöhlung. Es setzt sich aus dem äußeren Magnetfeld  $H$ , dem entmagnetisierenden Feld durch magnetische Pole auf der Oberfläche der Anhäufungszone  $-N_Z M$  und dem entmagnetisierenden Feld der magnetischen Pole auf der Oberfläche der Aushöhlung  $+N_P M$  zusammen. Es sei  $M = M^A(T_b^B) + M^B(T_b^B)$  die Magnetisierung der Anhäufungs-

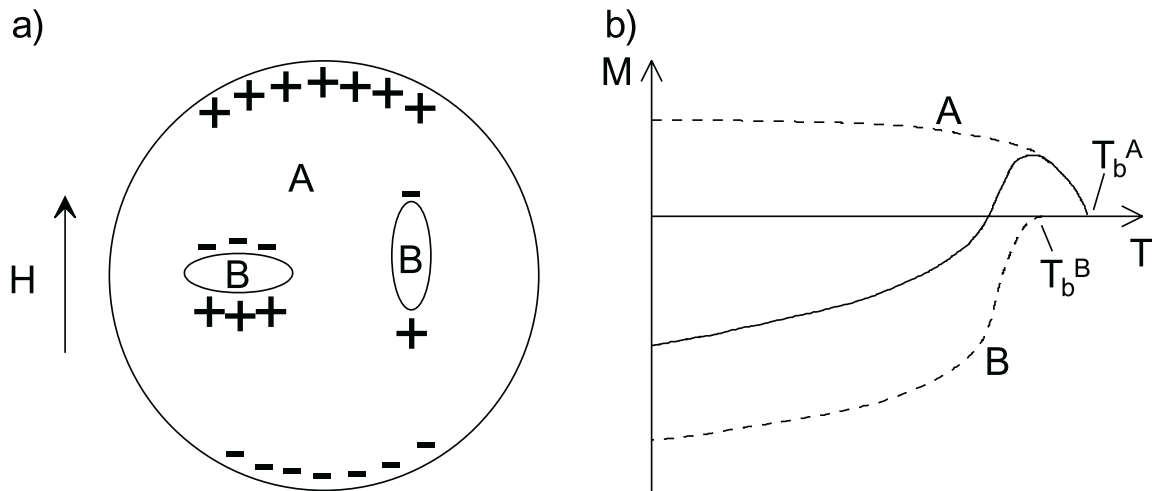


Abbildung 2.9: Selbstumkehr der Magnetisierung bei zwei wechselwirkenden Phasen. In a) ist die kugelförmige Anhäufungszone mit Magnetomineralen der Phase A und zwei Beispiele für Magnetominerale der Phase B dargestellt sowie die Verteilung der magnetischen Pole durch die Magnetisierung der Anhäufungszone. Nur das längs des äußeren Magnetfeldes  $H$  elongierte Partikel der Phase B erwirbt eine Thermoremanenz. In b) ist für den Fall der Selbstumkehr der Verlauf der Magnetisierung beim Remanenzenerwerb als durchgezogene Linie dargestellt. Die gestrichelten Linien geben den Magnetisierungsverlauf der einzelnen Phasen an.

zone bei der Temperatur  $T_b^B$ . Das resultierende Feld ist  $H - (N_Z M - N_P M)$ . Der Term in Klammern ist positiv und wirkt damit entgegengesetzt zum äußeren Feld  $H$ . Ist er größer als  $H$ , dann wird das Partikel der Phase B in einem zum angelegten äußeren Feld antiparallelen Magnetfeld geblockt. Die Phase B ist dann antiparallel zu A magnetisiert. Beim weiteren Abkühlen (jetzt können die induzierten Magnetisierungen vernachlässigt werden) variieren  $M^A(T)$  und  $M^B(T)$  gemäß  $M_S(T)$  der jeweiligen Phase. Bei Raumtemperatur  $T_0$  tritt Selbstumkehr auf, wenn der Betrag von  $M^B(T_0)$  größer ist als von  $M^A(T_0)$ . Der Magnetisierungsverlauf beim Remanenzenerwerb ist in Abb. 2.9 b dargestellt. Eine partielle Selbstumkehr der Thermoremanenz entsteht, wenn der Betrag von  $M^A(T_0)$  größer ist als der von  $M^B(T_0)$ .

Ein weiteres Modell nach Néel (1951) beruht auf der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung  $M_S(T)$  ferrimagnetischer Substanzen, wenn diese den Néel N-Typ aufweisen (vgl. Abschnitt 2.3). Dazu muß die Kompensationstemperatur zwischen der Blockungstemperatur  $T_b$  und der Raumtemperatur liegen. Kühlt die Probe im schwachen äußeren Feld  $H$  unter ihre Blockungstemperatur ab, so erwirbt sie bei  $T_b$  eine Thermoremanenz. Geht man von Einbereichsteilchen aus, so variiert die Remanenz beim weiteren Abkühlen analog zu  $M_S(T)$ . Unterhalb von  $T_b$  ist das Feld  $H$  zu schwach, um die Remanenz zu beeinflussen. Bei der Kompensationstemperatur wird die Remanenz Null und wechselt ihr Vorzeichen.

Néel (1951) diskutiert noch ein weiteres Modell, das für die Ozeanbasalte besonders interessant ist. Ein ferrimagnetisches Mineral mit  $M_S(T)$  entsprechend dem Q- oder P-

Typ erwirbt eine Thermoremanenz parallel zur Richtung des äußeren Feldes. Das stärker magnetisierte Untergitter ist also im Mittel in Richtung des äußeren Feldes magnetisiert. Im Laufe der Zeit findet eine chemische Änderung statt, welche magnetische Ionen aus diesem Untergitter entfernt oder durch geringer magnetische oder unmagnetische Ionen ersetzt und somit dessen Magnetisierung verringert. Sobald bei Raumtemperatur die Magnetisierung des ursprünglich stärkeren Untergitters kleiner ist als die des ursprünglich schwächeren Untergitters, erfährt die Remanenz eine Selbstumkehr.

Bei den Titanomagnetiten wird die Magnetisierung des stärker magnetisierten Untergitters von Fe-Ionen in Oktaederlücken (B-Gitter) getragen. Nimmt dort durch chemische Änderungen, z. B. durch Tieftemperaturoxidation, die Dichte der Fe-Ionen stärker ab als in den Tetraederlücken (A-Gitter), dann kann eine Selbstumkehr eintreten. Dieser Prozess würde im ternären Diagramm der Abb. 2.8 eine Verschiebung der Zusammensetzung über die Grenze zwischen Néel P- und N-Typ bedeuten. Um bei Raumtemperatur eine Selbstumkehr zu beobachten, muß die beim Néel N-Typ auftretende Kompensationstemperatur  $T_K$  oberhalb der Raumtemperatur liegen. Dieses Verhalten ist in der Natur selten, wurde aber von *Schult* (1975) an Alkali-Basalten beobachtet. Bei Ozeanbasalten wird dieses Phänomen jedoch nicht beobachtet (*Bleil und Petersen*, 1983).

## 2.5 Bestimmung der magnetischen Hystereseparameter

In Kapitel 3 spielen Hysteresemessungen eine wichtige Rolle. Die Bestimmung der Hystereseparameter soll hier kurz erläutert werden. Zur Durchführung und Auswertung magnetischer Messungen sei auf die entsprechende Literatur (z. B. *Soffel*, 1991; *Dunlop und Özdemir*, 1997) verwiesen.

In Abb. 2.10 ist die magnetische Hysteresekurve eines ferrimagnetischen Stoffes mit den Hystereseparametern Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ , Sättigungsremanenz  $M_{RS}$  und Koerzitivkraft  $H_C$  schematisch dargestellt. Bei hohen Feldstärken ist die Magnetisierung konstant und das Ferrimagnetikum magnetisch gesättigt. Wird die Sättigung nicht erreicht, kann dies zu dazu führen, daß die gemessenen Werte für  $M_{RS}$  und  $H_C$  zu klein werden.

Zur Bestimmung der Hystereseparameter der Titanomagnetite und Titanomaghemite ist es notwendig, diese Minerale vollständig magnetisch zu sättigen und den para- und diamagnetischen Magnetisierungsanteil von der am Gesamtgestein gemessenen Hysteresekurve abzuziehen. Sowohl der paramagnetische Anteil der Magnetisierung  $M_{para} = \chi_{para} H$  ( $\chi_{para} > 0$  ist die paramagnetische Suszeptibilität) als auch der diamagnetische Anteil  $M_{dia} = \chi_{dia} H$  ( $\chi_{dia} < 0$  ist die diamagnetische Suszeptibilität) ist linear zum angelegten Magnetfeld  $H$ . Bei hohen Feldstärken, bei denen der ferrimagnetische

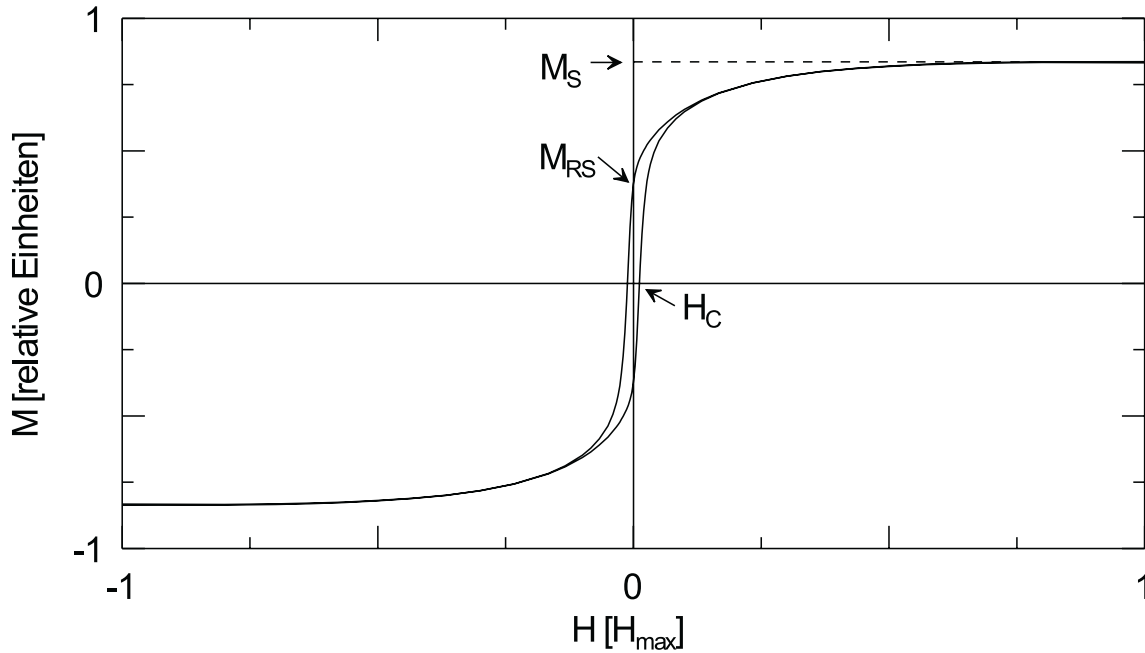


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer magnetischen Hysteresekurve und der Hystereseparameter Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ , Sättigungsremanenz  $M_{RS}$  und Koerzitivkraft  $H_C$ .  $H_{max}$  bezeichnet das maximale Magnetfeld bei der Hysteresemessung.

Magnetisierungsanteil gesättigt ist (im folgenden als Sättigungsbereich bezeichnet), ist die Hysterekurve linear zum Magnetfeld und die Steigung entspricht  $\chi_{para} + \chi_{dia}$ . Vor der Bestimmung der Hystereseparameter wird der para- und diamagnetische Magnetisierungsanteil  $M_{para} + M_{dia} = (\chi_{para} + \chi_{dia}) H$  von der Hysterekurve abgezogen. Dieser Vorgang wird im folgenden kurz als paramagnetische Korrektur bezeichnet, da der paramagnetische Anteil bei den untersuchten Proben den diamagnetischen Anteil bei weitem überwiegt.

In Abb. 2.11 ist eine Hysteresekurve mit paramagnetischem Magnetisierungsanteil dargestellt. Durch den paramagnetischen Anteil wird  $M_{RS}$  nicht beeinflusst, die Koerzitivkraft  $H_C$  jedoch zu kleineren Werten verschoben. Zur Bestimmung von  $H_C$  und  $M_S$  muß die oben beschriebene paramagnetische Korrektur angewandt werden. Entsprechend dieser Korrektur kann  $M_S$  auch graphisch aus dem Schnittpunkt der Geraden  $H = 0$  und der Geraden durch den Sättigungsbereich (in Abb. 2.11 als (1) bezeichnet) bestimmt werden. Wird ein ferrimagnetisches Mineral bei der Hysteresemessung nicht magnetisch gesättigt, dann kann die paramagnetische Korrektur nicht exakt durchgeführt werden. Dieser Fall tritt zum Beispiel dann ein, wenn das maximal anlegbare Magnetfeld bei der Messung nicht ausreicht, das Mineral vollständig zu sättigen. Wird der paramagnetische Anteil in einem Bereich abgeschätzt, in dem die ferrimagnetische Phase noch nicht gesättigt ist (in Abb. 2.11 als (2) bezeichnet), so führt die paramagnetische Korrektur bei  $M_S$  zu Werten, die zu klein sind.  $H_C$  wird dann zu groß abgeschätzt.

Die diamagnetische Suszeptibilität ist unabhängig von der Temperatur. Die parama-

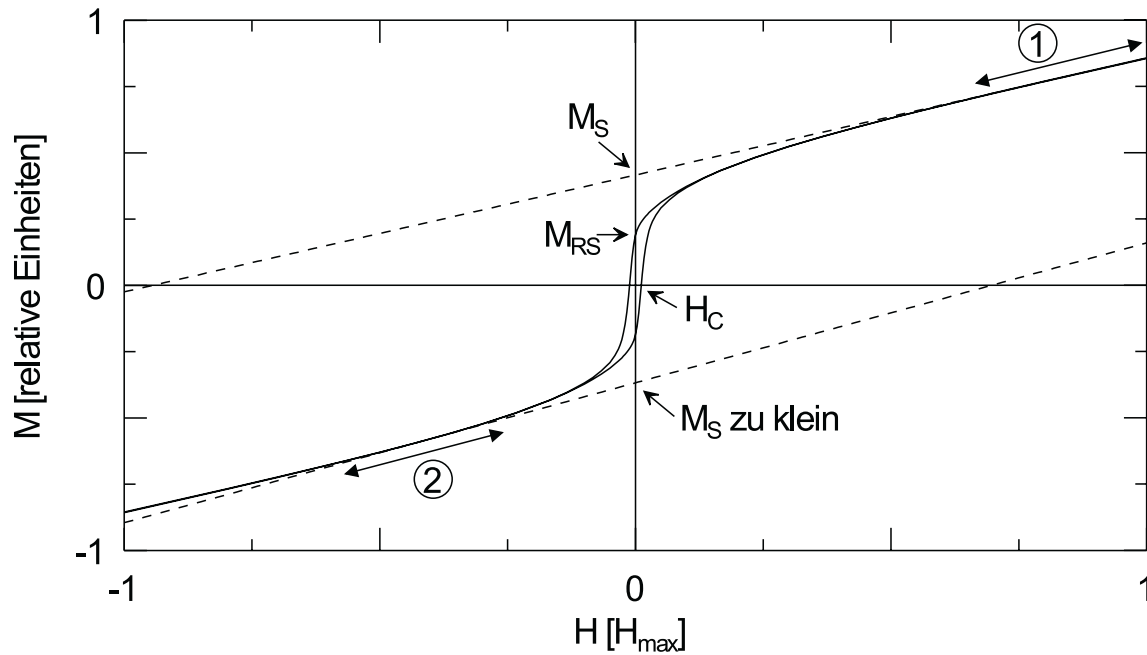


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung einer magnetischen Hysteresekurve mit einem zusätzlichen paramagnetischen Anteil. Die gestrichelten Linien zeigen eine graphische Methode zur Bestimmung von  $M_S$  (siehe Text).

gnetische Suszeptibilität ist gemäß dem Curieschen Gesetz proportional zu  $1/T$ , wobei  $T$  hier die absolute Temperatur in Kelvin (K) ist (*Soffel, 1991*). Bei Messungen in hohen Magnetfeldern und bei tiefen Temperaturen muß zudem beachtet werden, daß der oben erwähnte lineare Zusammenhang zwischen dem paramagnetischen Magnetisierungsanteil und dem Magnetfeld nicht mehr gilt. Tatsächlich folgt der paramagnetische Magnetisierungsanteil der Brillouin-Funktion (*Dunlop und Özdemir, 1997*). Bei Raumtemperatur und den im Labor üblicherweise erreichten Magnetfeldern von einigen Tesla (T) entspricht der Verlauf der Brillouin-Funktion einer Geraden. Bei tiefen Temperaturen bzw. sehr viel stärkeren Magnetfeldern nimmt der paramagnetische Anteil nicht mehr linear mit dem Magnetfeld zu, sondern nähert sich einem Maximalwert an. Mit der oben beschriebenen linearen paramagnetischen Korrektur wird der paramagnetische Anteil dann zu klein abgeschätzt und entsprechend sind die so bestimmten Werte für  $M_S$  zu groß.



# Kapitel 3

## Magnetomineralogische Untersuchungen

In diesem Kapitel werden magnetische und mineralogische Untersuchungen an Ozeanbasalten vorgestellt. Die magnetischen Eigenschaften der Proben werden auf den Oxidationszustand ihrer Titanomagnetite/Titanomaghemite zurückgeführt, der wiederum hauptsächlich vom Alter der Proben abhängt. Weitere Beiträge zu diesem Kapitel sind die Bestimmung magnetischer Kenngrößen natürlicher Titanomaghemite mit hohem Oxidationsgrad und Modellrechnungen zur Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung bei Titanomagnetiten und Titanomaghemiten.

### 3.1 Probenauswahl

Die in dieser Arbeit untersuchten Ozeanbasalte sind 0.6 Ma bis 135 Ma alt und stammen von DSDP (*Deep Sea Drilling Project*) und ODP (*Ocean Drilling Program*). Das Kriterium bei der Auswahl war die Ansprache der Proben als Ozeanbasalt im entsprechenden Initial Report oder Scientific Report zur jeweiligen Bohrfahrt. Der Abstand der einzelnen Probe vom Pillow-Rand wurde bei der Auswahl nicht berücksichtigt und ist deshalb als zufällig anzunehmen. Die meisten Proben liegen als Zylinder vor (2.5 cm Durchmesser, ca. 2 cm Höhe).

Magnetomineralogische Untersuchungen wurden an insgesamt 93 Ozeanbasalten durchgeführt. Das Alter der Proben wurde den Initial oder Scientific Reports von DSDP und ODP, oder *Juárez et al.* (1998) entnommen. In dieser Arbeit werden durchwegs die Probennamen von ODP/DSDP verwendet.

## 3.2 Erzmikroskopie

Von 30 Proben wurden Anschliffe zur Beobachtung im Auflicht angefertigt. Weitere 24 Anschliffe wurden für Mikrosonden-Untersuchungen vorbereitet (Abschnitt 3.9). Der letzte Polierschritt erfolgte mit Diamantpaste der Firma *Struers* mit einer Korngröße von  $1/4 \mu\text{m}$ . Die Beobachtungen wurden mit einem *Leitz Ortholux Pol* Polarisationsmikroskop durchgeführt und teilweise fotografisch, teilweise mit einer *Nikon DXM1200 Eclipse* Digitalkamera dokumentiert.

In allen Proben konnte Titanomagnetit oder Titanomaghemit identifiziert werden. Ein Teil der Proben enthält (Hämo-) Ilmenite sowie in geringem Maße auch Eisensulfide. Aufgrund der optischen Anisotropie ist die Unterscheidung von Titanomagnetit bzw. Titanomaghemit (isotrop oder leicht anisotrop) und Hämoilmenit (deutlich anisotrop) möglich (vgl. *Ramdohr*, 1955). Am Beispiel von Probe 495-48-4(78) ist dies in Abb. 3.1 dargestellt. Allerdings ist bei geringen Korngrößen ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) die genaue Identifizierung der Eisenoxide nicht immer möglich.

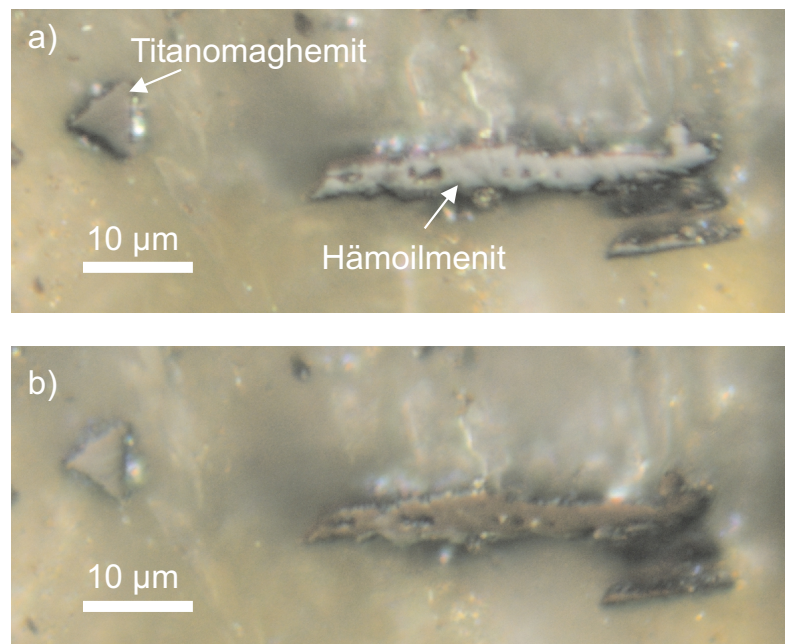


Abbildung 3.1: Auflichtmikroskopische Aufnahmen bei gekreuzten Polarisationsfiltern (Nicols) und einem Öl-Objektiv mit 50-facher Vergrößerung der 22 Ma alten Probe 495-48-4(78). In a und b ist jeweils der gleiche Probenausschnitt gezeigt, zwischen den beiden Aufnahmen wurde die Probe um  $90^\circ$  rotiert. Anhand der optischen Anisotropie kann Hämoilmenit (leistenförmiges Mineral auf der rechten Bildseite) von Titanomagnetit bzw. Titanomaghemit (dreieckiges Mineral auf der linken Bildseite) unterschieden werden.

### 3.3 Curie-Temperatur

Den gemessenen Curie-Temperaturen können jeweils mehrere magnetische Fe-Ti-Oxide zugeschrieben werden (siehe z. B. Abb. 2.6). Eine Klassifizierung der Proben und die Identifizierung ihrer Magnetminerale alleine über die Curie-Temperatur ist deshalb nicht eindeutig.

Die Bestimmung der Curie-Temperatur  $T_C$  erfolgte mit einer *Variable Field Translation Balance* (VFTB). Dazu wurden thermomagnetische Kurven (induzierte Magnetisierung  $M_i(T)$ ) in einem Feld von 400 mT zwischen Raumtemperatur und 600°C gemessen. Ein Teil der Proben war in diesem Magnetfeld magnetisch noch nicht gesättigt. Bei diesen Proben kann folglich der paramagnetische Anteil nicht bestimmt und von den thermomagnetischen Kurven abgezogen werden. Die Curie-Temperatur wurde nach der Tangenten-Methode von *Grommé et al.* (1969) bestimmt.

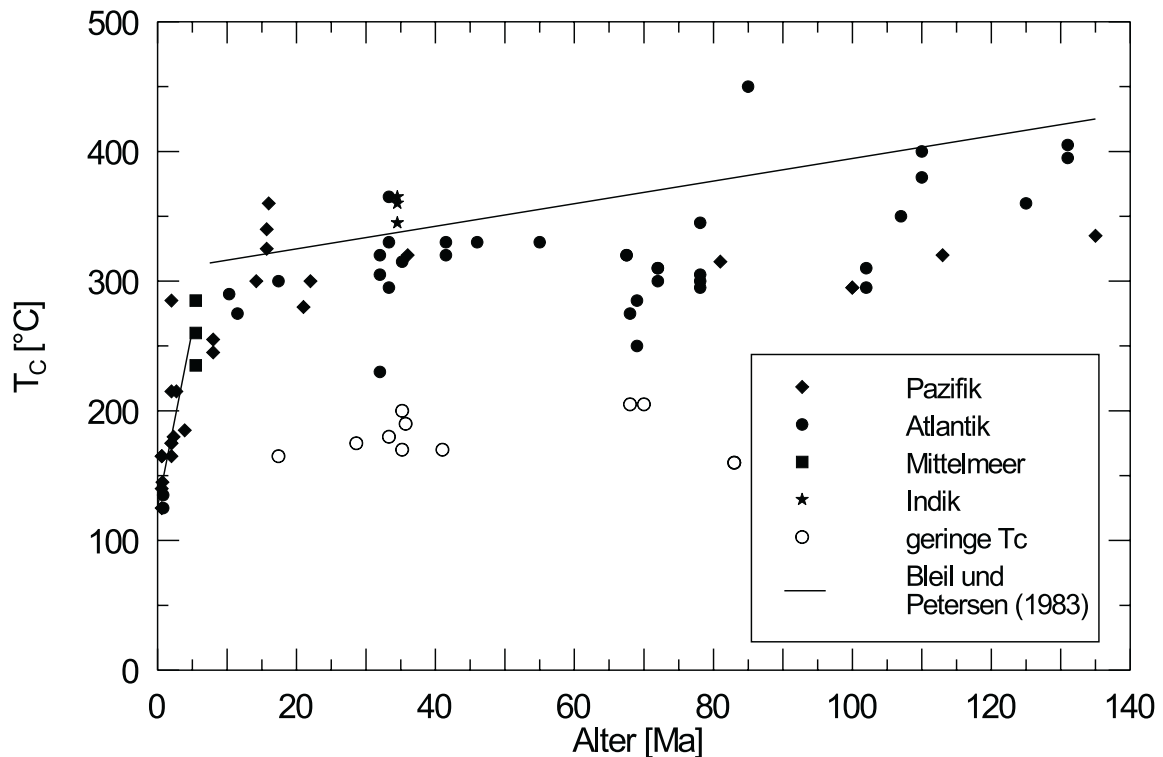


Abbildung 3.2: Altersabhängigkeit der Curie-Temperatur  $T_C$ . Die meisten Proben zeigen den für Ozeanbasalte typischen Verlauf von  $T_C$  (vgl. *Bleil und Petersen, 1983*), der unabhängig vom Ozean ist. Bei 11 Proben, die mehr als 15 Ma alt sind, wurde eine vergleichsweise geringe Curie-Temperatur festgestellt.

Abb. 3.2 zeigt die gemessene Abhängigkeit der Curie-Temperatur vom Alter der Ozeanbasalte. Für Proben mit zwei Curie-Temperaturen ist hier jeweils die niedrigere dargestellt. Innerhalb der ersten 10 Ma steigt  $T_C$  von ca. 120°C auf 300°C, für ältere Proben ist nur eine geringfügige weitere Zunahme von  $T_C$  zu beobachten. Diese Altersabhängigkeit ist bekannt und auf die fortschreitende Oxidation der Titanomagemite zurückzuführen (z.B. *Bleil und Petersen, 1983*). Wie schon oben dargelegt, ist das

Ausgangsmineral ein beim Abkühlen der Lava an den mittelozeanischen Rücken auskristallisierender Titanomagnetit, der in seiner Zusammensetzung in etwa einem TM60 entspricht. Dies entspricht auch der Curie-Temperatur von ca. 120°C der rezenten Proben.

Ein kleiner Teil der über 15 Ma alten Proben fügt sich nicht in diesen allgemeinen Trend, sondern zeigt relativ geringe Curie-Temperaturen um 180°C, während  $T_C$  bei den meisten Proben in diesem Altersbereich deutlich über 250°C liegt (Abb. 3.2). Als Kriterium zur Trennung zwischen diesen zwei Gruppen wurde  $T_C \leq 205^\circ\text{C}$  festgelegt. Insgesamt 11 Proben sind damit als vom “typischen Verhalten” abweichend klassifiziert und werden in der “Geringe- $T_C$ -Gruppe” zusammengefaßt. Es handelt sich hier um nicht oder nur gering oxidierte Titanomagnetite, die vermutlich aufgrund spezieller örtlicher Verhältnisse oder besonderer Korngröße vom normalen Oxidationsverhalten abweichen. Die ODP- bzw. DSDP-Berichte geben keinen Hinweis auf eine besondere Mineralogie dieser Proben, auch äußerlich unterscheiden sie sich nicht von den anderen Proben. Die Proben der Geringe- $T_C$ -Gruppe sind im Anhang aufgeführt.

Insgesamt 12 Proben sind nicht in Abb. 3.2 dargestellt. Dies sind 5 Proben mit Curie-Temperaturen zwischen 565°C und 575°C, die auf Magnetit hinweisen und weitere 7 Proben, die eine zweite magnetische Phase mit Curie-Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 120°C aufweisen. Vermutlich ist diese niedrige Curie-Temperatur auf Hämoilmenit oder Ti-reichen Titanomagnetit zurückzuführen. Auf sie wird im weiteren nicht mehr eingegangen. Diese Proben sind ebenfalls im Anhang aufgeführt.

Die verbleibenden 70 Proben weisen Curie-Temperaturen auf, die dem allgemeinen Trend für die Tieftemperaturoxidation mit dem Alter folgen. Abb. 3.3 zeigt typische thermomagnetische Kurven für Proben mit fortgeschrittenem Oxidationsgrad ( $T_C \geq 300^\circ\text{C}$ ). Aufgrund der Neubildung einer magnetischen Phase mit  $T_C \approx 550^\circ\text{C}$  während des Erhitzens sind die thermomagnetischen Kurven nicht reversibel. Die neugebildete Phase ist ein Ti-armer Titanomagnetit (vgl. *Özdemir*, 1987). Ein Teil der Proben zeigt in der thermomagnetischen Kurve eine klare Trennung zwischen primärem Titanomaghemit und der durch Erhitzung sekundär gebildeten Phase. Diese Proben werden in der “Tmgh-Gruppe” zusammengefaßt (Abb. 3.3 a). Wenn die Magnetisierung der sekundären Phase sehr viel kleiner ist als die der Titanomaghemit-Phase, ist die Trennung der beiden Phasen oftmals nicht eindeutig möglich. Da aber auch hier die magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur ganz oder fast vollständig durch die Titanomaghemit-Phase kontrolliert werden, werden diese Proben ebenfalls der “Tmgh-Gruppe” zugeordnet (Abb. 3.3 a). Bei einem Teil der Proben (Abb. 3.3 b) ist aber nicht zu erkennen, ob die sekundäre Phase unabhängig von der Erhitzung nicht schon von vornherein in der Probe vorhanden war. Diese Proben bilden die “Zwei- $T_C$ -Gruppe”. Obwohl sich auch hier oftmals eine Neubildung mit dem Heizen bei  $\approx 400^\circ\text{C}$  beobachten läßt, ist aufgrund des Verlaufs der thermomagnetischen Kurve nicht auszuschließen, daß das magnetische Verhalten bei Raumtemperatur neben Titanomaghemit auch durch andere magnetische Phasen kontrolliert wird.

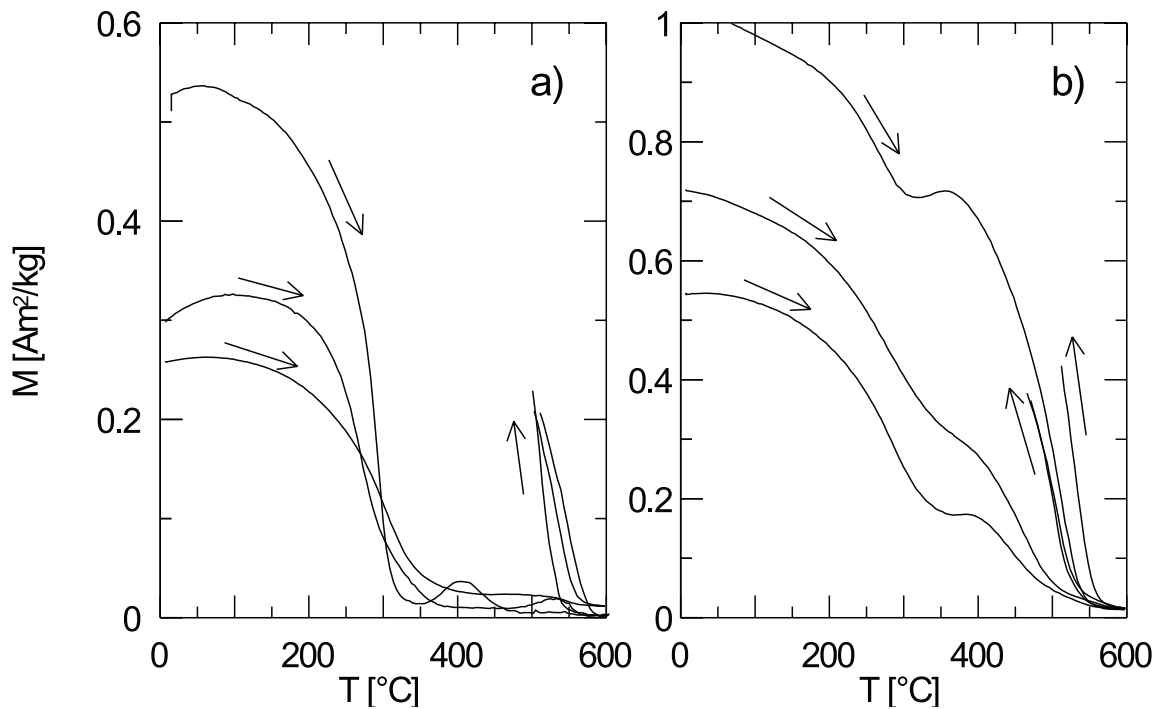


Abbildung 3.3: Thermomagnetische Kurven von Titanomaghemit mit hohem Oxidationsgrad ( $T_C \geq 300^\circ\text{C}$ ). Bei Proben der Tmgh-Gruppe ist Titanomaghemit das einzige primäre Magnetomineral (a), für die Zwei- $T_C$ -Gruppe kann ein weiteres primäres Magnetomineral nicht ausgeschlossen werden (b).

Die Zwei- $T_C$ -Gruppe umfaßt 18 Proben, die alle älter als 40 Ma sind. Die jeweils niedrigere der zwei Curie-Temperaturen ( $T_{C1}$ ) kann einem Titanomaghemit zugeschrieben werden. Im Vergleich zu der Altersabhängigkeit von  $T_C$  nach *Bleil und Petersen* (1983) zeigen diese Titanomaghemite im Mittel etwas geringere Curie-Temperaturen (Abb. 3.4). Die jeweils höhere Curie-Temperatur  $T_{C2}$  liegt zwischen  $450^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  (Abb. 3.4).

Die aus 52 Proben bestehende Tmgh-Gruppe deckt den Altersbereich bis 40 Ma mit 40 Proben gut ab und folgt dem allgemeinen Alterstrend für die Curie-Temperatur (Abb. 3.5). Die weiteren 12 Proben der Tmgh-Gruppe sind zwischen 69 Ma und 125 Ma alt, so daß eine Lücke in der Altersabdeckung zwischen 40 Ma und 69 Ma entsteht. Es fällt auf, daß die Curie-Temperaturen der mehr als 69 Ma alten Proben der Tmgh-Gruppe im Mittel niedriger sind als bei der Zwei- $T_C$ -Gruppe (Abb. 3.4). Der Verlauf der thermomagnetischen Kurve, der die Zugehörigkeit einer Probe zur Tmgh- oder Zwei- $T_C$ -Gruppe definiert, hängt damit zu einem gewissen Grad von der Curie-Temperatur und damit vom Oxidationsgrad ab.

Die Tmgh-Gruppe ist am besten geeignet, allgemeine Aussagen über die Auswirkung des Oxidationszustandes der Titanomaghemite auf die magnetischen Eigenschaften von Ozeanbasalten zu treffen, da bei ihr eine Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften durch andere Magnetominerale ausgeschlossen werden kann.

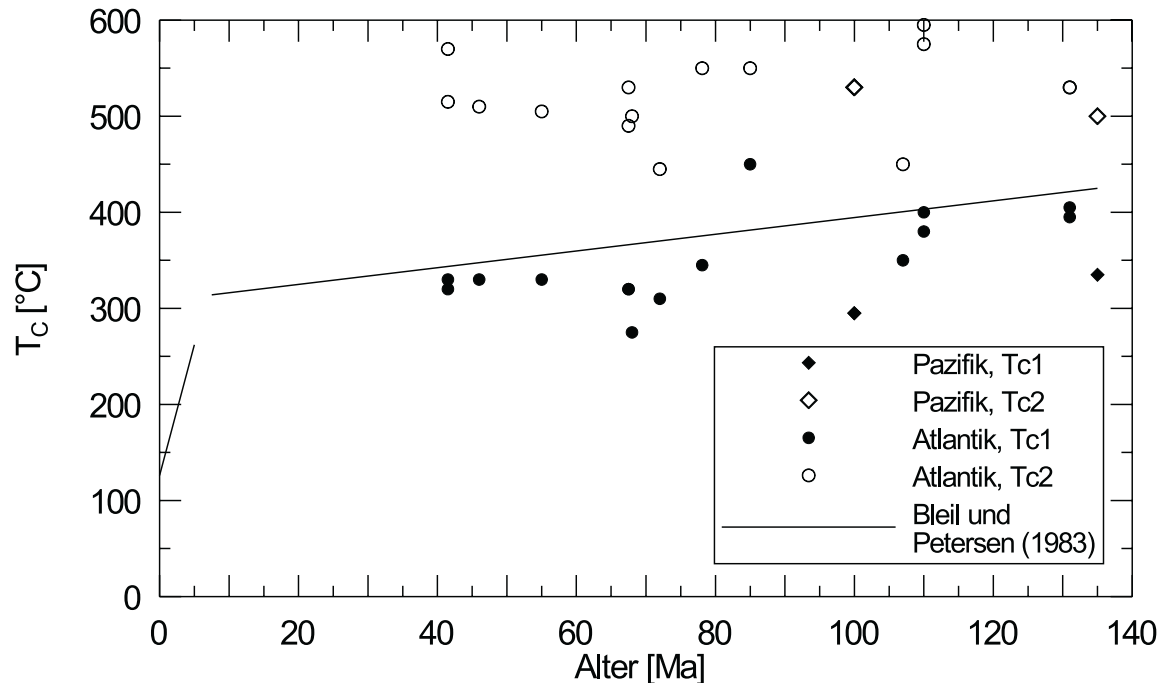


Abbildung 3.4: Zwei Curie-Temperaturen treten nur bei Ozeanbasalten mit Altern über 40 Ma auf.  $T_{C1}$  zwischen 275°C und 450°C kann einem Titanomaghemit,  $T_{C2}$  zwischen 445°C und 595°C einem Inversionsprodukt zugeschrieben werden.

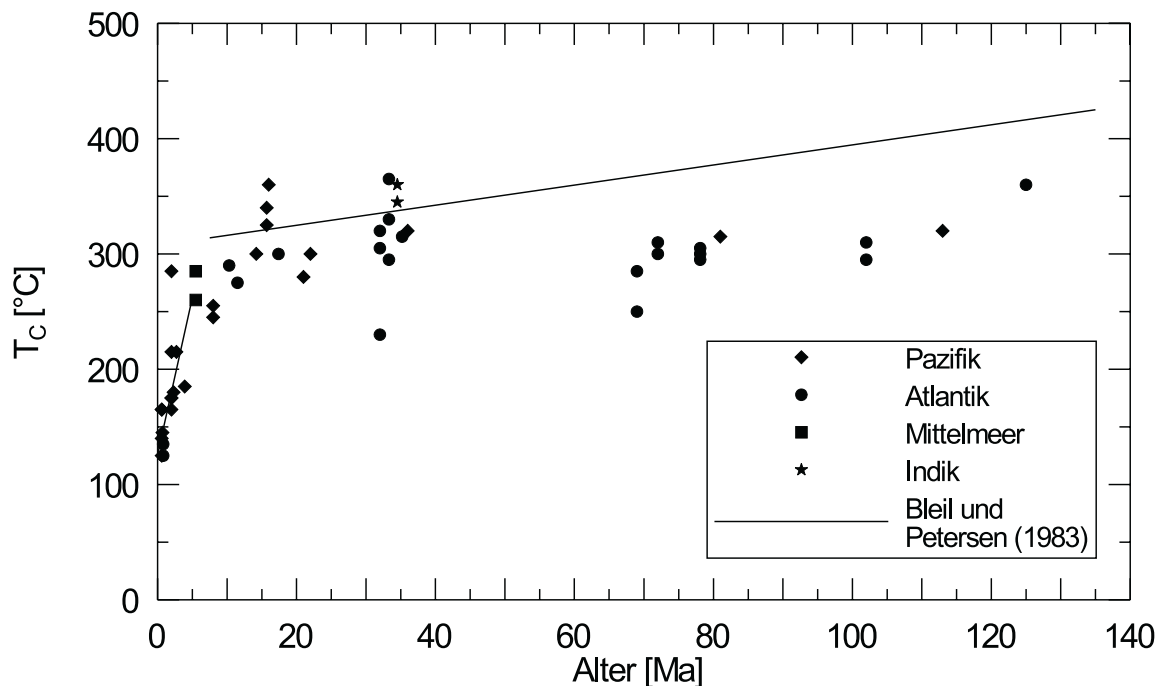


Abbildung 3.5: Curie-Temperatur der Ozeanbasalte, die nur eine, für Titanomaghemite im entsprechenden Alter typische Curie-Temperatur aufweisen. Diese Proben werden im folgenden als Tmgh-Gruppe bezeichnet.

### 3.4 Gitterkonstante

An dem magnetischen Extrakt von Probe 495-48-4(78) wurde die Gitterkonstante  $a_0$  mit einer Guinier-Kamera am *Institut für Kristallographie und Mineralogie* der *Universität München* bestimmt. Das magnetische Extrakt wurde mit  $\text{SiO}_2$ -Pulver als Standard vermischt, die Aufnahme mittels *imaging plates* erfolgte im Winkelbereich  $37^\circ \leq \theta \leq 89^\circ$  (*asymmetric back-reflection*) mit Kobalt  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung. Der absolute Fehler in der Bestimmung von  $a_0$  liegt unter  $\pm 0.005 \text{ \AA}$ . Neben Titanomagnetit oder Titanomaghemit wurden im Diffraktogramm keine weiteren magnetischen Phasen identifiziert. Die Gitterkonstanten der Titanomaghemite von drei weiteren für diese Arbeit relevanten Proben sind der Diplomarbeit von *Krása* (1999) entnommen. Dort findet sich auch eine detaillierte Beschreibung zur Durchführung und Auswertung der Gitterkonstanten-Bestimmung.

Probe	Alter	$a_0$	$T_C$	$x'$	$z'$
	[Ma]	[ $\text{\AA}$ ]	[ $^\circ\text{C}$ ]		
572D-34-1(99)*	16	8.372	360	0.53	0.91
495-48-4(78)	22	8.398	300	0.57	0.81
563-24-4(20)*	33.3	8.378	365	0.51	0.88
238-61-4(6)*	34	8.379	365	0.51	0.88

Tabelle 3.1: Gitterkonstante  $a_0$ , Curie-Temperatur  $T_C$  und Zusammensetzung der Titanomaghemite von vier Ozeanbasalt-Proben. Die Daten zu drei Proben (\*) sind der Diplomarbeit von *Krása* (1999) entnommen.

Aus den Gitterkonstanten und Curie-Temperaturen wurde mittels der modifizierten Konturdiagramme (Abb. 2.5 und 2.6) die Zusammensetzung der Titanomaghemite der 4 Proben, die alle der Tmgh-Gruppe angehören, abgeleitet (Tab. 3.1). Dabei wurde der Einfluß von Fremdionen in den Titanomaghemiten vernachlässigt. Die 16 bis 34 Ma alten Proben haben einen hohen Oxidationsgrad ( $0.81 \leq z' \leq 0.91$ ). In der Tmgh-Gruppe nimmt die Curie-Temperatur bei noch älteren Proben nicht weiter zu, und es ist zu erwarten, daß diese im Mittel keinen höheren Oxidationsgrad aufweisen.

### 3.5 Bestimmung des Néel Kurventyps der Sättigungsmagnetisierung $M_S(T)$

Für die Bestimmung des Néel Kurventyps ist es notwendig, die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  der Erzphase zu messen. Dies erwies sich schwieriger als ursprünglich gedacht, da es mit den am *Institut für Geophysik, Universität München*, zur Verfügung stehenden Geräten nicht möglich war, alle Proben magnetisch zu sättigen

(die maximal erreichbare Feldstärke ist 630 mT). Es war deshalb notwendig, einen Teil der Messungen an externen Geräten mit höheren Feldstärken durchzuführen. Diese Messungen fanden am *Institute for Rockmagnetism, University of Minnesota* an Geräten, die Feldstärken von 5 T erreichen, statt.

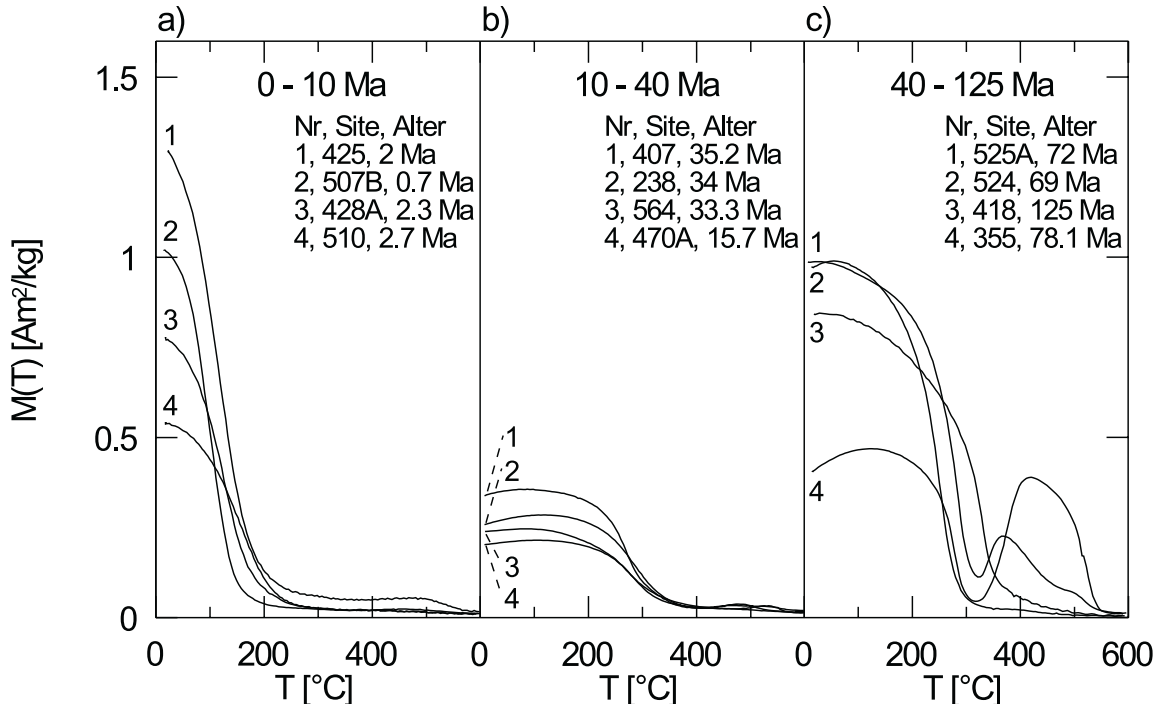


Abbildung 3.6: Thermomagnetische Kurven von Proben der Tmgh-Gruppe. Charakteristisch für 10 bis 40 Ma alte Proben (b) ist eine geringe Magnetisierung bei Raumtemperatur sowie das Maximum in der Magnetisierung oberhalb der Raumtemperatur, das bei 0 bis 10 Ma alten Proben (a) nie, bei 40 bis 125 Ma alten Proben (c) selten beobachtet wird. Für die einzelnen thermomagnetischen Kurven ist die ODP-Bohrung (Site) sowie das Alter der Ozeanbasalte angegeben.

Nicht nur die Curie-Temperatur, auch die Form der thermomagnetischen Kurven der Proben der Tmgh-Gruppe variiert mit dem Alter. Die thermomagnetischen Kurven wurden in einem Feld von 400 mT gemessen. Dabei können drei Altersbereiche mit jeweils charakteristischen Kurven identifiziert werden (Abb. 3.6). Die meisten (17 von 20) Proben, die jünger als 10 Ma alt sind, zeigen eine Abnahme der Magnetisierung mit steigender Temperatur. Bei den 10 Ma bis 40 Ma alten Proben zeigen 18 von 20 Proben ein Maximum der Magnetisierung oberhalb der Raumtemperatur. Außerdem fällt ihre vergleichsweise geringe Magnetisierung bei Raumtemperatur auf. Dieses besondere Phänomen wird in Abschnitt 3.6 diskutiert. Bei den Proben, die älter als 40 Ma sind, tritt ein Maximum in der Magnetisierung oberhalb der Raumtemperatur nur bei 6 von 12 Proben auf. Typische thermomagnetische Kurven der Tmgh-Gruppe für die einzelnen Altersbereiche sind in Abb. 3.6 a, b und c dargestellt. In der Zwei-Tc-Gruppe kommt ein Maximum in der thermomagnetischen Kurve oberhalb der Raumtemperatur nur bei einer von 18 Proben vor. In Tab. 3.2 sind, nach dem Alter sortiert, die Proben beider Gruppen aufgelistet. Neben  $T_{C1}$  (Curie-Temperatur der Titanomagnetitphase) und  $T_{C2}$  (für die



Probe	Gr.	Alter	$T_{C1}$	$T_{max}$	Probe	Gr.	Alter	$T_{C1}$	$T_{C2}$	$T_{max}$	
	Tmgh	[Ma]	[°C]	[°C]		Tmgh	Zwei- $T_C$	[Ma]	[°C]	[°C]	[°C]
424-4-6(139)	•	0.6	165		238-61-4(6)	•		34	365		*
424-6-3(21)	•	0.6	165		238-62-3-(108)	•		34	345		120
424-5-1(78)	•	0.6	125		238-56-2(66)	•		34	360		100
424B-5-2(53)	•	0.6	140		407-47-1(72)	•		35.2	315		80
507B-1-1(56)	•	0.7	145		77B-54-1(18)	•		36	320		
648B-4-1(32)	•	0.8	135		336-41-1(113)		•	41.5	320	515	
648B-1-2-7	•	0.8	125		336-43-1(45)		•	41.5	330	570	
427-9-2(64)	•	2	165		338-45-1(129)		•	46	330	510	
427-10-5(106)	•	2	175		642E-37-2(37)		•	55	330	505	
427-9-1(25)	•	2	215		354-19-4(26)		•	67.5	320	530	
425-7-1(45)	•	2	175		354-19-2(138)		•	67.5	320	490	
425-9-2(102)	•	2	285		527-44-5(3)		•	68	275	500	
428A-2-1(68)	•	2.3	180		524-33-1(48)	•		69	250		
510-9-2(47)	•	2.7	215		524-33-3(142)	•		69	285		40
505B-2-1(24)	•	3.9	185		525A-63-2(100)	•		72	310		
373A-7-4(132)	•	5.5	235	60	525A-62-2(50)	•		72	300		
373A-11-1(137)	•	5.5	285	60	525A-60-4(124)		•	72	310	445	
373A-7-2(51)	•	5.5	260	70	355-22-5(52)	•		78.1	305		50
157-49-2(131)	•	8	255		355-22-3(140)	•		78.1	300		120
157-49-2(12)	•	8	245		355-22-5(38)	•		78.1	295		130
519A-7-1(107)	•	10.3	290	80	355-22-2(96)		•	78.1	345	550	60
396B-15-3(80)	•	11.5	275	120	163-29-2(67)	•		81	315		
1010C-24-1(24)	•	14.2	300		516-128-2(44)		•	85	450	550	
470A-8-3(27)	•	15.7	340	110 *	170-16-2(19)		•	100	295	530	
470A-9-2(49)	•	15.7	325	110	170-16-1(56)		•	100	295	530	00
572D-34-1(99)	•	16	360	80 *	550B-29-1(30)	•		102	295		
562-2-1(7)	•	17.4	300	150	550B-30-3(130)	•		102	310		50
79-17-1(102)	•	21	280	110	530A-107-2(14)		•	107	350	450	
495-48-4(78)	•	22	300	125 *	164-28-3(130)	•		113	320		60
556-6-5(3)	•	32	230	70	384-22-2(127)		•	115	400	595	
556-4-3(30)	•	32	320	110	384-22-2(106)		•	115	380	575	
556-5-2(73)	•	32	305	*	418A-84-1(38)	•		125	360		
563-24-4(20)	•	33.3	365	105	387-50-2(30)		•	131	395	530	
564-7-2(20)	•	33.3	330	90	387-50-1(98)		•	131	405	530	
564-2-2(16)	•	33.3	295	95	167-95-1(35)		•	135	335	500	

Tabelle 3.2: Curie-Temperaturen  $T_{C1}$  und  $T_{C2}$  der nach dem Alter geordneten Proben der Tmgh- und Zwei- $T_C$ -Gruppe (Gr.).  $T_{max}$  ist die Temperatur, bei der ein Maximum in der thermomagnetischen Kurve oberhalb der Raumtemperatur gemessen wurde. Proben, bei denen ein Maximum in der Sättigungsmagnetisierung oberhalb der Raumtemperatur nachgewiesen werden konnte, sind in dieser Spalte mit einem Stern gekennzeichnet.

Zwei-Tc-Gruppe) ist bei den Proben mit einem Maximum in der thermomagnetischen Kurve oberhalb der Raumtemperatur die Temperatur  $T_{\max}$  angegeben, bei der die höchste Magnetisierung gemessen wurde.

Im folgenden soll untersucht werden, ob die Änderung der Form der thermomagnetischen Kurven mit dem Alter auf eine Änderung der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung  $M_S(T)$  zurückzuführen ist, oder ob dieses Phänomen einer bei Raumtemperatur unvollständigen Sättigung zuzuschreiben ist. Letzteres würde bedeuten, daß hier durch die Abnahme der magnetischen Stabilität mit der Temperatur der Grad der Sättigung erhöht, womit eine Zunahme der Magnetisierung erreicht wird. Ein vergleichbares Beispiel kann im sogenannten Hopkinson-Peak gesehen werden (*Hopkinson*, 1889).

Zur weiteren Charakterisierung wurden anschließend an ausgewählten Proben der Tmgh-Gruppe Hysteresekurven zwischen  $-258\text{ °C}$  (15 K) und  $177\text{ °C}$  mit einem *Princeton Measurements Vibrating Sample Magnetometer* ( $\mu$ -VSM) gemessen. Dabei erfolgte die Messung, von der tiefsten Temperatur ausgehend, in Schritten von  $15\text{ °C}$ . Das Maximalfeld bei dieser Messung ist 1.7 T, der paramagnetische Anteil wurde zwischen 1.3 T und 1.7 T linear angenähert und zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung von der Hysteresekurve abgezogen.

In Abb. 3.7 sind die so bestimmten  $M_S(T)$ -Kurven für die einzelnen Altersbereiche angegeben. Die Kurven sind bei  $27\text{ °C}$  auf 1 normiert. Alle Proben weisen ein lokales Maximum in  $M_S(T)$  auf, wobei dieses interessanterweise nur bei den 10 bis 40 Ma alten Proben oberhalb der Raumtemperatur liegt. Die mehr als 40 Ma alten Proben zeigen kein Maximum oberhalb der Raumtemperatur, obwohl bei ihren nach der Normalmethode gemessenen thermomagnetischen Kurven in einem Feld von 400 mT ein solches beobachtet wurde (vgl. Tabelle 3.1). Dies bestätigt, daß ein Maximum bei  $M_S$  oberhalb der Raumtemperatur typisch für 10 bis 40 Ma alte Proben ist.

Die hohen Werte bei  $M_S$  unterhalb von  $T \approx -100\text{ °C}$  (Abb. 3.7) können nicht der Titanomagnetit-Phase zugeschrieben werden. Antiferromagnetischer Ilmenit (Néel-Temperatur  $T_N = -218\text{ °C}$  oder 55 K) und ferrimagnetische Hämoilmenite mit  $T_C > -218\text{ °C}$  tragen bei tiefen Temperaturen zur Magnetisierung bei. Probe 556-5-2(73) ist ein Beispiel für eine Hämoilmenit-Phase mit vergleichsweise hoher  $T_C \approx -100\text{ °C}$ . Daraus folgt eine Zusammensetzung mit 85 mol-% Ilmenit und 15 mol-% Hämatit (*Dunlop und Özdemir*, 1997). Ebenso muß bei Messungen nahe dem absoluten Nullpunkt (0 K) berücksichtigt werden, daß der für die Auswertung der Hysteresekurven vorausgesetzte lineare Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Paramagnetismus nur als Hochtemperaturnäherung bei kleinen Magnetfeldern gilt (z.B. *Chikazumi*, 1964). Dies ist für  $H = 1.7\text{ T}$  und  $T = 15\text{ K}$  nicht erfüllt: der paramagnetische Anteil wird deshalb durch eine lineare Näherung zu klein abgeschätzt und  $M_S$  entsprechend zu höheren Werten hin verfälscht (vgl. Abschnitt 2.5).

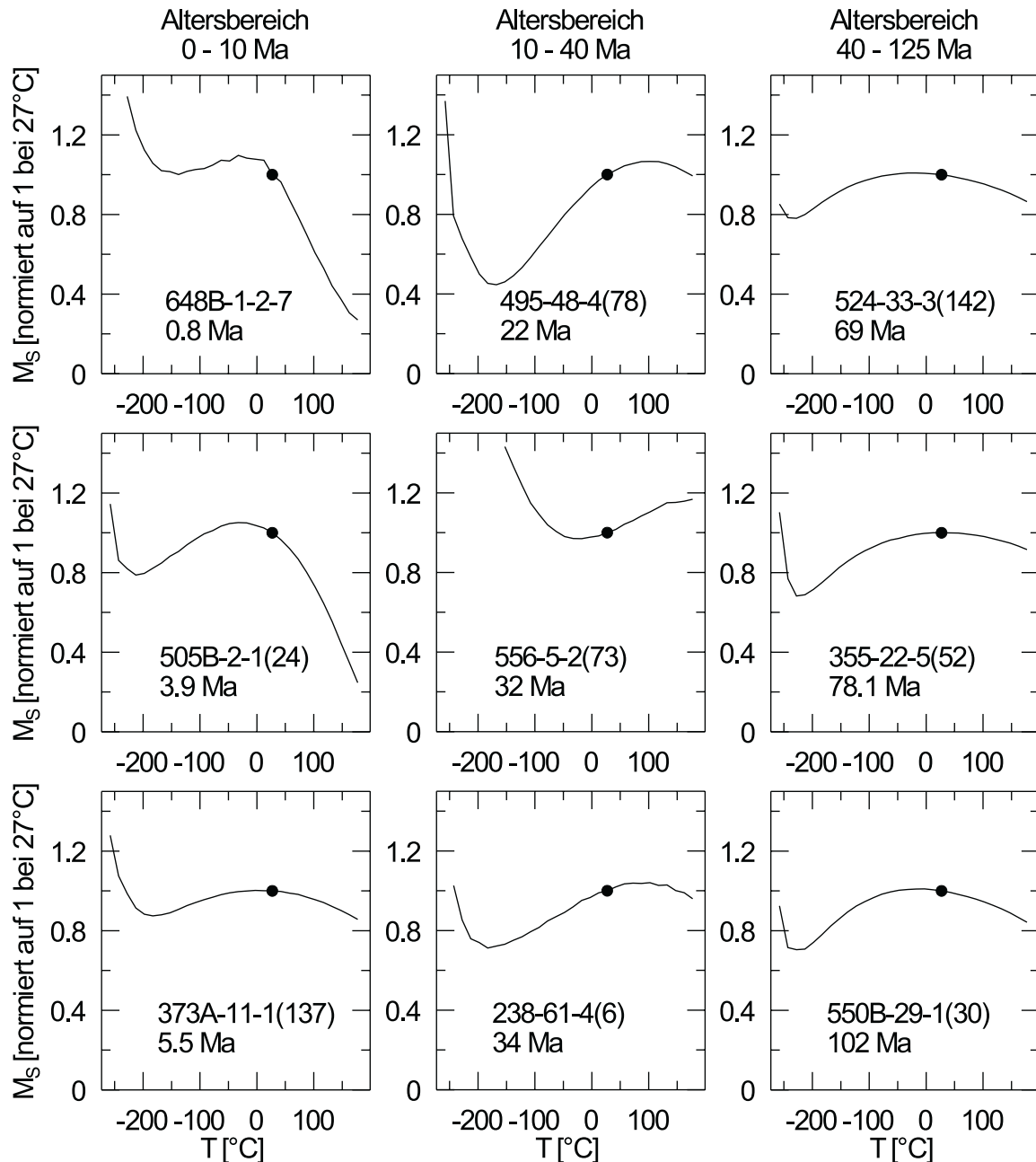


Abbildung 3.7: Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung  $M_S(T)$  von Proben der Tmgh-Gruppe. Der Punkt in den  $M_S(T)$ -Kurven markiert  $T = 27^\circ\text{C}$  ( $\approx$  Raumtemperatur).  $M_S$  wurde aus Hysteresekurven bestimmt, die mit einem  $\mu$ -VSM in einem maximalen Magnetfeld von 1.7 T gemessen wurden. Charakteristisch für alle Proben ist das Maximum in  $M_S(T)$ . Bei den 10 bis 40 Ma alten Proben (Mitte) liegt das Maximum oberhalb der Raumtemperatur. In den Altersbereichen 0 bis 10 Ma (linke Spalte) und 40 bis 125 Ma (rechte Spalte) liegt das Maximum der Sättigungsmagnetisierung unterhalb der Raumtemperatur.

Alle Proben in Abb. 3.7 zeigen das für Néel P-, L- und N-Typ charakteristische lokale Maximum bei  $M_S(T)$ . Bei den 0 bis 10 Ma und 40 bis 125 Ma alten Proben sowie der 34 Ma alten Probe 238-61-4(6) läßt der Verlauf der  $M_S(T)$ -Kurven im Temperaturbereich

oberhalb des Einflusses der Hämoilmenite ( $> -150^\circ\text{C}$ ) den Néel P-Typ erwarten. Bei der 22 Ma alten Probe 495-48-4(78) und der 32 Ma alten Probe 556-5-2(73) können Néel L- oder N-Typ nicht ausgeschlossen werden.

Bei den 10 bis 40 Ma alten Proben (diese weisen die höchste magnetische Stabilität auf, siehe Abschnitt 3.6) wird eine vollständige magnetische Sättigung unterhalb von 1.3 T bei den  $\mu$ -VSM-Messungen nicht immer erreicht, wie das Beispiel einer 16 Ma alten Probe in Abb. 3.8 zeigt. An 5 Proben aus diesem Altersbereich wurden deshalb Hysteresemessungen mit einem *Magnetic Properties Measurement System* (MPMS) von *Quantum Design* durchgeführt. Mit diesem Gerät können Proben im Temperaturbereich von  $-263^\circ\text{C}$  (10 K) bis  $27^\circ\text{C}$  (300 K) und in Feldern von 0 bis 5 T magnetisch gemessen werden.

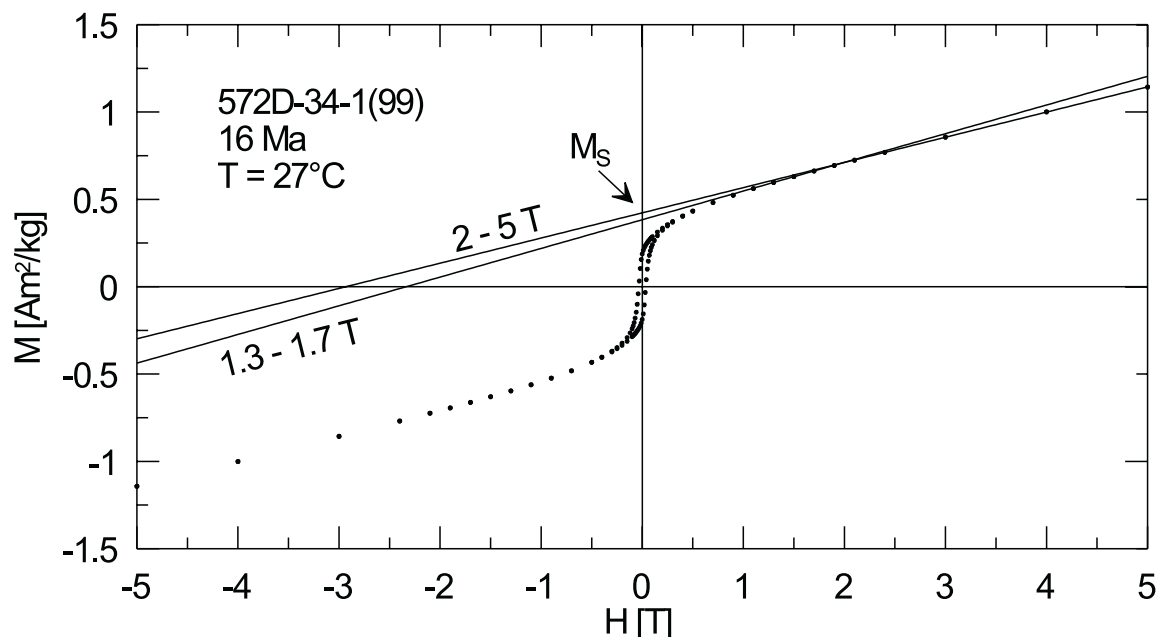


Abbildung 3.8: Hysteresekurve der 16 Ma alten Probe 572D-34-1(99) in Feldern bis 5 T gemessen mit einem MPMS (Punkte). Die lineare paramagnetische Korrektur zwischen 1.3 und 1.7 T führt zu einer geringeren Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  als zwischen 2 und 5 T. Die Probe ist bei den Hysteresemessungen mit dem  $\mu$ -VSM nicht vollständig gesättigt.

Zur Bestimmung von  $M_S(T)$  wurden Hysteresekurven mit einem Maximalfeld von 5 T zwischen  $-93^\circ\text{C}$  und  $27^\circ\text{C}$  gemessen. Die Zunahme von  $M_S$  mit steigender Temperatur für alle Proben bestätigt das Maximum in  $M_S$  oberhalb der Raumtemperatur (Abb. 3.9). Bei den in Abb. 3.9 d und e dargestellten thermomagnetischen Kurven  $M_i(T)$  ist ersichtlich, daß das Maximum in  $M_i(T)$  vermutlich durch den nicht korrigierten paramagnetischen Anteil verdeckt wird. Damit zeigen die 10 bis 40 Ma alten Proben ein ferrimagnetisches Verhalten nach dem Néel P-, L-, oder N-Typ (Néel, 1948). Im Gegensatz zu den Proben aus den anderen Altersbereichen äußert sich dieses Verhalten in einem Maximum oberhalb der Raumtemperatur und ist deshalb auch in den thermomagnetischen Kurven von Raumtemperatur bis  $600^\circ\text{C}$  sichtbar.

Aus den oben diskutierten Gründen (Hämoilmenitbeitrag und paramagnetische Korrektur) kann in der Nähe von 0 K aus Hysteresemessungen keine Aussage über das Verhalten der Titanomaghemite getroffen werden. Dieses Problem kann durch die Messung einer bei 27°C aufgeprägten Sättigungsremanenz (SIRM) während des Abkühlens im Nullfeld umgangen werden, da bei Raumtemperatur nur die Titanomaghemite eine Remanenz erwerben können. Die SIRM wurde im MPMS bei einem Feld von 2.5 T aufgeprägt, das beim Abkühlen herrschende Restfeld ist  $< 1 \mu T$ . Um aus der SIRM-Kühlkurve auf das Verhalten von  $M_S$  schließen zu können, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Durch das geringe Restfeld ist eine Verfälschung der Kühlkurve durch den Einfluß von Hämoilmeniten ( $T_C < \text{Raumtemperatur}$ ) oder durch einen paramagnetischen Beitrag ausgeschlossen. Eine Entblockung der SIRM ist, im Gegensatz zum Heizen, bei Kühlkurven unwahrscheinlich. Im Gegensatz zum Verwey-Übergang bei Magnetit weisen Titanomaghemite keinen Tieftemperaturübergang auf (*Dunlop und Özdemir, 1997*), welcher irreversible Remanenzänderungen zur Folge hätte.

Die Probe 495-48-4(78), deren Titanomaghemite einen Oxidationsgrad  $z' = 0.81$  aufweisen (vgl. Abschnitt 3.4), und die Probe 470A-8-3(27) zeigen eine Selbstumkehr der SIRM mit einer Kompensationstemperatur bei ca. -180 °C (Abb. 3.9 a und c). Bei ihnen wurde nach der Kühlkurve auch die Heizkurve der Remanenz zwischen 10 K und 300 K gemessen, die einen vollständig reversiblen Verlauf zeigt. Daraus ist zu schließen, daß sich die gemessene SIRM-Kurve analog zu  $M_S(T)$  verhält. In der einzelnen Probe ist jedoch von einem gewissen Spektrum in der Korngröße und Zusammensetzung der Titanomaghemite auszugehen, insbesondere bedingt durch die Korngrößenabhängigkeit des Oxidationsgrades. Dies könnte zu einem etwas unterschiedlichen Temperaturverhalten von SIRM und  $M_S$  führen. Der Fehler dürfte aber für die Abschätzung des Néel-Typs vernachlässigbar sein. Die Proben sind demnach vom Néel N-Typ.

Die restlichen drei Proben (Abb. 3.9 b, d und e) zeigen keine Selbstumkehr und sind damit dem Néel P-Typ zuzurechnen. Für die Titanomaghemite der Probe 572D-34-1(99) wurde ein Oxidationsgrad  $z' = 0.91$  bestimmt, für 238-61-4(6) ist  $z' = 0.91$  (vgl. Abschnitt 3.4).

Wie die Curie-Temperatur ist auch die Form von  $M_S(T)$  nur von der Magnetomineralogie abhängig (vgl. Abschnitt 2.3). Titanomagnetite mit einer Zusammensetzung  $0 \leq x < 0.6$  zeigen den Néel Q-Typ. Titanomagnetite mit höherem Ulvöspinell-Gehalt zeigen den Néel P-Typ. Das Maximum in  $M_S$  liegt allerdings unterhalb der Raumtemperatur, und für  $x \geq 0.8$  liegt selbst  $T_C$  unter der Raumtemperatur. Nach den Ergebnissen von *Schult* (1968, 1971) tritt ein Maximum in  $M_S$  oberhalb der Raumtemperatur für Titanomaghemite mit einem Oxidationsgrad  $z \geq 0.4$  und einem ursprünglichen Ulvöspinell-Gehalt  $x \geq 0.5$  auf. Dies wird durch Untersuchungen an synthetischen Titanomagnetiten/Titanomaghemiten bestätigt (*Özdemir und O'Reilly, 1981, 1982*). Die von *Schult* (1968, 1971) untersuchten Alkali-Basalte mit einem Maximum von  $M_S$

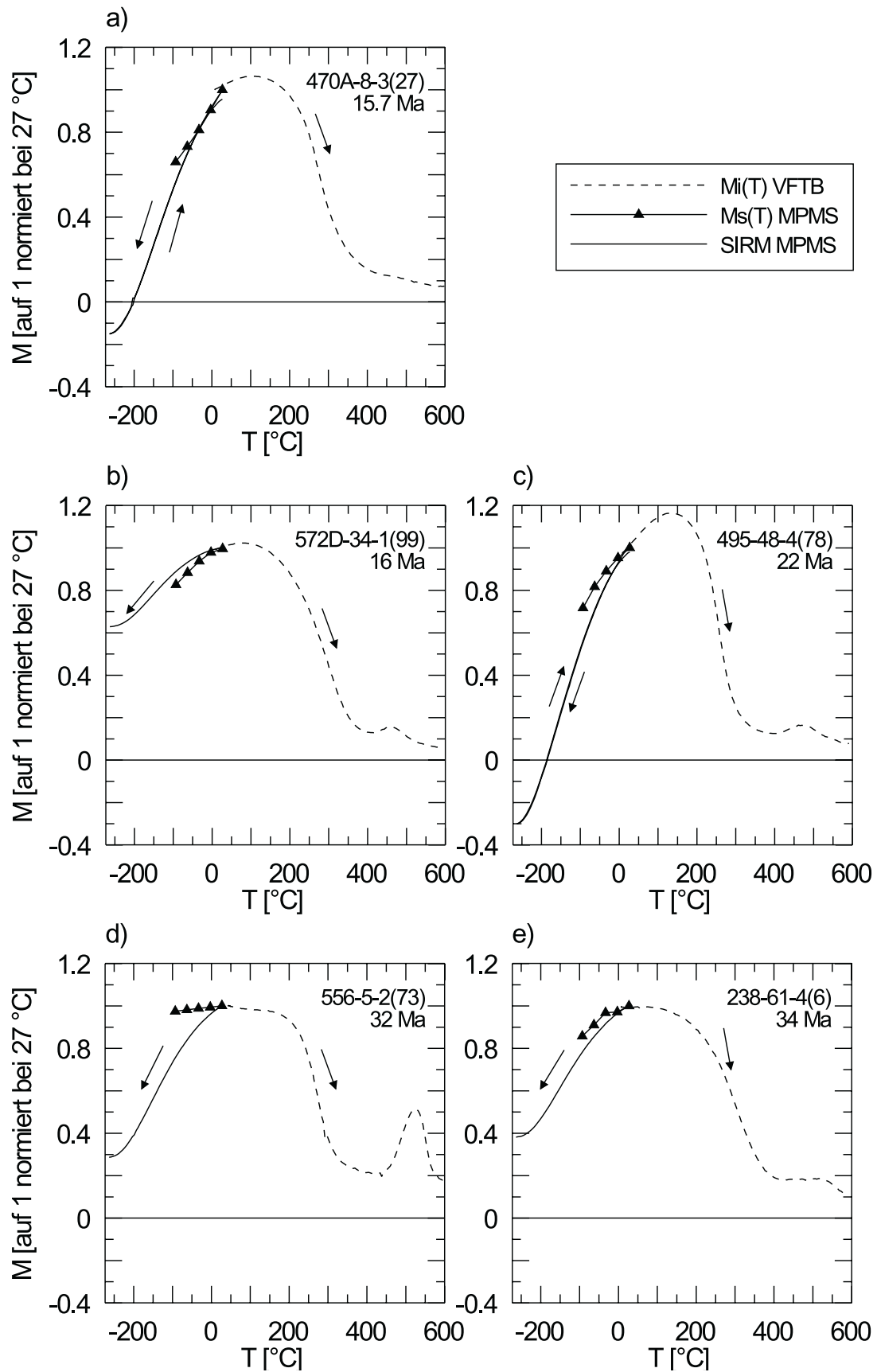


Abbildung 3.9: Thermomagnetische Kurven (induzierte Magnetisierung  $M_i(T)$  in einem Feld von 400 mT, gestrichelte Linie), Temperaturabhängigkeit von  $M_S$  ( $M_S(T)$ , Dreiecke) und Kühlkurve der  $SIRM$  (durchgezogene Linie) von 5 Proben aus der Tmgh-Gruppe mit Altern von 15.7 bis 34 Ma. Bei den in a und c dargestellten Proben zeigt die reversible  $SIRM$ -Kurve eine Selbstumkehr der Magnetisierung unterhalb der Raumtemperatur.

oberhalb der Raumtemperatur zeigen alle den Néel N-Typ, während in dieser Studie bei den Ozeanbasalten sowohl P-Typ- als auch N-Typ-Verhalten beobachtet wird. Dieser Unterschied ist möglicherweise auf den Gehalt an Fe-substituierenden Kationen in den Titanomaghemiten zurückzuführen, der bei Alkali-Basalten höher ist als bei Ozeanbasalten (*Petersen, 1976*). Die typische Kationenverteilung der Titanomagnetite in Ozeanbasalten ist in (3.28), S. 75, angegeben.

Das Maximum bei  $M_S(T)$  oberhalb der Raumtemperatur kann damit als Unterscheidungsmerkmal zwischen Titanomaghemiten und Ti-ärmeren Titanomagnetiten dienen, die alleine über die Curie-Temperatur nicht zu unterscheiden sind.

Bei den Proben, die älter als 40 Ma sind, treten Curie-Temperaturen  $T_C \approx 300^\circ\text{C}$  auf. Diese sind auch für Titanomagnetite ( $x' \approx 0.45$ ) charakteristisch. Eine Inversion der hoch oxidierten Titanomaghemite zu Titanomagnetiten wäre damit ebenfalls denkbar. Der bei diesen Proben beobachtete Néel P-Typ (Abb. 3.7) schließt diese Möglichkeit jedoch aus.

Aus Erzmikroskopie, Gitterkonstantenbestimmung, Curie-Temperatur und der Temperaturabhängigkeit von  $M_S$  ergibt sich ein konsistentes Bild der Magnetomineralogie der Tmgh-Gruppe. Die jüngsten Proben enthalten nicht oder kaum oxidierten Titanomagnetit, mit zunehmendem Alter erhöht sich der Oxidationsgrad  $z'$ . Die Proben der Tmgh-Gruppe erreichen innerhalb der ersten 10 bis 40 Ma einen Oxidationsgrad  $z' \approx 0.8$  bis  $z' \approx 0.9$ . Die Proben der Tmgh-Gruppe, die älter als 40 Ma sind, zeigen im Durchschnitt nur noch eine geringe weitere Zunahme des Oxidationsgrades.

Ein wichtiges Ergebnis ist die beobachtete Abfolge der Néel Kurventypen bei den Titanomaghemiten mit zunehmendem Oxidationsgrad bzw. mit dem Alter der Ozeanbasalte (Abb. 3.9 und Abb. 3.7). Da bei den Ozeanbasalten keine systematische Selbstumkehr der natürlichen remanenten Magnetisierung auftritt, ist bei Raumtemperatur die Untergittermagnetisierung des B-Gitters (Oktaederplätze) immer größer als die des A-Gitters (Tetraederplätze) (*Bleil und Petersen, 1983*). Die von *Bleil und Petersen* (1983) beobachtete Abfolge P-L-P der Néel Kurventypen kann damit durch den Nachweis des Néel N-Typs erweitert werden auf die Abfolge P-L-N-L-P. Der N-Typ wurde bei  $z' \approx 0.8$ , der nachfolgende P-Typ bei  $z' \approx 0.9$  beobachtet. Während die 0 bis 10 Ma alten Proben mit Néel P-Typ ein Maximum bei  $M_S(T)$  unterhalb der Raumtemperatur aufweisen, zeigen die 10 bis 40 Ma alten Proben mit Néel P-Typ und Néel N-Typ dieses oberhalb der Raumtemperatur. Dieses Verhalten kann auf die einhergehende Zunahme des Oxidationsgrades zurückgeführt werden. Die Proben, die älter als 40 Ma alt sind, zeigen dagegen das Maximum bei  $M_S(T)$  wieder unterhalb der Raumtemperatur. Dies impliziert eine weitere mineralogische Änderung der Titanomaghemite, die sich jedoch nicht in einer Erhöhung des Oxidationsgrades äußert.

### 3.6 Hystereseparameter bei Raumtemperatur

Hysteresekurven bei Raumtemperatur wurden an allen Proben mit der VFTB (maximales Magnetfeld 630 mT) gemessen. Der paramagnetische Anteil wurde durch eine lineare Näherung der Meßpunkte im Bereich  $500 \text{ mT} < H < 630 \text{ mT}$  bzw.  $-500 \text{ mT} < H < -630 \text{ mT}$  abgeschätzt und von der gemessenen Kurve abgezogen. Wenn Proben mit hoher magnetischer Stabilität in dem Maximalfeld von 630 mT noch keine vollständige magnetische Sättigung erfahren, führt dieser Ansatz wie schon oben diskutiert zu systematischen Fehlern in der Bestimmung der Hystereseparameter. Der Wert der paramagnetischen Suszeptibilität wird dann zu groß und als Folge dieser Korrektur wird der für die Sättigungsmagnetisierung bestimmte Wert zu klein und für die Koerzitivkraft  $H_C$  zu groß. Wenn bei Erreichen des Maximalfeldes die irreversiblen Magnetisierungsprozesse noch nicht abgeschlossen sind, werden andererseits  $H_C$  und  $M_{RS}$  zu klein bestimmt. Die Bestimmung der Hystereseparameter erfolgte mit dem Programm *VFTB-Analyser* (Leonhardt, 2001).

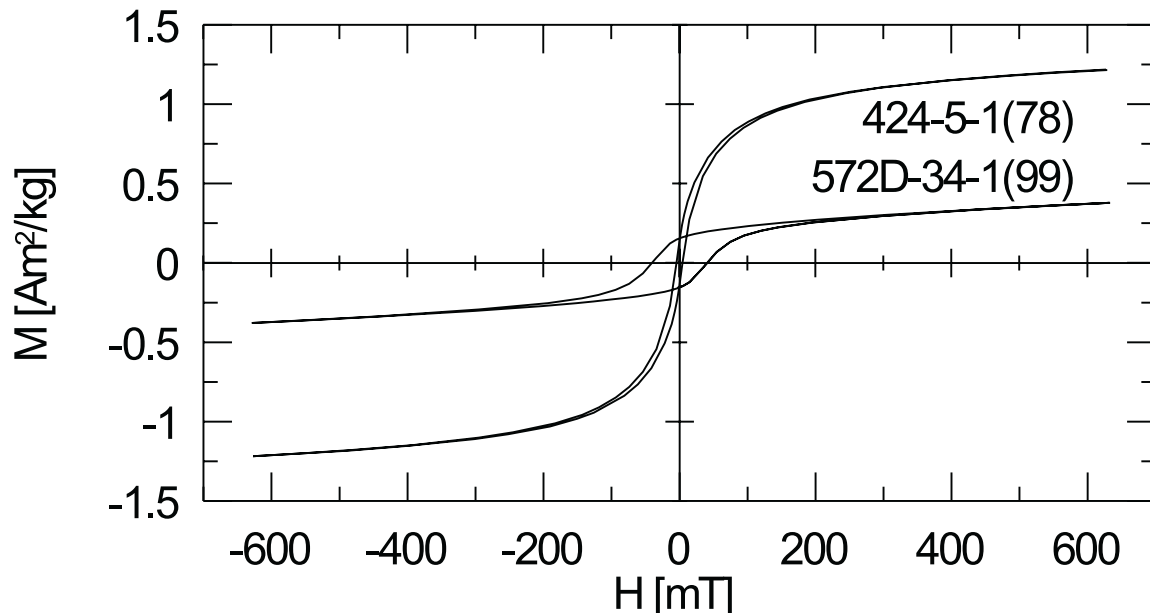


Abbildung 3.10: Hysteresekurven von zwei Proben der Tmgh-Gruppe. Die 0.6 Ma alte Probe 424-5-1(78-80) und die 16 Ma alte Probe 572D-34-1(99-101) unterscheiden sich sowohl in der Sättigungsmagnetisierung als auch in ihrer magnetischen Stabilität.

In Abb. 3.10 sind zwei Hysteresekurven von Proben aus der Tmgh-Gruppe dargestellt. Probe 424-5-1(78) ist ein Beispiel für einen jungen Ozeanbasalt (0.6 Ma) und hat, entsprechend den nicht oxidierten Titanomagnetiten in Ozeanbasalten (Bleil und Petersen, 1983), eine Curie-Temperatur von  $125^\circ\text{C}$ . Die magnetischen Parameter Koerzitivkraft  $H_C = 3 \text{ mT}$  und das Verhältnis der Sättigungsremanenz zur Sättigungsmagnetisierung  $M_{RS}/M_S = 0.14$  weisen auf Mehrbereichsteilchen (MD) oder Pseudo-Einbereichsteilchen (PSD) geringer magnetischer Stabilität hin (nach den Kriterien von Day *et al.* (1977) handelt



es sich um PSD-Teilchen). Die spezifische Sättigungsmagnetisierung beträgt  $1.05 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .

Die 16 Ma alte Probe 572D-34-1(99) hat eine Curie-Temperatur von  $360^\circ\text{C}$ , ihre hohe magnetische Stabilität ( $H_C = 44 \text{ mT}$ ,  $M_{RS}/M_S = 0.64$ ) ist typisch für Einbereichsteilchen (SD), und ihre Sättigungsmagnetisierung mit  $0.24 \text{ Am}^2/\text{kg}$  ist deutlich geringer als bei der jüngeren Probe (Abb. 3.10). Wie aber schon in Abb. 3.8 gezeigt werden konnte, ist die Probe 572D-34-1(99-101) selbst bei  $1.3 \text{ T}$  noch nicht vollständig magnetisch gesättigt. Die aus der in Abb. 3.10 dargestellten Hystereskurve bestimmten Hystereseparameter sind daher fehlerbehaftet.

Die Hystereseparameter Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  und Koerzitivkraft  $H_C$  sowie das Verhältnis Sättigungsremanenz zu Sättigungsmagnetisierung  $M_{RS}/M_S$  für die Proben der Tmgh-Gruppe sind in Abb. 3.11 zusammenfassend dargestellt. Trotz einer gewissen Streuung zeigt sich, daß die Hystereseparameter ebenso wie die oben diskutierte Curie-Temperatur einem altersabhängigen Trend folgen. Deshalb können Altersbereiche mit ähnlichem magnetischem Verhalten festgelegt werden.

Typisch für die jüngsten ( $< 10 \text{ Ma}$ ) Proben ist eine hohe Sättigungsmagnetisierung verbunden mit einer geringen magnetischen Stabilität.

Proben aus dem Altersbereich 10 bis 40 Ma sind durch eine geringe Sättigungsmagnetisierung und hohe magnetische Stabilität charakterisiert.

Der Altersbereich von ca. 40 bis 70 Ma ist nicht vollständig abgedeckt. Proben mit noch höherem Alter weisen im Mittel eine hohe Sättigungsmagnetisierung und geringe magnetische Stabilität auf.

Die Altersabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung (Abb. 3.11) weist eine deutliche Ähnlichkeit zur Altersabhängigkeit der Intensität der natürlichen remanenten Magnetisierung auf (vgl. Abb 1.1, 7). Auf diesen Zusammenhang wird in Abschnitt 3.10 näher eingegangen.

In Abb. 3.12 sind die Hystereseparameter der Zwei- $T_C$ -Gruppe und der Geringe- $T_C$ -Gruppe denen der Tmgh-Gruppe gegenübergestellt. Die Zwei- $T_C$ -Gruppe verhält sich wie die altersgleichen Proben der Tmgh-Gruppe und deckt auch den Altersbereich zwischen 40 und 70 Ma ab. Die Proben der Geringe- $T_C$ -Gruppe unterscheiden sich im Altersbereich 10 bis 40 Ma deutlich von den Proben der Tmgh-Gruppe, sind aber vergleichbar mit den jüngsten Proben der Tmgh-Gruppe. Neben dem Vergleich der Curie-Temperaturen ist dies ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich bei der Geringe- $T_C$ -Gruppe um Proben mit nur gering oxidiertem Titanomaghemit handelt.

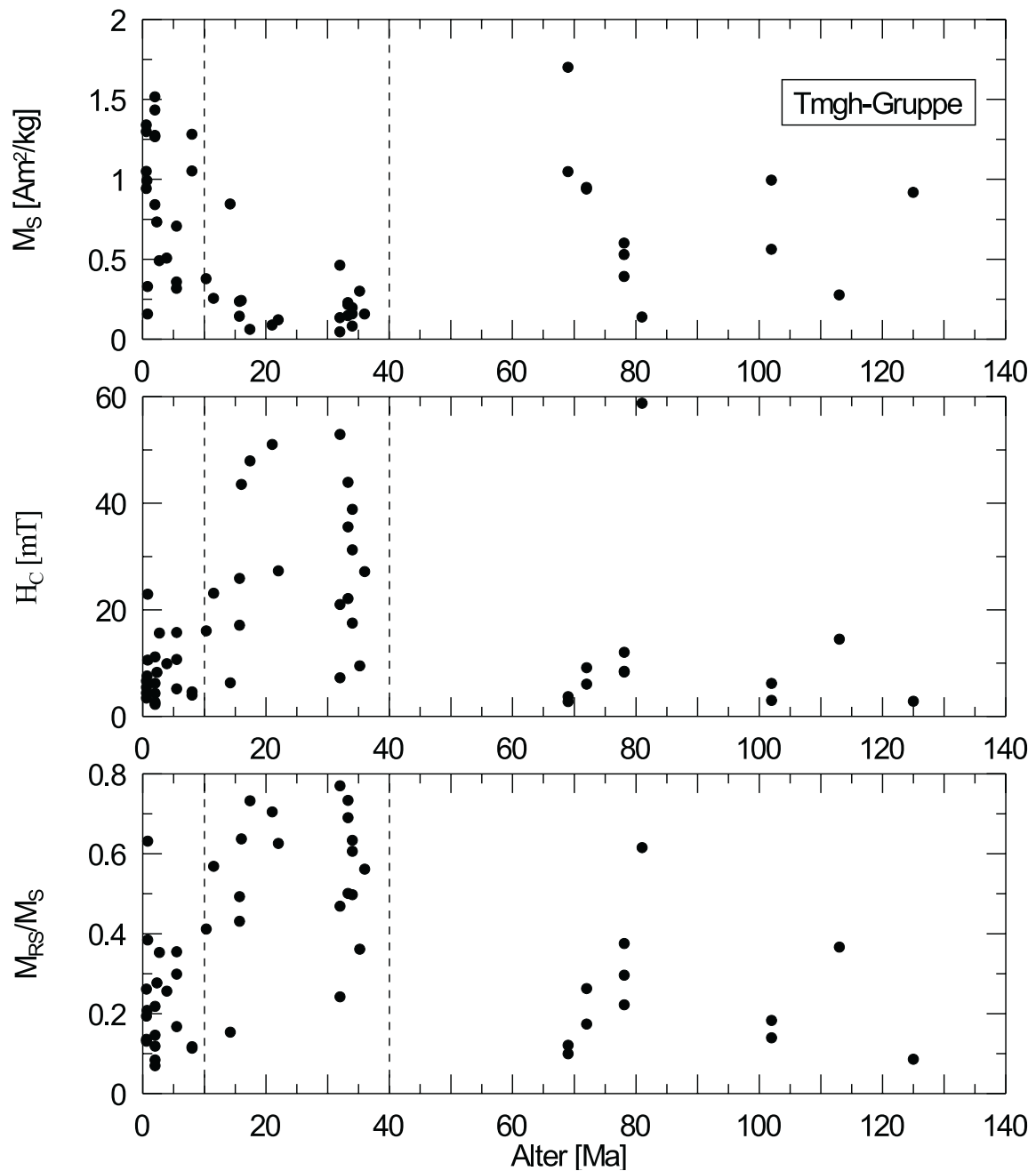


Abbildung 3.11: Hysterese-Parameter der Tmgh-Gruppe bei Raumtemperatur aus VFTB-Messungen. Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  (oben), Koerzitivkraft  $H_C$  (Mitte) und das Verhältnis der Sättigungsremanenz zur Sättigungsmagnetisierung  $M_{RS}/M_S$  (unten) sind gegen das Alter der Ozeanbasalte dargestellt. Auffällig sind die Proben im Altersbereich 10 bis 40 Ma, die eine geringe Sättigungsmagnetisierung und eine hohe magnetische Stabilität aufweisen.

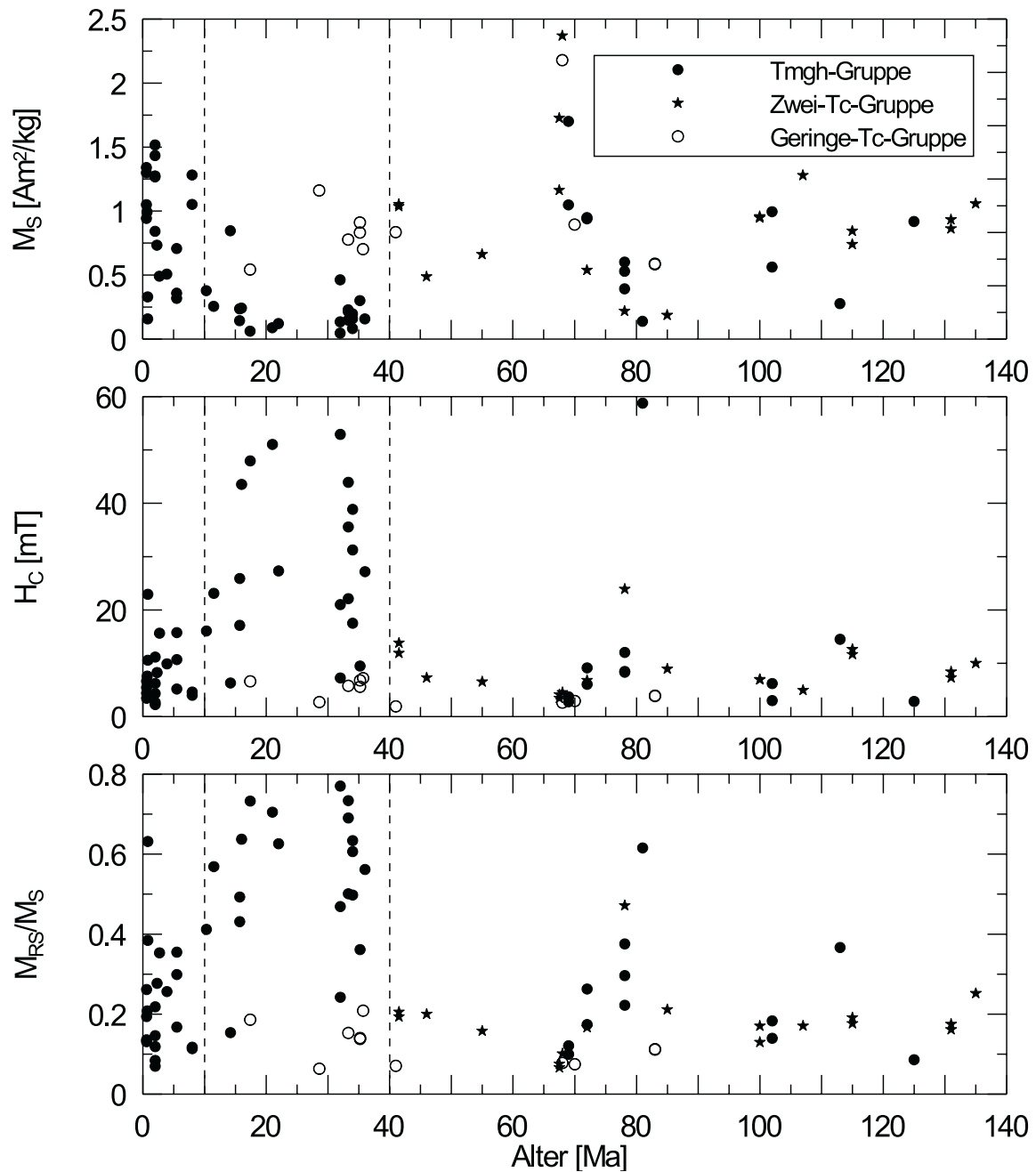


Abbildung 3.12: Hystereseparameter aller Proben bei Raumtemperatur aus VFTB-Messungen. Proben der Zwei- $T_C$ -Gruppe (Sterne) verhalten sich wie die altersgleichen Proben der Tmgh-Gruppe (Punkte). Die 11 Proben der Geringe- $T_C$ -Gruppe (offene Kreise) verhalten sich wie wesentlich jüngere Proben der Tmgh-Gruppe.

### 3.7 Auswirkung unvollständiger magnetischer Sättigung auf $M_S$ , $H_C$ und $M_{RS}/M_S$

Für 5 Proben der Tmgh-Gruppe aus dem Altersbereich mit hoher magnetischer Stabilität wurden Hystereseparameter bei Raumtemperatur auch mit dem *Magnetic Properties Measurement System* (MPMS) gemessen. Das Maximalfeld von 5 T garantiert vollständige magnetische Sättigung. Im folgenden wird gezeigt, welchen Einfluß eine unvollständige magnetische Sättigung auf die Bestimmung der Hystereseparameter hat und inwieweit sich dies auf die Ergebnisse der VFTB-Messungen auswirkt.

Sättigungsmagnetisierung und -remanenz:

Sättigungsmagnetisierung und -remanenz:		MPMS- und VFTB-Ergebnis			Verhältnis MPMS zu VFTB		
Probe Alter, $T_C$	Instr.	$M_{RS}/M_S$	$M_{RS}$ [Am <sup>2</sup> /kg]	$M_S$ [Am <sup>2</sup> /kg]	bei $M_{RS}/M_S$	bei $M_{RS}$	bei $M_S$
470A-8-3(27) 16 Ma, 340°C	MPMS	0.43	0.080	0.186	0.87	1.13	1.29
	VFTB	0.49	0.071	0.144			
238-61-4(6) 34 Ma, 365°C	MPMS	0.44	0.064	0.145	0.69	1.22	1.77
	VFTB	0.63	0.052	0.082			
572D-34-1(99) 16 Ma, 360°C	MPMS	0.45	0.188	0.416	0.71	1.22	1.72
	VFTB	0.64	0.154	0.242			
556-5-2(73) 32 Ma, 305°C	MPMS	0.50	0.043	0.086	0.65	1.19	1.85
	VFTB	0.77	0.036	0.046			
495-48-4(78) 22 Ma, 300°C	MPMS	0.35	0.158	0.450	0.56	2.08	3.71
	VFTB	0.63	0.076	0.121			

Tabelle 3.3: Vergleich der Hystereseparameter  $M_{RS}/M_S$ ,  $M_{RS}$  und  $M_S$  aus MPMS- und VFTB-Messungen bei Proben hoher magnetischer Stabilität. Vor allem  $M_S$  und  $M_{RS}/M_S$  hängen davon ab, ob magnetische Sättigung erreicht wird. Probe 495-48-4(78) weist vergleichsweise große Unterschiede bei den zwei Instrumenten auf (siehe Text).

In Tab. 3.3 sind neben den Parametern  $M_{RS}/M_S$ ,  $M_{RS}$  und  $M_S$  aus MPMS- und VFTB-Messungen auch die Verhältnisse von MPMS- zu VFTB-Ergebnissen für die einzelnen Parameter dargestellt. Die mit dem MPMS gemessenen  $M_{RS}/M_S$ -Werte zwischen 0.35 und 0.50 sind deutlich niedriger als die VFTB-Ergebnisse. Dies ist hauptsächlich auf unterschiedliche  $M_S$ -Werte zurückzuführen. Je höher  $M_{RS}/M_S$  (Maß für den Domänenzustand und damit für die magnetische Stabilität der Probe) ist, umso kleiner wird die aus VFTB-Messungen bestimmte Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zu MPMS-Messungen. Die mit dem MPMS bestimmte Sättigungsremanenz liegt relativ konstant um einen Faktor 1.2 über dem VFTB-Ergebnis. Es ist nicht klar, ob dies auf eine unterschiedliche Geräte-Kalibrierung oder auf die magnetische Sättigung zurückzuführen ist. Probe 495-48-4(78) weicht von diesem Trend ab, was vermutlich

Koerzitivkraft:		MPMS- und VFTB-Ergebnis		Verhältnis MPMS zu VFTB	
Probe Alter, $T_C$	Instr.	$H_C$ [mT]	$H_C^*$ [mT]	bei $H_C$	bei $H_C^*$
470A-8-3(27) 16 Ma, 340°C	MPMS	20.4	20.2	0.79	0.83
	VFTB	25.9	24.2		
238-61-4(6) 34 Ma, 365°C	MPMS	26.7	25.6	0.69	0.76
	VFTB	38.9	33.5		
572D-34-1(99) 16 Ma, 360°C	MPMS	35.2	34.5	0.81	0.85
	VFTB	43.5	40.7		
556-5-2(73) 32 Ma, 305°C	MPMS	34.9	31.9	0.66	0.70
	VFTB	52.9	45.3		
495-48-4(78) 22 Ma, 300°C	MPMS	12.8	12.7	0.47	0.50
	VFTB	27.3	25.5		

\*  $H_C$  ohne paramagnetische Korrektur der Hysterese bestimmt

Tabelle 3.4: Vergleich der Koerzitivkraft aus MPMS- und VFTB-Messungen bei Proben hoher magnetischer Stabilität. Die Abweichungen zwischen den Instrumenten sind vermutlich durch die Kalibrierung bedingt.

auf Unterschiede in der Magnetomineralogie und im Erzgehalt der zwei gemessenen Basaltstücke zurückzuführen ist. Die mit der VFTB bestimmte Koerzitivkraft  $H_C$  ist größer als bei MPMS-Messungen (Tab. 3.4). Dies liegt nur zu einem geringen Teil an der paramagnetischen Korrektur, wie der Vergleich mit  $H_C^*$  ohne diese Korrektur zeigt. Da das Verhältnis zwischen MPMS- und VFTB-Messung relativ konstant ist, kann hier von einem Unterschied in der Kalibrierung der Geräte ausgegangen werden.

Der Vergleich mit den MPMS-Messungen zeigt, daß die mit der VFTB bestimmte Sättigungsmagnetisierung einer von der magnetischen Stabilität abhängigen Korrektur bedarf. Die Korrektur wurde aus den Daten in Tab. 3.3 und unter der Annahme, daß eine Korrektur nur bei  $M_{RS}/M_S > 0.4$  (aus VFTB-Messung) notwendig ist, abgeschätzt und wird im folgenden Sättigungskorrektur genannt. Bei  $0.4 < M_{RS}/M_S < 0.57$  erhöht sich die Sättigungsmagnetisierung um einen Faktor 1.3, bei  $0.57 < M_{RS}/M_S < 0.7$  erhöht sich  $M_S$  um einen Faktor 1.75 und für  $0.7 < M_{RS}/M_S$  um einen Faktor 1.85.

In Tab. 3.5 sind die Mittelwerte der Hystereseparameter  $M_S$  und  $H_C$  der Tmgh-Gruppe für einzelne Altersbereiche angegeben. Auf  $M_S$  wurde die Sättigungskorrektur angewendet. Zur Berechnung der Mittelwerte wurde eine Lognormalverteilung der magnetischen Parameter angenommen. Die 10 bis 40 Ma alten Proben zeigen damit nicht nur bei ihren thermomagnetischen Kurven bzw.  $M_S(T)$ -Kurven, sondern auch bei den Hystereseparametern einen deutlichen Unterschied zu den jüngeren bzw. älteren

Hystereseparameter	Alter			
	0 - 5 Ma	10 - 40 Ma	40 - 69	69 - 125
$M_S$ [ $\text{Am}^2/\text{kg}$ ]	0.9	0.3	—	0.7
$H_C$ [mT]	7	24	—	7

Tabelle 3.5: Mittelwerte der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  nach der Sättigungskorrektur und Koerzitivkraft  $H_C$  der Proben der Tmgh-Gruppe für einzelne Altersbereiche aus VFTB-Messungen.

Proben. Ihre mittlere Sättigungsmagnetisierung liegt um einen Faktor 2 bis 3 unter, ihre Koerzitivkraft um einen Faktor von mehr als 3 über den Werten der anderen Proben.

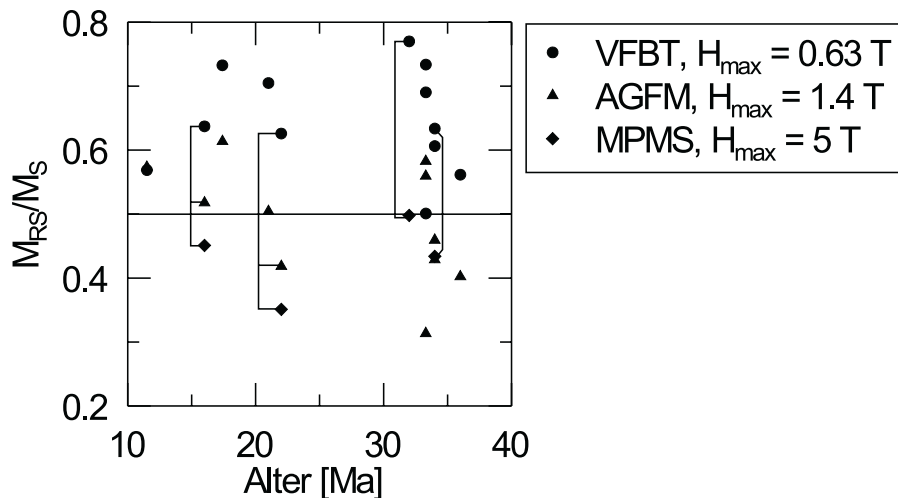


Abbildung 3.13: Mit verschiedenen Meßgeräten bestimmte  $M_{RS}/M_S$ -Werte für 10 bis 40 Ma alte Proben der Tmgh-Gruppe. Nur Proben mit  $M_{RS}/M_S > 0.5$  aus VFTB-Messungen sind dargestellt. Die Ergebnisse der AGFM-Messungen zeigen deutlich niedrigere  $M_{RS}/M_S$ -Verhältnisse, bei den MPMS-Messungen ist  $M_{RS}/M_S \leq 0.5$ . MPMS-Messungen sind durch Linien mit den AGFM- bzw. VFTB-Messungen an der gleichen Probe verbunden. In der Legende sind die Maximalfelder der einzelnen Meßgeräte angegeben.

An 12 der 10 bis 40 Ma alten Proben der Tmgh-Gruppe ergaben VFTB-Messungen  $M_{RS}/M_S > 0.5$ . An diesen Proben wurde  $M_{RS}/M_S$  zusätzlich mit einem *Alternating Gradient Force Magnetometer* (AGFM, *Princeton Measurements*) der *Universität Bremen* bestimmt. Das Maximalfeld des AGFM ist 1.4 T, der paramagnetische Anteil wurde zwischen 1 T und 1.4 T bestimmt. In Abb. 3.13 sind die Ergebnisse der VFTB-, AGFM- und MPMS-Messungen einander gegenübergestellt. Bei den AGFM-Messungen ergeben sich deutlich niedrigere  $M_{RS}/M_S$ -Werte als bei der VFTB. Je höher das maximale Magnetfeld bei der Hysteresemessung ist, umso niedriger ist der gemessene  $M_{RS}/M_S$ -Wert. Probe 556-5-2(73) hat den höchsten  $M_{RS}/M_S$ -Wert bei den VFTB-Messungen, bei der MPMS-Messung ergibt sich  $M_{RS}/M_S = 0.5$ . Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß Proben der Tmgh-Gruppe bei magnetischer Sättigung  $M_{RS}/M_S = 0.5$  nicht überschreiten.

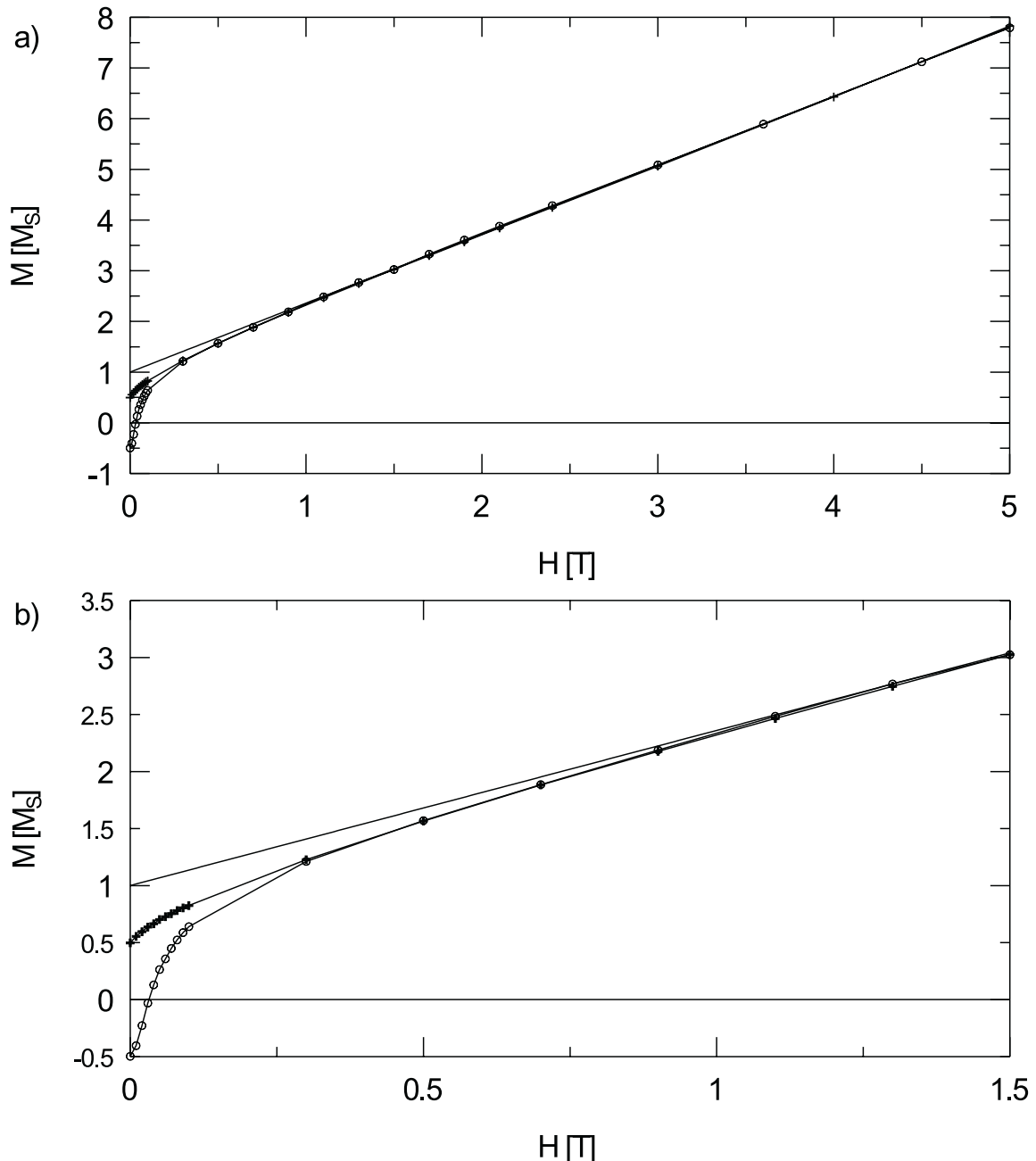


Abbildung 3.14: Hysteresekurve der magnetisch stabilsten Probe 556-5-2(73) der Tmgh-Gruppe, die Magnetisierungsachse ist auf  $M_S$  normiert. In a) ist der Ausschnitt zwischen 0 und 5 T dargestellt. Die Gerade ist ein linearer Fit der Magnetisierung des oberen (Kreuze) und unteren Hysteresese-Astes (Kreise) zwischen 2 und 5 T. Der Ausschnitt zwischen 0 und 1.5 T in b) vergrößert dargestellt. Die Hysteresekurve ist ab 0.3 T geschlossen und mündet zwischen 1 T und 1.5 T in die Gerade ein.

Abb. 3.14 zeigt die mit dem MPMS gemessene Hysteresekurve der Probe 556-5-2(73). Ab 0.3 T sind die Äste der Hysteresekurve geschlossen und damit alle irreversiblen Magnetisierungsprozesse abgeschlossen. Die Titanomagnemit-Phase der Probe ist jedoch erst zwischen 1 T und 1.5 T vollständig magnetisch gesättigt. Diese Beobachtung ist aus verschiedenen Gründen wichtig. Sie erklärt die relativ gute Übereinstimmung von  $M_{RS}$  und  $H_C$  bei den MPMS- und VFTB-Messungen, weil bei beiden Geräten die irreversiblen

Magnetisierungsprozesse abgeschlossen sind. Zum anderen zeigt sich, daß die hier beobachteten Sättigungsfelder, die für ferrimagnetische Stoffe außergewöhnlich hoch sind (z. B. *Soffel*, 1991), auf reversible Magnetisierungsprozesse zurückzuführen sind. Reversible Prozesse bei der Annäherung an die magnetische Sättigung sind die reversible Drehungen der Magnetisierung und der Paraprozeß (*Kneller*, 1962). Letzterer beschreibt die Zunahme der Magnetisierung über den thermodynamischen Gleichgewichtswert der spontanen Magnetisierung bei einer bestimmten Temperatur durch ein äußeres Magnetfeld. Von entscheidender Bedeutung dürfte hier aber die reversible Drehung der Magnetisierung sein, die vom angelegten Magnetfeld  $H$ , der Sättigungsmagnetisierung des Minerals  $M_S$  und der magnetischen Anisotropie abhängt.

$$M = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2} - \dots\right); \quad b \propto \frac{1}{M_S^2} \quad (3.1)$$

Der Verlauf der Magnetisierung bei reversiblen Drehungen in der Nähe der Sättigung ist in (3.1) gegeben (*Chikazumi*, 1964). Eine geringe Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnetit-Phase bei 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalten würde somit die zur magnetischen Sättigung notwendigen hohen Feldstärken qualitativ erklären.



### 3.8 Mikroskopische Bestimmung des Titanomagnetitgehalts

Um aus der Sättigungsmagnetisierung der Basaltproben die Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnetitphase berechnen zu können, muß der Volumenanteil des Titanomagnetits bekannt sein.

An 13 Proben der Tmgh-Gruppe aus allen Altersbereichen wurde der Gesamterzgehalt (Titanomagnetit- und Hämoilmenitgehalt) bestimmt. Dazu wurden Anschliffe von Probenstückchen angefertigt, deren Sättigungsmagnetisierung zuvor gemessen worden war. Die Anschlifffläche wurde systematisch mit der *Nikon DXM1200 Eclipse* Digitalkamera am *Leitz Ortholux Pol* Polarisationsmikroskop aufgenommen. Als ideal für diese Untersuchungen erwies sich das Luftobjektiv mit 50-facher Vergrößerung. Im Vergleich zum Ölobjektiv erscheint die silikatische Matrix einfarbiger und Erze sind später leichter über Kontrastunterschiede zu identifizieren. Der Bildausschnitt ist jeweils  $180 \mu\text{m} \times 145 \mu\text{m}$  groß. Erzkörner können ab einer Größe von ca.  $1 \mu\text{m}$  aufgelöst werden. Um für die Einzelproben jeweils eine ähnliche Anzahl von ca. 50 Einzelbildern aufzunehmen, wurde je nach Größe die gesamte, oder nur ein Viertel oder die Hälfte der Anschlifffläche dokumentiert. Die Bildauschnitte wurden dabei nach einem schachbrettartigen Schema ausgewählt.

Die als Farbbilder (im *jpg*-Format) gespeicherten Bilder wurden mit dem Programm *Corel Photo Paint* ausgewertet. Im Auflicht sind die Erzkörner im Vergleich zur Matrix sehr hell, seltene Sulfide und andere helle Stellen werden wenn nötig schwarz übermalt. Danach wird das Farbbild in ein Graustufenbild umgewandelt und eine Graustufenverteilung erstellt. Aufgrund des Helligkeitsunterschiedes ist diese Verteilung (meist) bimodal, so daß der Schwellenwert in der Helligkeit zwischen Erzen und Matrix leicht gefunden werden kann. Der prozentuale Anteil der Bildpunkte mit einer über dieser Grenze liegenden Helligkeit definiert den Gesamtvolumengehalt der Erze (Erzgehalt).

Zur Unterscheidung von Titanomagnetiten und Hämoilmeniten wurden die Proben im Lichtmikroskop bei gekreuzten Nicols untersucht. Hämoilmenite sind an ihrer optischen Anisotropie zu erkennen. Hierzu wurde das Ölobjektiv mit 50-facher Vergrößerung benutzt. Für jede Probe wurde der Anteil der Hämoilmenite am Erzgehalt aus der Untersuchung von ca. 50 zufällig ausgewählten Einzelkörnern unter Berücksichtigung ihrer Korngröße (Schnittfläche) abgeschätzt. Hämoilmenite wurden in der Hälfte der Proben gefunden. Eine weitere Möglichkeit zur Unterscheidung der ferrimagnetischen Titanomagnetite und der (bei Raumtemperatur paramagnetischen) Hämoilmenite ist durch die Bedeckung mit Ferrofluid, einem Kolloid magnetischer Partikel, gegeben. In der Regel werden hier die stark magnetischen Ferrimagnetika von dem dunklen Ferrofluid bedeckt, während die Hämoilmenite kein Ferrofluid anziehen. Auch diese Methode wurde zum Vergleich mit der optischen Anisotropie genutzt, erwies sich jedoch bei den untersuchten Proben als weniger zuverlässig. Dies ist möglicherweise auf eine geringe Sättigungsmagnetisierung der untersuchten Titanomagnetite zurückzuführen.

Probe	Alter [Ma]	Gerät	$M_S$ Gestein [ $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$ ]	Erzgeh. [Vol.-%]	Hämoilm. [Vol.-%]*	$M_S$ Mineral [ $\frac{\text{kA}}{\text{m}}$ ]	$M_S$ Mineral [ $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$ ]
424-5-1(78)	0.6	VFTB	1.62	2.62	0	176	35.6
424B-5-2(53)	0.6	VFTB	1.35	2.73	1	143	28.9
424B-5-2(53)	0.6	VFTB	1.17	2.38	1	141	28.6
427-9-2(64)	2	VFTB	2.10	3.63	9	181	36.7
505B-2-1(24)	3.9	VSM	0.558	1.17	11	153	31.0
470A-8-3(27)	15.7	VFTB	0.49	0.77	0	182	36.9
470A-8-3(27)	15.7	VSM	0.180	0.54	0	94.3	19.1
572D-34-1(99)	16	VSM	0.417	1.39	0	85.7	17.4
495-48-4(78)	22	VSM	0.320	1.19	16	90.9	18.4
556-5-2(73)	32	VFTB	0.19	1.55	0	34.9	7.07
556-5-2(73)	32	VFTB	0.17	1.28	0	37.8	7.66
556-5-2(73)	32	VSM	0.094	1.34	0	20.0	4.05
238-62-3(108)	34	VFTB	0.68	1.76	0	110	22.3
524-33-3(142)	69	VSM	2.246	2.61	1	248	50.2
355-22-5(52)	78.1	VSM	0.871	1.52	9	180	36.4
550B-29-1(30)	102	VSM	1.165	1.45	12	261	52.8

\*Anteil an Erzphase

Tabelle 3.6: Aus der Sättigungsmagnetisierung des Gesamtgesteins, dem Erzgehalt und dem Anteil der Hämoilmenite am Erzgehalt bestimmte Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnetite und Titanomaghemite ( $M_S$  Mineral).

In Tab. 3.6 sind die Ergebnisse der Erzgehaltbestimmung der 12 Proben dargestellt. An einigen Proben wurden mehrere unabhängige Gesteinsstücke untersucht, um die Zuverlässigkeit der Methode zu überprüfen. Die Proben sind zwischen 0.6 und 102 Ma alt. Die Sättigungsmagnetisierung des Gesamtgesteins wurde durch Hysteresemessungen mit der VFTB (unter Berücksichtigung der Korrektur für Proben hoher magnetischer Stabilität) oder dem  $\mu$ -VSM bestimmt. Die (Volumen-)Sättigungsmagnetisierung (in  $\frac{\text{kA}}{\text{m}}$ ) der Titanomaghemit-Phase ergibt sich aus der Dichte von Ozeanbasalt  $\rho_{\text{Basalt}} \approx 2850 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  (Gebrande, 1982) und dem Volumengehalt der Titanomaghemit-Phase. Außerdem ist ihre (spezifische) Sättigungsmagnetisierung angegeben, wobei für die Titanomagnetite und Titanomaghemite aller Proben die Dichte von TM60  $\rho_{\text{TM60}} \approx 4940 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  (Dunlop und Özdemir, 1997) angenommen wurde. Volumen- und Dichteänderungen mit der Maghemitisation sind hier vernachlässigt.

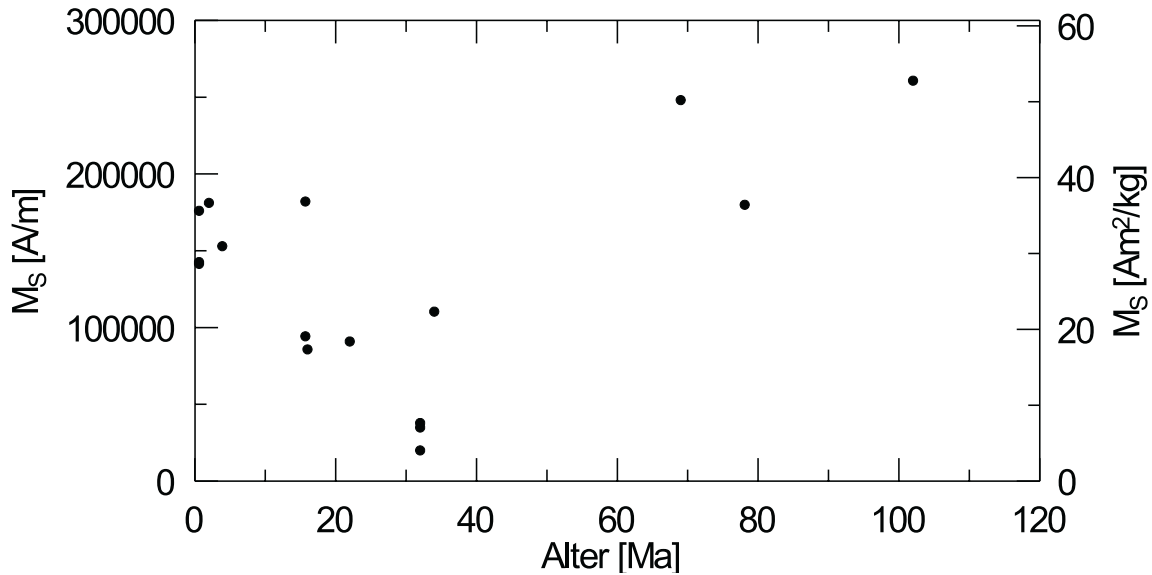


Abbildung 3.15: Altersabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung der Titanomaghemitphase für Proben der Tmgh-Gruppe. Der Titanomaghemit-Gehalt wurde mikroskopisch bestimmt.

Eine gute Übereinstimmung in der Mineral-Sättigungsmagnetisierung ergibt sich bei den zwei Gesteinsstücken der Probe 424B-5-2(53) und bei zwei von drei Gesteinsstücken der Probe 556-5-2(73) (Tab. 3.6). Die zwei Stücke von Probe 470A-8-3(27) weichen jedoch um den Faktor 2 voneinander ab. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die mikroskopische Bestimmung des Titanomaghemit-Gehalts mit großen Fehlern behaftet sein kann. Für die bis 2 Ma alten Proben ergibt sich im Mittel für die Volumenmagnetisierung  $M_S \approx 160 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$  und für die gewichtsbezogene Magnetisierung  $\approx 30 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$ . Dies entspricht in guter Näherung dem von *Bleil und Petersen* (1983) bestimmten Wert, ist jedoch höher als die Volumenmagnetisierung  $M_S = 125 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$  für TM60 (*Dunlop und Özdemir*, 1997). Möglicherweise liegt dies daran, daß nicht alle Titanomaghemit-Körner bei der Erzgehaltbestimmung erfaßt wurden. Insbesondere sehr kleine Körner ( $< 1 \mu\text{m}$ ) könnten davon betroffen sein. Damit ist es möglich, daß die hier bestimmten Mineral-Sättigungsmagnetisierungen systematisch etwas zu groß sind. Bei geringer Korngröße ist auch die Unterscheidung der Titanomaghemite und Hämoilmenite problematisch. Während die mikroskopischen Untersuchungen an Probe 556-5-2(73) keinen Hinweis auf Hämoilmenit geben (Tab. 3.6), konnte dieser bei magnetischen Messungen (Abb. 3.7) nachgewiesen werden.

Die Altersabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung der Titanomaghemitphase ist in Abb. 3.15 dargestellt. Trotz der Streuung der Werte kann ein Minimum in der Mineral-Sättigungsmagnetisierung bei 10 bis 40 Ma alten Proben nachgewiesen werden. Der mittlere Titanomaghemitgehalt aller Proben beträgt 1.7 Vol.-%, die Schwankungsbreite liegt zwischen ca. 0.5 und 3.6 Vol.-%.

### 3.9 Elementbestimmung an Titanomaghemiten mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde

Neben der oben diskutierten Bestimmung der Zusammensetzung aus Curie-Temperatur und Gitterkonstante wurde an ausgewählten Proben die Elementzusammensetzung der Titanomaghemite direkt mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (kurz: Mikrosonde) gemessen. Um insbesondere Aussagen über den Oxidationszustand treffen zu können, wurde neben den Kationen auch Sauerstoff bestimmt. Mikrosonden-Analysen an Titanomaghemiten in Ozeanbasalten wurden von *Petersen et al.* (1979), *Furuta et al.* (1985), *Furuta* (1993), *Xu et al.* (1997b), und *Zhou et al.* (1999) durchgeführt.

Messungen mit der Mikrosonde erlauben die quantitative Elementbestimmung innerhalb eines etwa  $10 \mu\text{m}^3$  großen Analysevolumens an polierten Anschliffen. Dabei wird die Probenoberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl beschossen und die im Analysevolumen enthaltenen Atome zur Aussendung ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt. Das wellenlängendispersive Spektrum der Röntgenstrahlung wird gemessen und mit dem von Standards bekannter Elementzusammensetzung verglichen.

Zur Probenpräparation werden Gesteinsstücke in Kunststoff eingebettet, angeschliffen und poliert. Die Anschlifffläche wurde dann mit Kohlenstoff bedampft. Insgesamt wurden 24 Proben hergestellt.

Die Probenpräparation sowie die Durchführung der Analysen mit einer *Cameca SX50* Mikrosonde erfolgte am *Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie* der *Universität München*. Die *Cameca SX50* verfügt über 5 Spektrometer, die jeweils mit unterschiedlichen Analysekrystallen bestückt werden können. Zur Berechnung der Elementzusammensetzung benutzt die in der Mikrosonde integrierte Software die sogenannte PAP-Korrektur nach *Pouchou und Pichoir* (1984).

Folgende Elemente wurden bestimmt: Fe, Ti, Al, Mg, Mn, Cr, Zn, Ca, Si, S und O. In Tab. 3.7 ist für jedes dieser Elemente das benutzte Spektrometer und der Analysekrystall angegeben. Zusätzlich sind auch die zur Eichung des jeweiligen Elements genutzten Standards und der zugehörige Standardblock angegeben. Bei TMT 4 und TMT 5 handelt es sich um synthetische Titanomagnetite, die eigens als Standard präpariert wurden. Standard TMT 4 besitzt Al- und Mg-Fremdionen und wurde von *Appel und Moll* (1980) synthetisiert (dort als Probe XII.3 bezeichnet, Zusammensetzung:  $\text{Fe}_{2.008}\text{Ti}_{0.602}\text{Al}_{0.24}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_4$ ). Bei TMT 5 handelt es sich um synthetischen TM60 (pers. Mitteilung E. Schmidbauer, Zusammensetzung:  $\text{Fe}_{2.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_4$ ).

Die Messungen wurden bei einem Strahlstrom von 40 nA und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV durchgeführt. Gemessen wurde jeweils die  $\text{K}_\alpha$ -Linie des Elements. Die Messung des Sauerstoffs, die zur Bestimmung des Oxidationsgrades der Titanomaghemite notwendig ist, gilt im allgemeinen als schwierig, da die Position der

Element	Spektrometer	Kristall	Standard	Block
Fe	3	LiF	TMT 5	JM6*
Ti	1	PET	TMT 5	JM6
O	4	PC1	TMT 5	JM6
Al	5	TAP	TMT 4	JM6
Mg	5	TAP	TMT 4	JM6
Mn	3	LiF	BY 21 (Ilmenit)	Bl. 4
Cr	2	LiF	BY 10 (Chromit)	Bl. 4
Zn	2	LiF	ZnS (Sphalerit)	Bl. 2
S**	1	PET	ZnS (Sphalerit)	Bl. 2
Ca	1	PET	Wollastonit	Bl. 2
Si	5	TAP	Wollastonit	Bl. 2

\* eigener Standardblock

\*\* S nicht bei allen Proben gemessen

Tabelle 3.7: Liste der mit der Mikrosonde bestimmten Elemente und dabei benutzten Spektrometer, Analysekrystalle und Standards zur Eichung der Mikrosonde. Außerdem sind die Blöcke, auf denen sich die Standards befinden, angegeben. Der Standardblock "JM6" wurde eigens für die Untersuchungen angefertigt (siehe Text).

$K_{\alpha}$ -Linie des Sauerstoffs von der chemischen Bindung abhängt. Die Röntgenspektren der Standards und der zu untersuchenden Titanomaghemite zeigen jedoch keinen signifikanten Unterschied in der Position der  $K_{\alpha}$ -Linie des Sauerstoffs und es wäre deshalb zu erwarten, daß dieser Effekt keinen Einfluß auf die hier vorgestellten Messungen hat. Die Röntgenspektren der zu untersuchenden Titanomaghemite zeigen außerdem, daß neben den in Tab. 3.7 aufgeführten Elementen keine weiteren Elemente in meßbaren Mengen vorkommen.

Vergleichsmessungen der Standards TMT 4 und TMT 5 mit bekannter Zusammensetzung zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse (Tab. 3.8). Dies gilt auch für Sauerstoff. Die auf TMT 5 geeichten Elemente Fe, Ti und O sind bei der Analyse von TMT 4 in guter Übereinstimmung mit der tatsächlichen Zusammensetzung (maximale Abweichung 0.53 Gew.-% bei Ti). Vergleichsmessungen wurden begleitend zu den Analysen der Titanomaghemite in den Ozeanbasalten durchgeführt, um jeweils die Eichung zu überprüfen.

Die Analysen an den Titanomaghemiten erfolgten meist entlang von Profilen über einzelne Körner. Die Messung von Schwefel erlaubt die Identifizierung der Eisensulfide, die nicht weiter untersucht wurden. Der größte Teil der Titanomaghemite liegt als wenige  $\mu\text{m}$  große, skelettförmige Kristalle vor. Bei ihnen wurden meist auch Si-Anteile gemessen. Dies ist auf einen Beitrag der silikatischen Matrix zum Analysevolumen zurückzuführen. Im folgenden werden nur Analysen mit einem Si-Anteil  $< 0.1$  Gew.-% berücksichtigt. Die

Messung von TMT 4: Fe, Ti und O sind auf TMT 5 geeicht							
Element	Sollwert [Gew.-%]	Meßwerte [Gew.-%]			Durchschnitt [Gew.-%]	Abweichung	
						*	**
Fe	52.13	52.2	52.8	52.4	52.47	+0.34	0.31
Ti	13.40	13.0	12.8	12.8	12.87	-0.53	0.12
Al	3.01	3.0	3.0	3.0	3.00	-0.01	0
Mg	1.70	1.7	1.6	1.7	1.67	-0.03	0.06
O	29.76	30.1	29.9	29.9	29.97	+0.21	0.12
Summe	100	100.0	100.2	99.8	100	0	

Messung von TMT 5: Fe, Ti und O sind auf TMT 5 geeicht							
Element	Sollwert [Gew.-%]	Meßwerte [Gew.-%]			Durchschnitt [Gew.-%]	Abweichung	
						*	**
Fe	59.11	58.5	58.4	59.2	58.7	-0.41	0.44
Ti	12.67	12.7	12.6	12.6	12.63	-0.04	0.06
O	28.22	28.3	28.8	28.2	28.43	+0.21	0.32
Summe	100	99.5	99.8	100.0	99.76	-0.34	

\* vom Sollwert, in absoluten Gew.-%

\*\* Standardabweichung

Tabelle 3.8: Drei Vergleichsmessungen (Meßwerte) auf Standard TMT 4 mit bekannter Zusammensetzung (Sollwert) und drei Vergleichsmessungen auf TMT 5. Die Eichung für die Elemente Fe, Ti, und O erfolgte jeweils an TMT 5, Al und Mg wurden auf TMT 4 geeicht. Die größte Abweichung zwischen den Standards wird bei Ti (0.53 Gew.-%) gemessen.

untersuchten Titanomaghemite sind meist zwischen 10 und 30  $\mu\text{m}$  groß, in Einzelfällen auch größer.

Der gemessene Gehalt an Fremdionen bei den Titanomaghemiten beträgt: 0.8 bis 1.2 Gew.-% Aluminium, 0.2 bis 0.4 Gew.-% Magnesium, 0.4 Gew.-% Mangan und 0.1 Gew.-% Kalzium. Der Gehalt an Zn und Cr ist in der Regel  $< 0.1$  Gew.-%. Eine Ausnahme bildet Probe 77B-54-1(18), die zwischen 0.1 und 6.3 Gew.-% Cr enthält. Bei ihr sinkt der Ti-Gehalt bei zunehmendem Cr-Gehalt.

Die Parameter  $x'$  und  $z'$  wurden analog zu der in *Zhou et al.* (1999) beschriebenen Methode berechnet. Der Parameter  $x'$  bestimmt sich aus der Anzahl der Ti-Atome pro 4 O-Atome. Für den Oxidationsparameter  $z'$  müssen die Fremdionen berücksichtigt werden. Zunächst wird die Anzahl aller Kationen  $K$  pro 4 O-Atome berechnet. Diese ist bei nicht oxidierten Titanomagnetiten 3 und bei Titanomaghemiten entsprechend kleiner. Der Oxidationsgrad berechnet sich gemäß (3.2).

$$z' = 3 \frac{3 - K}{1 + x'} \quad (3.2)$$

Bei den Analysen an Titanomagnetiten ergaben sich zwei Probleme. Die Gesamtsumme der Gewichtsprozent liegt bei allen Analysen nur zwischen 97 und 99 Gew.-%, und bei vielen Analysen ergeben sich Zusammensetzungen mit  $z' < 0$ , d. h. es wurden mehr als 3 Kationen pro 4 O-Atome gemessen. Damit ergeben die Messungen entweder zu viele Kationen oder zu wenig Sauerstoffatome. Da die Gesamtsumme der Gewichtsprozent immer unter 100 % liegt ist zu vermuten, daß der Fehler in der Sauerstoffmessung liegt.

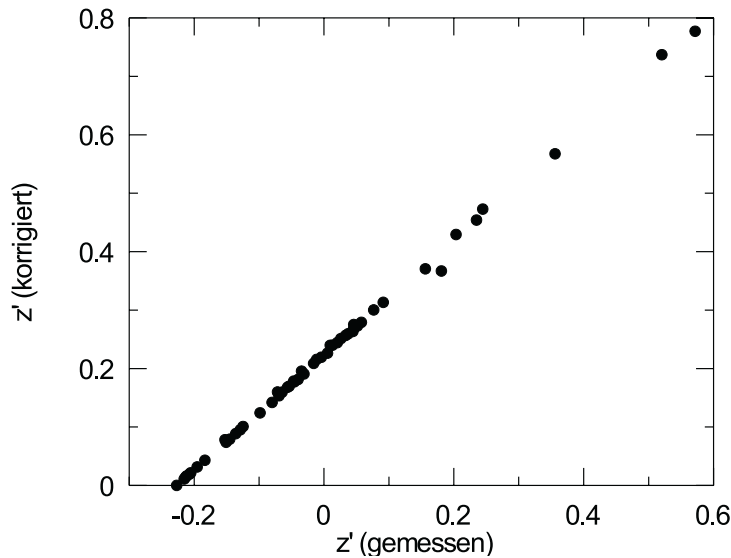


Abbildung 3.16: Die korrigierten Werte für  $z'$ , aufgetragen gegen die gemessenen Werte  $z'$  für alle im folgenden behandelten Analysen (Durchführung der Sauerstoff-Korrektur siehe Text).

Unter der Annahme, daß der Fehler bei der Sauerstoffmessung liegt und bei allen Proben konstant ist, können die gemessenen Oxidationsgrade korrigiert werden. Dazu wird weiter angenommen, daß die Analyse mit dem geringsten Oxidationsgrad (gemessen:  $z' = -0.23$ ) einem nicht oxidierten Titanomagnetit entspricht. Der Sauerstoffgehalt dieser Analyse muß mit einem Faktor 1.041 multipliziert werden, um  $z' = 0$  zu ergeben. Abb. 3.16 zeigt die gemessenen Werte für  $z'$  sowie die korrigierten Werte, bei allen Analysen wurde der gemessene Sauerstoffgehalt mit dem Faktor 1.041 multipliziert. Mit dieser Sauerstoff-Korrektur liegen die Werte für  $z'$  zwischen 0 und ca. 0.8,  $x'$  liegt im Mittel bei 0.59 und hat eine Standardabweichung von 0.02 (Mittelwert aller Analysen außer Probe 77B-54-1(18) mit hohem Cr-Gehalt). Die Korrektur führt entsprechend zu höheren Gesamtsummen der Gewichtsprozent, diese liegen mit 99.7 Gew.-% (Standardabweichung 0.04 Gew.-%) nahe an der erwarteten Gesamtsumme von 100 Gew.-%. Dies ist ein Indiz dafür, daß die durchgeführte Sauerstoff-Korrektur gerechtfertigt ist.

In Tab. 3.9 sind die Mittelwerte von  $x'$  und  $z'$  der einzelnen Proben angegeben. Die höchsten Oxidationsgrade werden bei der 11.5 Ma alten Probe 396B-15-3(80) und der 67.5 Ma alten Probe 354-19-4(26) beobachtet. Mit  $z' \approx 0.8$  entspricht dieses Ergebnis in etwa dem aus der Gitterkonstante und der Curie-Temperatur bestimmten Oxidationsgrad für Proben, die älter als 10 Ma sind. Die 36 Ma alte Probe 77B-54-1(18) zeigt einen

Probe	Alter [Ma]	Anzahl der Analysen	Mittelwert		Standardabweichung	
			$x'$	$z'$	$x'$	$z'$
424-4-6(139)	0.6	1	0.59	0.17	–	–
507B-1-1(56)	0.7	8	0.60	0.19	0.01	0.12
425-7-1(45)	2	7	0.56	0.22	0.02	0.05
505B-2-1(24)	3.9	1	0.56	0.08	–	–
157-49-2(131)	8	25	0.6	0.14	0.01	0.09
396B-15-3(80)	11.5	1	0.61	0.78	–	–
77B-54-1(18)	36	7	0.53*	0.28	0.04	0.10
354-19-4(26)	67.5	1	0.54	0.77	–	–

\* Ti- und Cr-Gehalt

Tabelle 3.9: Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen an 8 Proben. Angegeben sind die Mittelwerte und die Standardabweichung von  $x'$  und  $z'$  nach der Sauerstoff-Korrektur. Bei Probe 77B-54-1(18) bezieht sich  $x'$  auf den Ti- und Cr-Gehalt.

deutlich niedrigeren Oxidationsgrad, sie unterscheidet sich aber auch durch den teilweise hohen Cr-Anteil von den anderen Proben. Für sie wurde  $x'$  aus der Anzahl der Ti- und Cr- Atome pro 4 O-Atome berechnet, da Ti- und Cr-Anteile negativ korrelieren. Bei Proben mit mehreren Analysen wurde für beide Parameter die Standardabweichung berechnet. Bei  $x'$  ist die Standardabweichung gering und zeigt damit einen einheitlichen Ti-Gehalt bei allen Analysen. Die hohen Standardabweichungen bei  $z'$  sind nicht unbedingt Meßfehlern zuzuschreiben, sondern unterschiedlichen Oxidationsgraden einzelner Titanomaghemit-Körner bzw. Oxidationsgradienten innerhalb der Körner. Der Oxidationsgrad nimmt zum Kornzentrum ab (z. B. *Petersen et al.*, 1979; *Furuta et al.*, 1985; *Furuta*, 1993) und ist bei kleinen Körnern höher als bei großen Körnern (z. B. *Kent und Gee*, 1994).

In Abb. 3.17 sind die Mittelwerte der einzelnen Proben aus Tab. 3.9 im ternären System dargestellt. Die Messungen erlauben keine Aussage über den Oxidationsmechanismus.

Eine Aussage über den mittleren Oxidationsgrad der Titanomaghemite einer Probe ist wegen der oben diskutierten unterschiedlichen Oxidationsgrade der einzelnen Körner und innerhalb einzelner Körner nur bei einer großen Anzahl von Einzelmessungen möglich. Dies ist ein Nachteil der Mikrosonden-Analysen gegenüber magnetischen Messungen, bei denen grundsätzlich über alle magnetischen Partikel gemittelt wird. Andererseits weisen sie den Vorteil auf, daß im Gegensatz zu den magnetischen Messungen einzelne Körner untersucht werden können.

An Probe 507B-1-1(56) wurden Analysen im Zentrum von 8 Titanomaghemiten mit unterschiedlicher Korngröße durchgeführt. Die Korngröße wurde aus der Anschnittfläche



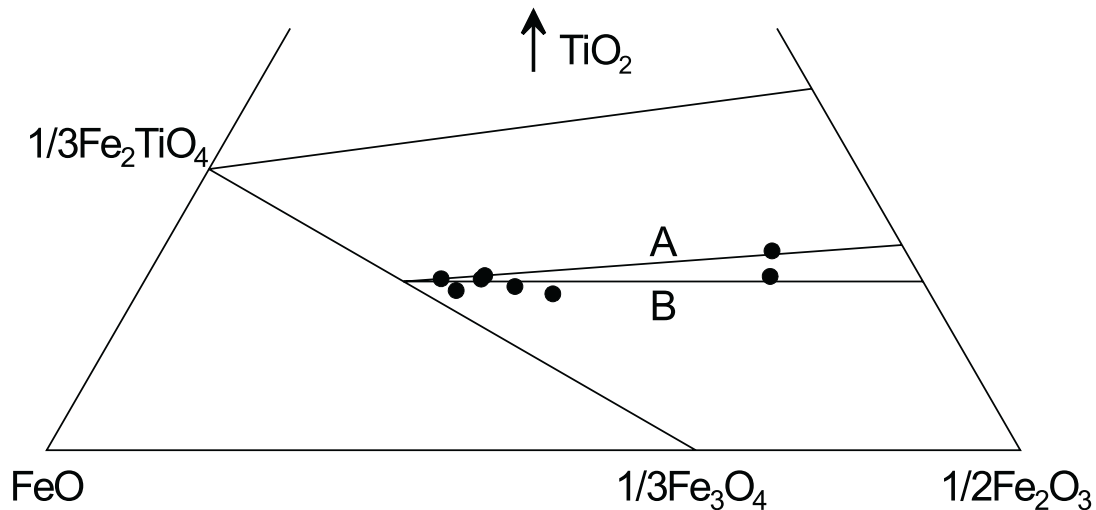


Abbildung 3.17: Ternäres System mit den Ergebnissen aus Tab. 3.9 und den Oxidationspfaden für TM60 nach dem Eisenauswanderungsmodell (A) und nach dem Modell von *Readman und O'Reilly* (1972) (B). Es sind nur die Mittelwerte der einzelnen Proben dargestellt. Die hier untersuchten Proben erlauben keine Aussage über den Oxidationspfad.

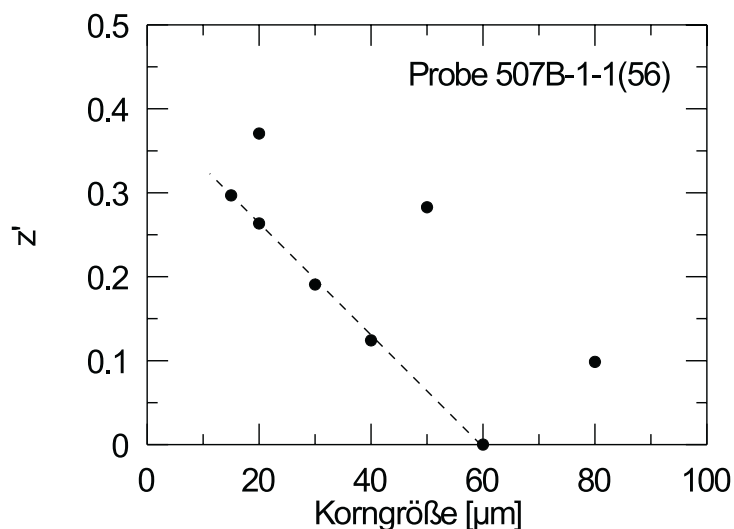


Abbildung 3.18: Oxidationsgrad im Zentrum einzelner Titanomagnetitkörner unterschiedlicher Korngröße der Probe 507B-1-1(56). Die gestrichelte Gerade zeigt den Trend zu niedrigeren Oxidationsgraden bei größeren Kristallen (siehe Text).

bestimmt, die Ausdehnung der Kristalle senkrecht zur Anschnittfläche ist unbekannt. Damit ist die Korngröße ein Maß für den maximalen Abstand des Analysevolumens (im Zentrum des Korns) zum Kornrand. Je größer die Körner sind, umso geringer ist  $z'$  (Abb. 3.18). Bei fünf der Körner zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $z'$  und der Korngröße (gestrichelte Linie in Abb. 3.18), während 3 Analysen deutlich zu höheren Oxidationsgraden verschoben sind. Die abweichenden Analysen sind vermutlich dadurch zu erklären, daß die Schnittflächen hier näher am Außenrand des Korns liegen als im

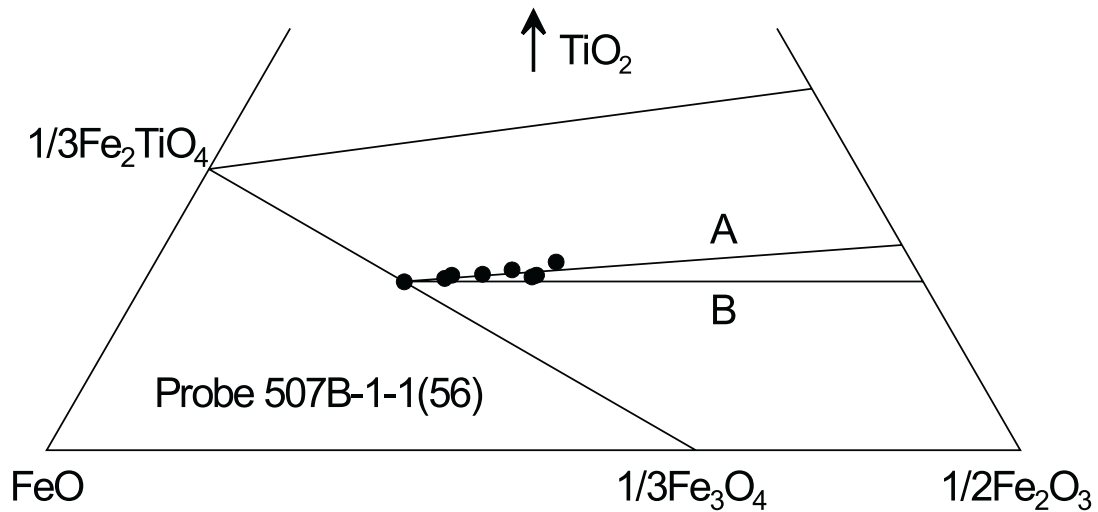


Abbildung 3.19: Die Zusammensetzungen der Titanomaghemite aus Abb. 3.18 liegen auf dem Oxidationspfad für das Eisenauswanderungsmodell (A).

Mikroskop erkennbar. Zwischen dem  $15 \mu\text{m}$  und dem  $60 \mu\text{m}$  großen Korn besteht eine Differenz des Oxidationsgrades  $z'$  von  $\approx 0.3$ . Es zeigt sich außerdem, daß die Zusammensetzungen dieser Proben auf dem Oxidationspfad für das Eisenauswanderungsmodell liegen (Abb. 3.19).

Bei den Untersuchungen mit der Mikrosonde erwies sich die absolute Bestimmung des Oxidationsgrades als schwierig. Die dazu vorgestellten Ergebnisse sind nur unter den für die Sauerstoff-Korrektur getroffenen Annahmen gültig. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, daß zumindest die gemessenen Differenzen des Oxidationsgrades verschiedener Titanomaghemit-Körner richtig sind.

### 3.10 Diskussion der Altersabhängigkeit der magnetischen Parameter

In diesem Abschnitt sollen die bereits vorgestellten Einzelergebnisse in einen Zusammenhang gestellt werden. Dabei sollen Ursache und Auswirkung der Altersabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung betrachtet werden. Der besondere magnetomineralogische Zustand der 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte verdient dabei besonderes Augenmerk.

Die folgenden Überlegungen beziehen sich auf die Proben der Tmgh-Gruppe, die mit 52 von 93 Proben den größten Anteil der insgesamt untersuchten Proben darstellen. Die 18 Proben der Zwei- $T_C$ -Gruppe zeigen ähnliche Hystereseparameter wie die altersgleichen Proben der Tmgh-Gruppe. Ihr magnetisches Verhalten könnte deshalb durch die gleichen Prozesse gesteuert werden wie das der Tmgh-Gruppe, eine Beeinflussung durch andere Magnetominerale ist aber nicht auszuschließen. Die 11 Proben der Geringe- $T_C$ -Gruppe hingegen zeigen eine deutliche Abweichung von der Altersabhängigkeit der Tmgh-Gruppe. Bei ihnen handelt es sich vermutlich um nicht oder wenig oxidierte Titanomagnetite.

Es ist bekannt, daß bei Ozeanbasalten kleinräumige Änderungen in den magnetischen Eigenschaften auftreten können. Davon sind insbesondere die Bereiche der Pillow-Ränder betroffen (z. B. *Ryall und Ade-Hall, 1975*). Die beobachtete Variation der magnetischen Parameter kann jedoch nicht auf diesen Effekt zurückgeführt werden, da sie eine Altersabhängigkeit aufweist und bei der Probenauswahl der Abstand zum Pillow-Rand nicht berücksichtigt wurde und dieser als zufällig anzunehmen ist.

Die beobachtete Altersabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung der Ozeanbasalte läßt sich prinzipiell durch entsprechende Variationen der Sättigungsmagnetisierung der Titanomaghemit-Phase, des Titanomaghemitgehalts oder einer Kombination aus beiden Effekten erklären. Die Bestimmung des Titanomaghemitgehalts zeigt für eine Auswahl von Proben, daß diese Altersabhängigkeit nicht auf eine Änderung des Titanomaghemitgehalts, sondern auf eine Änderung der Sättigungsmagnetisierung der Titanomaghemite zurückzuführen ist (Abschnitt 3.8). Außerdem tritt die Altersabhängigkeit von  $M_S$  sowohl bei den Proben aus dem Atlantischen wie dem Pazifischen Ozean auf. Obwohl deutliche Unterschiede im Titanomaghemit-Gehalt einzelner Proben beobachtet wurden, ist die von *Johnson und Pariso (1993)* vorgeschlagene systematische Änderung des Titanomaghemitgehalts mit dem Alter jedoch unwahrscheinlich, da sie simultan im Atlantischen und im Pazifischen Ozean auftreten müßte. Die in Abb. 3.20 dargestellten Bohrlokationen für die Tmgh- und Zwei- $T_C$ -Gruppe zeigen die Abdeckung des Atlantischen wie Pazifischen Ozeans durch Proben. Der rot gefärbte Teil der ozeanischen Kruste (Abb. 3.20) zeigt die globale Verteilung der 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte.

Die Abnahme der Mineral-Sättigungsmagnetisierung auf ein Drittel ihres Anfangswertes in den ersten 10 bis 40 Ma ist mit einer Änderung der Curie-Temperatur und des Néel Kurventyps verbunden und damit auf chemische Änderungen zurückzuführen.

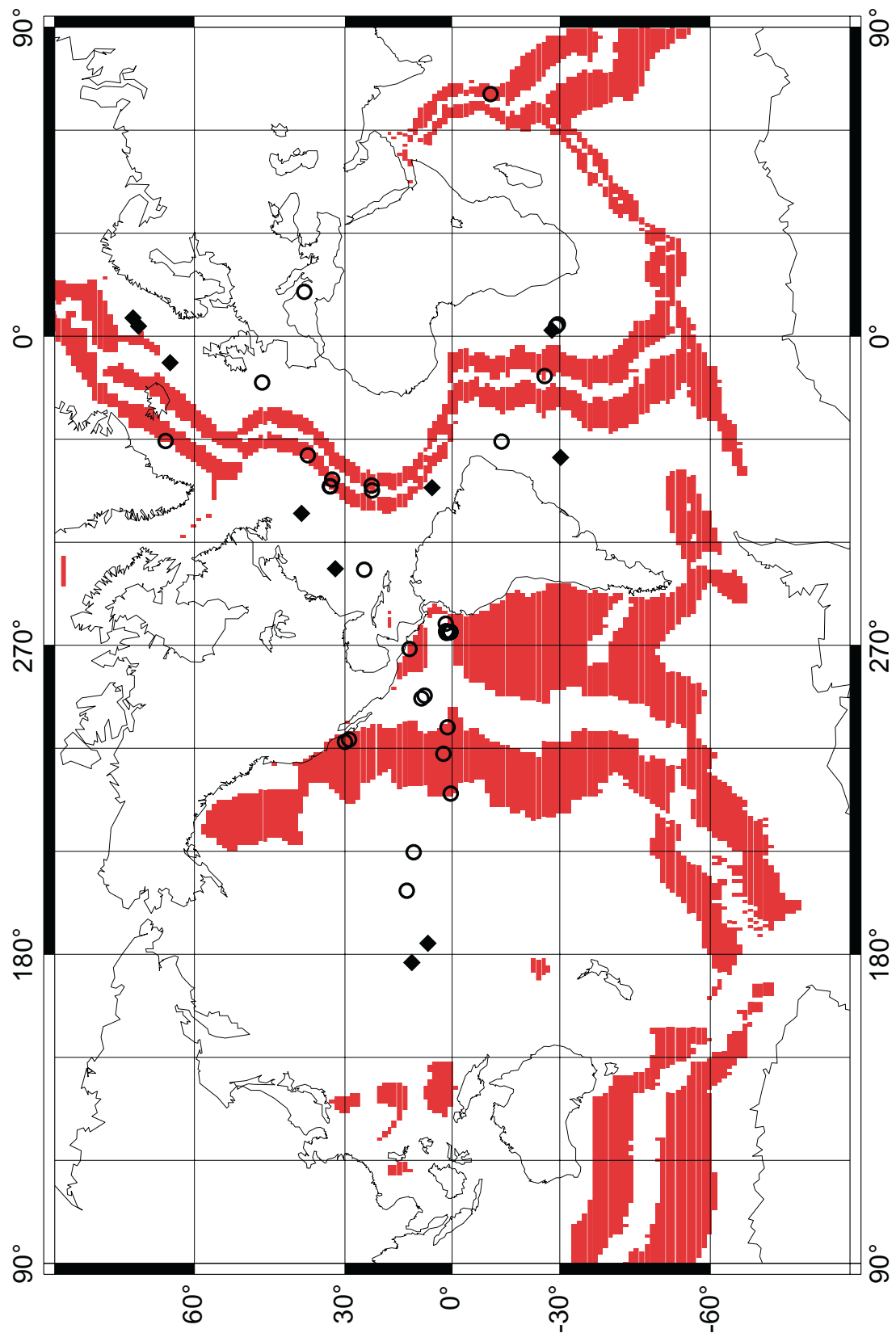


Abbildung 3.20: Globale Verteilung der 10 bis 40 Ma alten ozeanischen Kruste (in rot, Altersdaten aus Müller *et al.*, 1997) und ODP-Bohrlokalationen der Proben der Tmgh-Gruppe (Kreise) und Zwei-TC-Gruppe (Rauten). Die 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte zeichnen sich einheitlich durch außergewöhnliche magnetomineralogische Eigenschaften aus, die demnach durch einen globalen Prozeß gesteuert werden (siehe Text).

Mineralogische Untersuchungen (Abschnitt 3.4 und Abschnitt 3.9) an ausgewählten Proben bestätigen, daß es sich hierbei um eine fortschreitende Tieftemperaturoxidation (bis  $z' \approx 0.9$ ) handelt, wobei die Ausgangszusammensetzung in etwa TM60 entspricht. Die beobachteten Curie-Temperaturen und Néel Kurventypen sind ebenfalls charakteristisch für diesen Prozeß.

Wie in Abschnitt 2.3 bzw. Abschnitt 2.4 diskutiert wurde, entspricht die Sättigungsmagnetisierung eines Ferrimagnetikums der Differenz der Untergittermagnetisierungen. Bei Titanomagnetiten ist die von Fe-Ionen in Oktaederlücken (B-Gitterplätze) getragene Untergittermagnetisierung größer als die von Fe-Ionen in den Tetraederlücken (A-Gitterplätze) getragene Untergittermagnetisierung. Eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung ergibt sich damit durch die bevorzugte Auswanderung von Fe-Ionen aus B-Gitterplätzen.

Dies wird durch Untersuchungen an synthetischen Titanomaghemiten bestätigt, die – abhängig vom Fremdionengehalt – eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit dem Oxidationsgrad oder ein Minimum bei  $M_S$  für mittlere Oxidationsgrade aufweisen (Özdemir und O'Reilly, 1981). Die bei synthetischen Titanomaghemiten beobachtete Variation von  $M_S$  mit dem Oxidationsgrad ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei den Ozeanbasalten. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Oxidationsbedingungen zurückzuführen. Die synthetischen Proben werden bei höheren Temperaturen in viel kürzerer Zeit (Stunden bis Tage) oxidiert als am Ozeanboden.

Die Zunahme der Mineral-Sättigungsmagnetisierung bei mehr als 40 Ma alten Ozeanbasalten ist ebenfalls auf chemische Änderungen zurückzuführen. Diese äußern sich zwar nicht in einer Erhöhung der Curie-Temperatur und damit des Oxidationsgrades, aber das Maximum bei  $M_S(T)$  oberhalb der Raumtemperatur wird nicht mehr beobachtet. Die Änderung hin zu  $M_S(T)$ -Kurven mit einem Maximum unterhalb der Raumtemperatur ist ein Beleg für magnetomineralogische Änderungen. Da hierbei der Titanomaghemit erhalten bleibt, ist es wahrscheinlich, daß sich die Fe-Ionen-Verteilung des Titanomaghemits entsprechend verändert. Um dabei die beobachtete Zunahme der Sättigungsmagnetisierung zu erklären, müßten Fe-Ionen des magnetisch schwächeren A-Gitters in das dominierende B-Gitter diffundieren.

Auf den ähnlichen Verlauf der Altersabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung und der NRM-Intensität wurde bereits hingewiesen. In Tab. 3.10 werden die gemittelten Werte für die Sättigungsmagnetisierung und die NRM-Intensität in verschiedenen Altersabschnitten verglichen. Die dabei betrachteten Altersbereiche entsprechen den mittelozeanischen Rücken mit hohen Amplituden der ozeanischen Magnetfeldanomalien (0 bis 5 Ma), den geringen Amplituden bei  $\approx 20$  Ma alter ozeanischer Kruste (der hier betrachtete Altersbereich ist 10 bis 40 Ma bei  $M_S$  und 10 bis 30 Ma bei der NRM-Intensität) sowie den wieder erhöhten Amplituden bei noch älterer ozeanischer Kruste.

Parameter	bezogen auf:	Altersbereich		
		0 - 5 Ma	10 - 40 Ma	69 - 125
$M_S$ [ $\frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$ ]	Gestein	0.9	0.3	0.7
$M_S$ [%]	Anfangswert	100	33	78
NRM* [%]	Anfangswert	100	28**	70
$M_S$ *** [ $\frac{\text{kA}}{\text{m}}$ ]	Mineral	120	40	90

\* nach *Bleil und Petersen* (1983)

\*\* Altersbereich 10 - 30 Ma

\*\*\* geschätzt

Tabelle 3.10: Vergleich der Sättigungsmagnetisierung und der NRM-Intensität nach *Bleil und Petersen* (1983) für verschiedene Altersbereiche. Angegeben ist die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  der Ozeanbasalte (Gestein) in absoluten Werten sowie in Prozent des Anfangswertes (Wert im Altersbereich 0 - 5 Ma). Die Variation der NRM-Intensitäten (ebenfalls in Prozent des Anfangswertes) entsprechen der Variation der Sättigungsmagnetisierung. Die durchschnittliche Sättigungsmagnetisierung der Titanomagnetite bzw. Titanomaghemite (Mineral) wurde geschätzt (siehe Text).

Die relativen Änderungen der NRM-Intensität entsprechen in guter Näherung den relativen Änderungen der Sättigungsmagnetisierung (Tab. 3.10). Da davon auszugehen ist, daß eine Änderung der Mineral-Sättigungsmagnetisierung eine entsprechende Änderung der NRM-Intensität mit sich bringt, kann die Altersabhängigkeit der NRM-Intensität (und der Amplituden der Magnetfeldanomalien) auf die der Mineral-Sättigungsmagnetisierung und damit auf die Tieftemperaturoxidation sowie die hier postulierte – von der Oxidation unabhängige – Diffusion der Fe-Ionen zurückgeführt werden.

Unter der Annahme, daß die Sättigungsmagnetisierung der ursprünglichen Titanomagnetite in etwa der von TM60 entspricht, läßt sich die durchschnittliche Mineral-Sättigungsmagnetisierung in den einzelnen Altersbereichen grob abschätzen (Tab. 3.10). Die so erhaltenen Werte sind vergleichbar mit dem Ergebnis der mikroskopischen Bestimmung des Titanomaghemitgehalts. Für die 10 bis 40 Ma alten Proben leitet sich daraus eine mittlere Sättigungsmagnetisierung der Titanomaghemite von etwa  $40 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$  ab.

Ein weiteres interessantes Phänomen ist das Maximum der magnetischen Stabilität, das altersgleich mit dem Minimum der Sättigungsmagnetisierung bei den 10 bis 40 Ma alten Proben auftritt. In Abb. 3.21 ist die Koerzitivkraft der Tmgh-Proben gegen ihre Sättigungsmagnetisierung dargestellt. Diese Darstellung legt einen Zusammenhang zwischen der magnetischen Stabilität und der Mineral-Sättigungsmagnetisierung nahe. Es müssen jedoch weitere Faktoren berücksichtigt werden, die einen Einfluß auf die magnetische Stabilität haben. Dies sind Domänenzustand, magnetokristalline Anisotropie, magnetoelastische Anisotropie und innere Spannungen (z. B. *Dunlop und Özdemir*, 1997), die sich mit der Tieftemperaturoxidation ändern können.

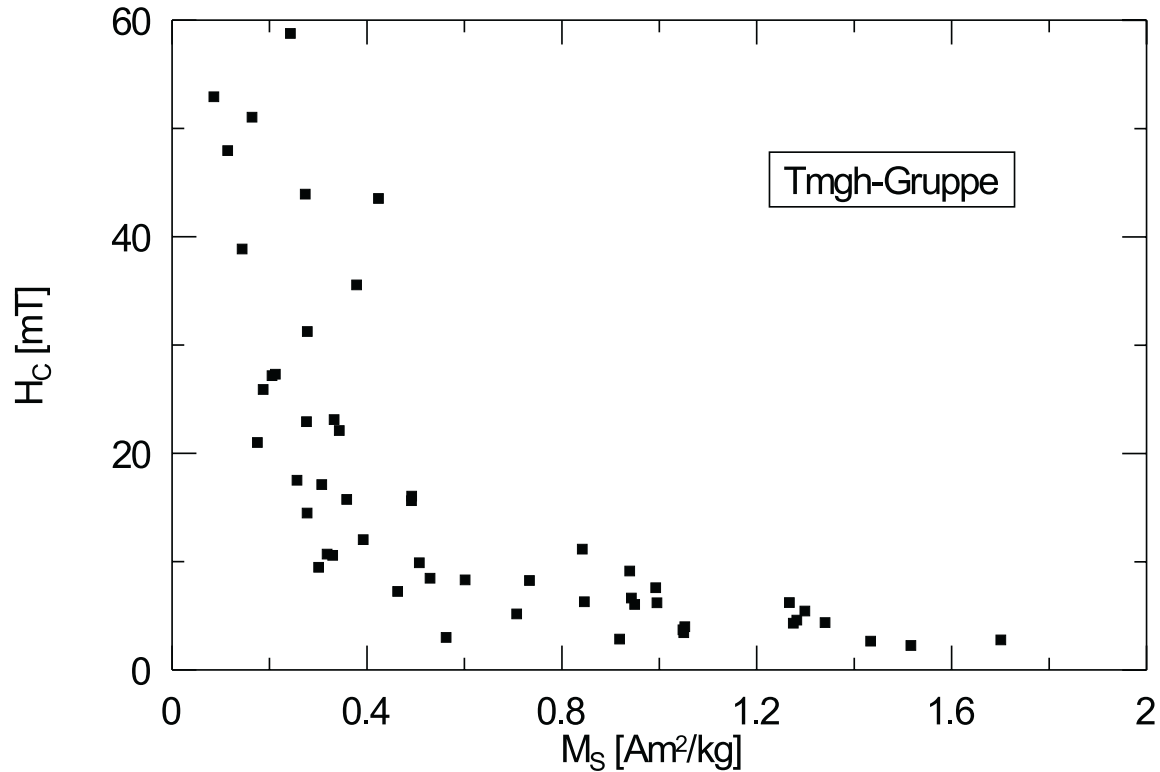


Abbildung 3.21: Koerzitivkraft  $H_C$  gegen Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  für Proben der Tmgh-Gruppe (Daten aus VFTB-Messungen,  $M_S$  nach Sättigungskorrektur). Die magnetische Stabilität, ausgedrückt durch  $H_C$ , zeigt eine Abhängigkeit von der Sättigungsmagnetisierung.

Für die meisten der 0 bis 10 Ma alten Proben gilt  $0.05 < M_{RS}/M_S < 0.4$ . Daraus läßt sich schließen, daß es sich um MD oder PSD-Teilchen handelt (bei strikter Beachtung der Kriterien nach *Day et al.* (1977) PSD-Teilchen). Das gleiche gilt für die Proben, die älter als 40 Ma sind. Die Proben im Maximum der magnetischen Stabilität hingegen weisen meist  $0.4 < M_{RS}/M_S \leq 0.5$  auf und geben damit keinen Hinweis auf eine Kontrolle der magnetischen Stabilität durch eine kubische magnetokristalline Anisotropie, wie sie von *Gee und Kent* (1995) für Ozeanbasalte vorgeschlagen wurde. Bei zufällig verteilten SD-Partikeln mit uniaxialer Anisotropie ist  $M_{RS}/M_S = 0.5$  (*Stoner und Wohlfarth*, 1948). Ein Einfluß der uniaxialen Formanisotropie ist unwahrscheinlich, da sie eine Abnahme der magnetischen Stabilität mit abnehmender Mineral-Sättigungsmagnetisierung zur Folge hätte (*Dunlop und Özdemir*, 1997). Damit ist anzunehmen, daß die Titanomagnetit-Partikel der magnetisch stabilsten Proben der Tmgh-Gruppe Einbereichsteilchen mit überwiegender magnetoelastischer Anisotropie sind. Auf eine magnetoelastische Kontrolle der magnetischen Stabilität verweisen auch Untersuchungen an Titanomagnetiten in jungen Ozeanbasalten (*Hodych*, 1982), an natürlichen und synthetischen Titanomagnetiten (*Appel*, 1983) und an synthetischen Titanomagnetiten (*Özdemir und O'Reilly*, 1981).

Für TM60-Partikel liegt die Grenze zwischen Ein- und Mehrbereichsverhalten bei  $0.6 \mu\text{m}$  (*Soffel*, 1971). Eine derartige Änderung des Domänenzustands mit dem Alter

kann sicherlich nicht auf eine systematische Variation der Korngröße zurückzuführen sein. Diese wäre, ebenso wie eine systematische Variation im Erzgehalt, äußerst unwahrscheinlich und ist außerdem mikroskopisch nicht erkennbar.

Ein theoretisches Modell, das die beobachtete Variation des Domänenzustands gut erklären kann, stammt von *Moskowitz* (1980). Er berechnete die Korngrößen-Grenzen der einzelnen Domänenzustände bei TM60 mit unterschiedlichem Oxidationsgrad  $0 \geq z \geq 0.8$  unter der Annahme, daß mit Zunahme des Oxidationsgrades die Curie-Temperatur zunimmt und daß die Sättigungsmagnetisierung, die Kristallanisotropie-Konstante und die Magnetostruktionskonstante abnehmen. Nach seinen Berechnungen ergibt sich für nicht oxidierten TM60 mit Korngrößen von  $0.5 \mu\text{m}$  bis  $40 \mu\text{m}$  ein PSD-Zustand. Mit der Oxidation verringert sich die Domänenzahl. Bei  $2.5 \mu\text{m}$  großen Körnern, die für Ozeanbasalte als typisch angesehen werden können, wird bei  $z \geq 0.7$  ein SD-Zustand erreicht, bei  $10 \mu\text{m}$  großen Körnern wird der SD-Zustand bei  $z \geq 0.8$  erreicht. Dies ist mit den hier vorgestellten Daten in guter Übereinstimmung. Die Abnahme der magnetischen Stabilität bei Proben, die älter als 40 Ma sind, würde sich analog zu dem Modell von *Moskowitz* (1980) durch die beobachtete Zunahme der Sättigungsmagnetisierung erklären lassen. Mit der Sättigungsmagnetisierung steigt die Streufeld-Energie der individuellen Titanomaghemit-Körner, es ist daher zu erwarten, daß ein PSD- oder MD-Zustand gegenüber dem SD-Zustand bevorzugt wird.

Die vergleichsweise hohe magnetische Stabilität der Titanomaghemite mit  $z \approx 0.7$  ist schon aus Untersuchungen der natürlichen remanenten Magnetisierung NRM der Ozeanbasalte bekannt (*Petersen und Körner*, 1994). Sie drückt sich in hohen Werten des *median destructive field* (MDF) der natürlichen remanenten Magnetisierung aus. Das MDF gibt dabei die Stärke eines magnetischen Wechselfeldes an, bei dem die Hälfte der NRM-Intensität abmagnetisiert wird (z. B. *Soffel*, 1991). *Petersen und Körner* (1994) erklären die anfängliche Zunahme der magnetischen Stabilität durch den Aufbau magnetischer Spannungen, die Abnahme der magnetischen Stabilität bei  $z \geq 0.7$  durch den Abbau innerer Spannungen. Nach *Petersen und Vali* (1987) nehmen die inneren Spannungen zu, wenn bei einem Korn die äußeren Bereiche stärker oxidiert sind und damit eine geringere Gitterkonstante haben als der Kern des Korns. Wird bei diesem Prozeß die Bruchspannung des Korns überschritten, dann entstehen die sogenannten Schrumpfrisse (Abb. 3.22), die zu einem Abbau der inneren Spannungen führen. Schrumpfrisse treten jedoch nur bei Körnern größer als  $5 \mu\text{m}$  und schon bei einem Oxidationsgrad  $0.23 < z < 0.37$  auf (*Petersen und Vali*, 1987). Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß dieses Phänomen für die hier beobachtete hohe magnetische Stabilität bei  $z \approx 0.7$  eine Rolle spielt.

Der hier geführte Nachweis einer hohen magnetischen Stabilität der Titanomaghemite in den 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalten ist zusammen mit der hohen magnetischen Stabilität der NRM (*Petersen und Körner*, 1994) ein weiteres Indiz dafür, daß die Titanomaghemite die Remanenzträger in diesen Ozeanbasalten sind.



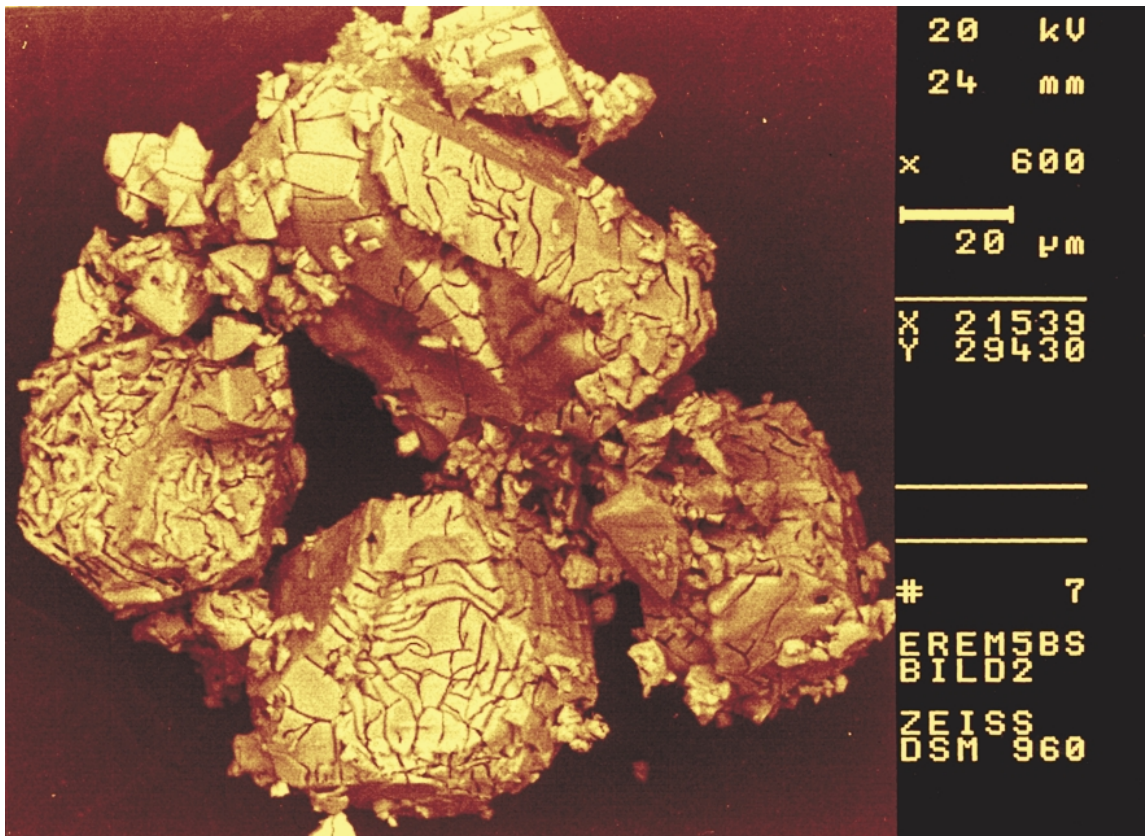


Abbildung 3.22: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Titanomagnetit-Körnern aus Probe 1010C-24-1(24) (Tmgh-Gruppe, 14,2 Ma). Die zum Teil als Oktaeder ausgebildeten Kristalle weisen Schrumpfrisse auf, die typischerweise kurvig verlaufen und Gabelungen aufweisen. Zur besseren Beobachtung wurden die Risse durch kurzes Ätzen (90 Sek.) der Körner mit 15-prozentiger Flußsäure aufgeweitet.

Es zeigt sich für die 10 bis 40 Ma alten Proben, daß sie sich durch besondere magnetomineralogische Eigenschaften von den sonstigen Ozeanbasalten unterscheiden. Dies sind insbesondere eine geringe Sättigungsmagnetisierung, eine hohe magnetische Stabilität und ein Maximum der  $M_S(T)$ -Kurven oberhalb der Raumtemperatur. Wie oben diskutiert, können diese Eigenschaften auf den Oxidationszustand der Titanomagnetite zurückgeführt werden. Damit erklären sich auch die geringen NRM-Intensitäten und die geringen Amplituden der ozeanischen Magnetfeldanomalien in diesem Altersbereich.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Studien vorgestellt, die sich mit einzelnen Aspekten des besonderen magnetischen Zustandes der 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte befassen.

In Abschnitt 3.11 wird die Ursache der hohen magnetischen Stabilität weiter untersucht. Dabei werden die inneren Spannungen und die isotrope Magnetostruktionskonstante der Titanomagnetite experimentell bestimmt.

Mit Hilfe eines Molekularfeldansatzes werden in Abschnitt 3.12 synthetische  $M_S(T)$ -Kurven für bestimmte Titanomagnetit- und Titanomaghemit-Zusammensetzungen berechnet. Damit kann der Einfluß des Oxidationsgrades auf den Néel Typ und die Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur untersucht werden.

In Kapitel 4 wird der Einfluß der Tieftemperaturoxidation auf die NRM direkt untersucht. Die Messung der Temperaturabhängigkeit der NRM soll zeigen, ob das bei  $M_S(T)$  charakteristische Maximum oberhalb der Raumtemperatur bei der NRM ebenfalls beobachtet wird.

### 3.11 Untersuchungen zur magnetischen Stabilität

In diesem Abschnitt werden weitere Untersuchungen zur Klärung der Ursache der hohen magnetischen Stabilität der 10 bis 40 Ma alten Proben vorgestellt. Wie oben diskutiert, ist von einer magnetoelastischen Kontrolle der magnetischen Stabilität auszugehen (*Hodych*, 1982). Am Beispiel der Probe 572D-34-1(99) (16 Ma alt, Tmgh-Gruppe,  $z' \approx 0.9$ ) mit  $H_C = 35.2$  mT und  $M_{RS}/M_S = 0.45$  soll zunächst geprüft werden, inwieweit die Kristallanisotropie oder die Formanisotropie eine Rolle spielen könnten. Es soll angenommen werden, daß die Mineral-Sättigungsmagnetisierung der Titanomaghemite  $M_S = 40 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$  beträgt.

Unter der Annahme, daß die magnetische Stabilität durch die kubische Kristallanisotropie kontrolliert wird, gilt für ein Ensemble zufällig verteilter SD-Partikel (*Kneller*, 1962; *Dunlop und Özdemir*, 1997):

$$H_C = \frac{0.64 |K_1|}{M_S} \quad (3.3)$$

In (3.3) ist  $|K_1|$  der Betrag der Kristallanisotropie-Konstanten,  $M_S$  die volumenbezogene Sättigungsmagnetisierung in  $\frac{\text{A}}{\text{m}}$  und die Koerzitivkraft  $H_C$  in T. Bei SD-Partikeln mit dominierender kubischer Kristallanisotropie wäre nach *Joffe und Heuberger* (1974)  $M_{RS}/M_S = 0.866$  ( $K_1 < 0$ ) bzw.  $M_{RS}/M_S = 0.831$  ( $K_1 > 0$ ). Das für Probe 572D-34-1(99) gemessene Verhältnis  $M_{RS}/M_S = 0.45$  ist also bei dominierender kubischer Kristallanisotropie für SD-Partikel zu klein und der Probe ist deshalb PSD-Verhalten zuzuschreiben. Die gemessene Koerzitivkraft kann aber als untere Abschätzung für  $H_C$  in (3.3) gelten, da  $H_C$  von SD-Partikeln größer ist als von PSD-Partikeln (*Dunlop und Özdemir*, 1997). Damit läßt sich aus (3.3) als untere Grenze für die zur Erklärung der Koerzitivkraft notwendige Kristallanisotropie  $|K_1| \geq 2200 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  abschätzen. Da die Kristallanisotropie stark von dem Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen abhängt (*Stacey und Banerjee*, 1974), wäre aufgrund des hohen Oxidationsgrades der Titanomaghemite in Probe 572D-34-1(99) jedoch zu erwarten, daß die Kristallanisotropie sehr viel kleiner ist als bei TM60, so daß gelten sollte  $|K_1| \ll 2020 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  (*Dunlop und Özdemir*, 1997). Damit ist es, selbst unter Berücksichtigung eines gewissen Fehlers bei der Annahme von  $M_S$  unwahrscheinlich, daß die hohe magnetische Stabilität durch die Kristallanisotropie kontrolliert wird.

Damit besteht die Möglichkeit, daß die magnetische Stabilität durch die Formanisotropie oder magnetoelastisch kontrolliert wird. In beiden Fällen gilt für ein Ensemble zufällig verteilter SD-Partikel  $M_{RS}/M_S = 0.5$  (*Stoner und Wohlfarth*, 1948) und das bei Probe 572D-34-1(99) gemessene Verhältnis  $M_{RS}/M_S = 0.45$  ist ein klares Indiz für SD-Partikel.

Unter der Annahme, daß die magnetische Stabilität durch die uniaxiale Formanisotropie kontrolliert wird, gilt für ein Ensemble zufällig verteilter SD-Partikel (*Kneller*, 1962; *Dunlop und Özdemir*, 1997):

$$H_C = 0.479 \mu_0 (N_B - N_A) M_S \quad (3.4)$$

In (3.4) ist  $\mu_0$  die Permeabilität des Vakuums ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}}$ ).  $N_A$  und  $N_B$  sind die Entmagnetisierungsfaktoren in der leichten Magnetisierungsrichtung bzw. senkrecht dazu. Die höchste magnetische Stabilität wird bei einer unendlich ausgedehnten dünnen Schicht erreicht ( $N_B = 1$  und  $N_A = 0$ ). Selbst bei diesem Extremfall, der mit der Geometrie der Titanomaghemite unvereinbar ist, müßte die Sättigungsmagnetisierung mindestens  $58 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$  betragen, um die gemessene Koerzitivkraft ergeben zu können. Realistische, der Form der Titanomaghemite entsprechende Werte für  $(N_B - N_A)$  sind vermutlich nicht größer als 0.5, und dementsprechend wären Sättigungsmagnetisierungen von mindestens  $116 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$  notwendig zur Erklärung der magnetischen Stabilität. Eine Kontrolle durch Formanisotropie ist somit ebenfalls unwahrscheinlich.

Da Kristall- und Formanisotropie damit sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden können, wenden wir uns der verbleibenden Möglichkeit zu und betrachten ein Ensemble zufällig verteilter SD-Partikel mit magnetoelastischer Kontrolle der magnetischen Stabilität. Es gilt (*Kneller, 1962; Dunlop und Özdemir, 1997*):

$$H_C = \frac{1.437 \lambda_S \sigma_i}{M_S} \quad (3.5)$$

Dabei ist  $\lambda_S$  die isotrope Magnetostruktionskonstante und  $\sigma_i$  ist die innere Spannung. Damit kann das Produkt  $\lambda_S \sigma_i = 980 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$  bestimmt werden, nicht jedoch die einzelnen Faktoren.

Deshalb soll ein weiterer Effekt ausgenutzt werden, um die inneren Spannungen zu bestimmen. Aufgrund der Magnetostruktion erfahren magnetische Minerale eine relative Längenänderung  $\lambda$  in Magnetisierungsrichtung zwischen ihrem unmagnetischen Zustand und magnetischer Sättigung. Dabei ist  $\lambda$  die im allgemeinen anisotrope Magnetostruktionskonstante, die positiv oder negativ sein kann. Gemittelt über viele zufällig orientierte Kristalle erhält man die schon oben erwähnte isotrope Magnetostruktionskonstante  $\lambda_S$  (*Soffel, 1991; Dunlop und Özdemir, 1997*). Umgekehrt erfährt ein magnetisches Mineral unter uniaxialem Druck eine Magnetisierungsänderung (*Soffel, 1991; Dunlop und Özdemir, 1997*). Ist  $\lambda_S$  positiv, werden die spontanen Magnetisierungen aus der Druckrichtung rotiert und umgekehrt.

Wird ein remanenztragendes Gestein im Nullfeld einer uniaxialen und kompressiven äußeren Spannung  $\sigma$  ( $\sigma < 0$ , da kompressiv) unterworfen, so zeigt die Remanenz reversible und irreversible Änderungen. Die irreversiblen Änderungen führen immer zu einer Abnahme der Remanenz. Bei hinreichend kleinem  $\sigma$  sind die reversiblen Remanenzänderungen linear zu  $\sigma$  und führen, wenn die Spannung parallel zur Remanenz gerichtet ist, bei  $\lambda_S > 0$  zu einer Abnahme, bei  $\lambda_S < 0$  dagegen zu einer Zunahme der Remanenz. Steht  $\sigma$  senkrecht zur Remanenzrichtung und ist  $\lambda_S > 0$ , dann wird eine

reversible Zunahme der Remanenz beobachtet, bei  $\lambda_S < 0$  eine entsprechende Abnahme. Formeln zur Berechnung der oben beschriebenen reversiblen Remanenzänderungen wurden von *Nagata* (1970) und *Hodych* (1977) entwickelt.

Die im folgenden vorgestellten Messungen wurden an der *Memorial University in St. John's, Neufundland*, in Zusammenarbeit mit Prof. J. P. Hodych durchgeführt. Um Remanenzänderungen bei äußeren Spannungen messen zu können, wurden von den zwei Ozeanbasalten 572D-34-1(99) und 238-61-4(6) Zylinder mit 8 mm Durchmesser und 3 - 6 mm Länge hergestellt und deren Grundflächen senkrecht zur Zylinderachse poliert. Nach aufprägen einer SIRM wurden die Zylinder an ihren Grundflächen zwischen die zwei Stempel einer unmagnetischen Presse geklebt, die äußere Spannung ist damit parallel zur Zylinderachse. Der Aufbau der Presse entspricht der von *Hodych* (1973) beschriebenen Apparatur, ist jedoch für oben genanntes Probenformat ausgelegt. Die Presse ist von einem  $\mu$ -Metall-Schild umgeben, um äußere Magnetfelder abzuschirmen (Restfeld  $< 5$  nT). Um Remanenzänderungen der Probe zu bestimmen, wurde die Änderung des durch die Remanenz erzeugten Magnetfeldes mit einer Fluxgate-Sonde gemessen, die parallel zur jeweiligen Remanenzrichtung in der 1. oder 2. Gauß'schen Hauptlage neben der Presse montiert wurde.

Um zu untersuchen, ob die gemessenen Feldänderungen tatsächlich auf Remanenzänderungen und nicht auf eine Verkipfung oder Verschiebung der Probe unter der äußeren Spannung oder sonstige Einflüsse der Apparatur zurückzuführen sind, wurde eine Testprobe angefertigt, die keine Abhängigkeit der Remanenz von äußeren Spannungen aufweist. Die Testprobe besteht aus einem Hohlzylinder aus Aluminium, in dem mit Knetmasse ein magnetisierter Stahlstift befestigt ist. Durch die Knetmasse wird der Stahlstift von der äußeren Spannung isoliert. Mit dieser Testprobe wurde ein vollständiges Druckexperiment (siehe unten) durchgeführt. Die dabei gemessenen Magnetfeldänderungen liegen im Rahmen der Ablesegenauigkeit der Fluxgate-Sonde, die  $0.01$  mG ( $1$  Gauss =  $1$  G =  $79.6 \frac{\text{A}}{\text{m}}$ ) oder  $8 \times 10^{-4} \frac{\text{A}}{\text{m}}$  beträgt. Die Drift des Nullpunktes der Fluxgate-Sonde wurde aus Messungen vor und nach mehreren Druckexperimenten bestimmt und ist ebenfalls vernachlässigbar. Damit ist zu erwarten, daß gemessene Feldänderungen tatsächlich Änderungen der Remanenz widerspiegeln.

An beiden Proben wurden zwei Druckexperimente durchgeführt, bei denen eine SIRM einmal längs der Zylinderachse und damit parallel zur äußeren Spannung, und einmal senkrecht zu Zylinderachse und damit senkrecht zur äußeren Spannung aufgeprägt wurden. Für die SIRM wurden die Proben einem Feld von  $0.8$  T ausgesetzt.

Bei den Druckexperimenten wurde zunächst die anfängliche SIRM gemessen und eine Grundspannung von  $\sigma_B = -1.5$  MPa angelegt ( $\sigma_B < 0$ , da kompressive Spannung). Von der Grundspannung aus wurde dann viermal eine zusätzliche Spannung  $\sigma = -4.4$  MPa angelegt und die Remanenz jeweils bei  $\sigma_B + \sigma$  und  $\sigma_B$  gemessen. Irreversible Remanenzänderungen treten nur bei der ersten Erhöhung der Spannung auf, die re-

versiblen Remanenzänderungen  $\Delta\text{SIRM}$  wurden aus den nachfolgenden 3 Messungen bei  $\sigma_B + \sigma$  und  $\sigma_B$  bestimmt. Dieses Verfahren wurde anschließend für  $\sigma = -8.8$  MPa,  $-13.2$  MPa und  $-17.5$  MPa wiederholt. Die irreversiblen Remanenzänderungen wurden aus der anfänglich gemessenen SIRM und letzten Messung bei  $\sigma_B$  bestimmt. Da die Grundspannung von 1.5 MPa keinen signifikanten Einfluß auf die Bestimmung der reversiblen Remanenzänderungen hat, wird sie im folgenden vernachlässigt ( $\sigma_B$  sei 0). Im folgenden wird auch davon ausgegangen, daß die auf Titanomagnetit einwirkende Spannung gleich der auf die Probe angelegten Spannung ist. Da es sich jeweils um kompakte Basalte ohne Hohlräume handelt, dürfte diese Voraussetzung zutreffen.

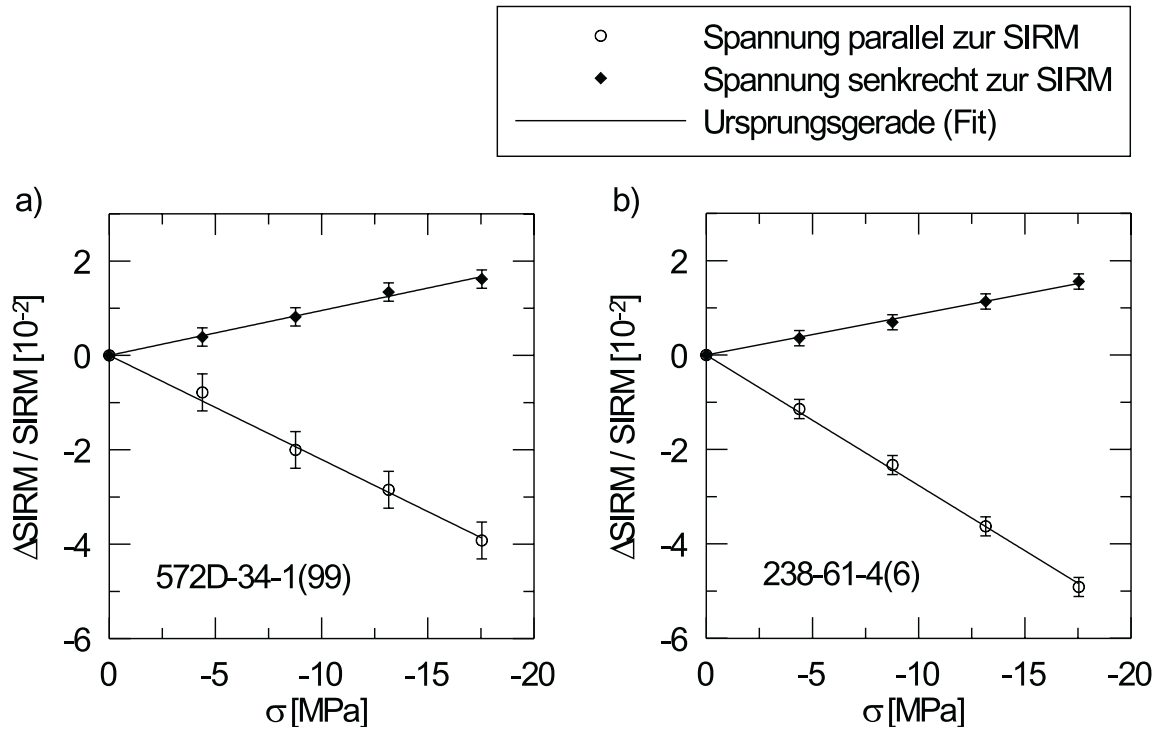


Abbildung 3.23: Relative reversible Remanenzänderungen  $\Delta\text{SIRM}/\text{SIRM}$  bei einaxialer kompressiver Spannung  $\sigma$  für die Proben 572D-34-1(99) und 238-61-4(6). Die Messung erfolgte bei Spannungen in Remanenzrichtung (offene Kreise) und Spannungen senkrecht dazu (Punkte). Die angegebenen Fehlerbalken beziehen sich auf die Ablesegenauigkeit der Fluxgate-Sonde. Der eingezeichnete Verlauf von  $\Delta\text{SIRM}/\text{SIRM}$  zeigt die Annäherung der Daten mit einer Geraden durch den Ursprung.

In Abb. 3.23 a und b sind die relativen reversiblen Remanenzänderungen  $\Delta\text{SIRM}/\text{SIRM}$  gegen  $\sigma$  für die Proben 572D-34-1(99) und 238-61-4(6) aufgetragen. Bei den zwei Proben führen Spannungen in Remanenzrichtung zu einer Verringerung, Spannungen senkrecht dazu zu einer Zunahme der Remanenz. Daraus folgt direkt, daß die isotrope Magnetostruktionskonstante  $\lambda_S$  positiv ist. Im Rahmen der Ablesegenauigkeit ist  $\Delta\text{SIRM}/\text{SIRM}$  linear zu  $\sigma$ . Unter dieser Bedingung gilt nach Nagata (1970) für eine äußere Spannung parallel zur Remanenzrichtung ( $\sigma \parallel \text{SIRM}$ ):

$$\frac{\Delta\text{SIRM}}{\text{SIRM}} = \frac{3\lambda_S\sigma}{4K_u} \quad (\sigma \parallel \text{SIRM}) \quad (3.6)$$

		572D-34-1(99)	238-61-4(6)
	Zusammensetzung	$x' = 0.54$ $z' = 0.91$	$x' = 0.51$ $z' = 0.88$
	$M_{RS}/M_S$ (MPMS)	0.45	0.44
1	$H_C$ (MPMS)	35.2 mT	26.7 mT
2	$M_S$ (geschätzt)	$40 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$	$40 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$
3	$\lambda_S \sigma_i$ (aus 1 u. 2)	$980 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$	$743 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$
4	$\frac{\Delta\text{SIRM}}{\text{SIRM}\sigma}$ ( $\sigma \parallel \text{SIRM}$ )	$2.21 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{MPa}}$	$2.76 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{MPa}}$
5	$\sigma_i$ (aus 4)	226 MPa	181 MPa
6	$\lambda_S$ (aus 3 und 5)	$4.3 \times 10^{-6}$	$4.1 \times 10^{-6}$
7	$\frac{\Delta\text{SIRM}}{\text{SIRM}\sigma}$ ( $\sigma \perp \text{SIRM}$ )	$-0.95 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{MPa}}$	$-0.087 \times 10^{-3} \frac{1}{\text{MPa}}$
8	$\sigma_i$ (aus 7)	263 MPa	287 MPa
9	$\lambda_S$ (aus 3 und 8)	$3.7 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$
10	$\beta$	-0.43	-0.31

Tabelle 3.11: Zusammensetzung, Hystereseparameter, Ergebnisse der Druckexperimente und Berechnung von  $\lambda_S$  und  $\sigma_i$  für die Proben 572D-34-1(99) und 238-61-4(6).

$K_u$  ist eine uniaxiale Anisotropie. Bei Probe 572D-34-(99) bestimmen (wie oben diskutiert) innere Spannungen die magnetische Stabilität und damit kann (für SD-Partikel)  $K_u = \frac{3}{2}\lambda_S \sigma_i$  in (3.6) eingesetzt werden (*Dunlop und Özdemir, 1997*). Man erhält einen Ausdruck, mit dem die innere Spannung  $\sigma_i$  der Probe aus dem Druckexperiment (Abb 3.23 a,  $\sigma \parallel \text{SIRM}$ ) berechnet werden kann:

$$\frac{\Delta\text{SIRM}}{\text{SIRM}} = \frac{\sigma}{2\sigma_i} \quad (\sigma \parallel \text{SIRM}) \quad (3.7)$$

und damit:

$$\sigma_i = \frac{1}{2} \frac{\text{SIRM}\sigma}{\Delta\text{SIRM}} \quad (\sigma \parallel \text{SIRM}) \quad (3.8)$$

Die auf die angelegte Spannung normierte reversible Remanenzänderung  $\frac{\Delta\text{SIRM}}{\text{SIRM}\sigma}$  entspricht der Steigung der Ursprungsgeraden in Abb. 3.23 a (SIRM parallel zur Spannung). Für Probe 572D-34-1(99) ergibt sich  $\sigma_i = 226$  MPa und, wie oben diskutiert,  $\lambda_S \sigma_i = 980 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ . Damit berechnet sich  $\lambda_S = 4.3 \times 10^{-6}$ .

In Tab. 3.11 werden Zusammensetzung, Hystereseparameter und die Ergebnisse aus den Druckexperimenten für die Proben 572D-34-1(99) und 238-61-4(6) einander gegenübergestellt. Die aus Gitterkonstante und Curie-Temperatur bestimmte Zusammensetzung der Titanomagemhite ist für beide Proben sehr ähnlich ( $z' \approx 0.9$ ). Beide Proben haben  $M_{RS}/M_S$ -Verhältnisse knapp unterhalb des für SD-Partikel mit uniaxialer

Anisotropie typischen Wertes 0.5. In Zeile 1 bis 6 der Tab. 3.11 werden analog zu dem oben vorgestellten Verfahren auch für die Probe 238-61-4(6) die isotrope Magnetostruktionskonstante  $\lambda_S$  und die inneren Spannungen  $\sigma_i$  berechnet. Bei beiden Proben ist  $\lambda_S \approx 4.2 \times 10^{-6}$ . Die unterschiedliche Koerzitivkraft der beiden Proben erklärt sich durch die unterschiedlich hohen inneren Spannungen  $\sigma_i = 226$  MPa (572D-34-(99)) bzw.  $\sigma_i = 181$  MPa (238-61-4(6)).

Nach *Nagata* (1970) gilt für die reversible Remanenzänderung:

$$\frac{\Delta \text{SIRM}}{\text{SIRM} \sigma} (\sigma \perp \text{SIRM}) = \beta \frac{\Delta \text{SIRM}}{\text{SIRM} \sigma} (\sigma \parallel \text{SIRM}) \quad (3.9)$$

$$\text{und } \beta = -\frac{1}{2}$$

Durch Einsetzen von (3.9) in (3.8) kann die innere Spannung auch aus der reversiblen Remanenzänderung bei  $\sigma \perp \text{SIRM}$  bestimmt werden. In Tab. 3.11, Zeile 8 bis 10 sind die daraus bestimmten inneren Spannungen und isotropen Magnetostruktionskonstanten sowie der Faktor  $\beta$  für die zwei Proben angegeben. Es stellt sich heraus, daß der in (3.9) geforderte Zusammenhang weder für Probe 572D-34-(99) ( $\beta = -0.43$ ) noch bei 238-61-4(6) ( $\beta = -0.31$ ) gilt. Aufgrund der unterschiedlichen Werte für  $\beta$  werden unterschiedliche Magnetostruktionskonstanten für die zwei Proben berechnet (Tab. 3.11, Zeile 9), obwohl die Proben eine vergleichbare Zusammensetzung aufweisen. Die so berechneten inneren Spannungen sind, besonders bei Probe 238-61-4(6) mit dem geringeren Wert für  $\beta$ , höher als die oben bestimmten. Zwar sollten beide Methoden zur Bestimmung von  $\lambda_S$  und  $\sigma_i$  gleichwertig sein, aber da die Experimente bei  $\sigma \parallel \text{SIRM}$  für beide Proben ein konsistentes Ergebnis liefern, werden sie hier bevorzugt. Dies ist zudem gerechtfertigt, da die Ergebnisse beider Methoden relativ ähnliche Ergebnisse liefern.

Es konnte damit eindeutig nachgewiesen werden, daß die Titanomaghemite der Ozeanbasalte mit Oxidationsgrad  $z' \approx 0.9$  eine positive isotrope Magnetostruktionskonstante  $\lambda_S$  besitzen. Dies ist kein triviales Ergebnis, da z. B. bei Maghemit, dem Produkt der Tieftemperaturoxidation von Magnetit,  $\lambda_S = -8.9 \times 10^{-6}$  ist (*Dunlop und Özdemir*, 1997). Diese Titanomaghemite weisen im Vergleich zu Magnetit ( $\lambda_S = 35.8 \times 10^{-6}$ ) und TM60 ( $\lambda_S = 114 \times 10^{-6}$ ) eine vergleichsweise geringe isotrope Magnetostruktionskonstante auf. Unter der oben getroffenen Annahme über die Sättigungsmagnetisierung ( $M_S = 40 \frac{\text{kA}}{\text{m}}$ ) ist  $\lambda_S \approx 4 \times 10^{-6}$ . Die daraus folgende Abnahme von  $\lambda_S$  im Laufe der Oxidation ist zu erwarten, da die Magnetostruktion hauptsächlich von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen getragen wird (*Özdemir und O'Reilly*, 1982; *O'Reilly*, 1984). In Abhängigkeit von der Sättigungsmagnetisierung (in  $\frac{\text{kA}}{\text{m}}$ ) kann die isotrope Magnetostruktionskonstante angegeben werden:

$$\lambda_S = 0.1 \times 10^{-6} \frac{M_S}{\frac{\text{kA}}{\text{m}}} \quad (3.10)$$

Aus den Druckexperimenten ( $\sigma \parallel \text{SIRM}$ ) berechnen sich die inneren Spannungen zu  $\sigma_i \approx 200$  MPa. Innere Spannungen von dieser Größenordnung werden zum Beispiel



bei mechanisch polierten Magnetit-Oberflächen ( $\sigma_i \approx 250$  MPa) beobachtet (Soffel, 1966). Innere Spannungen von 200 MPa treten auch bei Titanomagnetiten auf, die in einer Kugelmühle zerkleinert wurden (Özdemir und O'Reilly, 1981). Housden und O'Reilly (1990) nehmen deshalb an, daß Titanomaghemit-Körner unterhalb der für die Ausbildung von Schrumpfrissen notwendigen Größe ( $5 \mu\text{m}$ ) innere Spannungen von 200 MPa aufweisen. Bei natürlichen Titanomagnetiten ( $z' \approx 0.6$ ) werden ebenfalls lokal Spannungen von mehr als 100 MPa beobachtet, in den meisten Bereichen der Titanomagnetit-Körner sind die inneren Spannungen jedoch geringer (Appel, 1987). Aus Hysteresemessungen und Annahmen über die Sättigungsmagnetisierung sowie Anisotropiekonstanten bestimmten Appel und Soffel (1984) die mittleren inneren Spannungen  $\bar{\sigma}_i$  von natürlichen Titanomagnetiten und Titanomaghemiten mit  $x' \approx 0.6$  und  $0 \leq z' \leq 0.6$ . Die so bestimmten mittleren inneren Spannungen liegen bei  $30 \text{MPa} \leq \bar{\sigma}_i \leq 60 \text{MPa}$ . Als Mittelwert wird  $\bar{\sigma}_i = 48 \text{MPa}$  angegeben.

Die hier vorgestellten Druckexperimente mitteln ebenfalls über die inneren Spannungen und können deshalb mit den Ergebnissen von Appel und Soffel (1984) verglichen werden. Daraus leitet sich bei Zunahme des Oxidationsgrades eine Zunahme der inneren Spannungen um mehr als einen Faktor 4 ab.

Damit beantwortet sich die zu Anfang gestellte Frage nach der Ursache der hohen magnetischen Stabilität der 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte. Sie ist auf die magnetoelastische Kontrolle und den SD-Zustand der Titanomaghemite in diesem Altersbereich zurückzuführen. Obwohl die isotrope Magnetostruktionskonstante dieser Titanomaghemite sehr klein ist, führen die hohen inneren Spannungen und die geringe Sättigungsmagnetisierung zu der beobachteten hohen Koerzitivkraft.

### 3.12 Berechnung von $M_S(T)$ -Kurven mit einem Molekularfeldansatz

In diesem Abschnitt wird versucht, die gemessene Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung bei Titanomagnetiten und Titanomaghemiten mit theoretisch berechneten Kurven zu vergleichen. Dazu wird die Methode des Molekularfeldansatzes von Stephenson verwendet (Stephenson, 1972a,b). Hierzu wurde jedoch eine andere Kationenverteilung, die auch unmagnetische Fremdionen berücksichtigt, sowie ein anderer Oxidationsmechanismus zugrundegelegt. Der Vergleich der synthetischen  $M_S(T)$ -Kurven mit den gemessenen Kurven erlaubt Rückschlüsse auf den Oxidationsmechanismus und damit auf die Kationenverteilung bei den Titanomaghemiten der Ozeanbasalte. Hauptaugenmerk liegt hier auf der Entwicklung der Néel Typen und  $M_S$  bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Oxidation. Zunächst soll der Molekularfeldansatz und die durchgeführte numerische Lösung schematisch vorgestellt werden, für weitere Details wird auf die Literatur von Stephenson verwiesen.

Im Molekularfeldansatz für Ferrite nach *Néel* (1948) gibt es zwei magnetische Untergitter. Sie werden von Fe-Ionen auf den A- und B-Gitterplätzen getragen. Die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen werden nicht getrennt betrachtet, sondern innerhalb eines Untergitters gemittelt. Es werden nur die Spinmomente berücksichtigt, die Bahnmomente werden vernachlässigt.

Der Molekularfeldansatz von *Stephenson* (1972b) beruht auf vier magnetischen Untergittern. Diese beschreiben die Magnetisierung der  $\text{Fe}_A^{3+}$ ,  $\text{Fe}_B^{3+}$ ,  $\text{Fe}_A^{2+}$  und  $\text{Fe}_B^{2+}$ , wobei A und B jeweils für den Gitterplatz der Fe-Ionen steht. Auch hier werden die Bahnmomente vernachlässigt. Die Wechselwirkungen zwischen Ionen auf dem gleichen Gitterplatz (AA- und BB-Wechselwirkungen) sind schwächer als zwischen Ionen auf verschiedenen Gitterplätzen (AB-Wechselwirkungen) und werden hier vernachlässigt. Das Molekularfeld, das am Ort eines Fe-Ions auf einem A-Gitterplatz herrscht, hängt dann von der Magnetisierung der  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auf den B-Gitterplätzen ab und umgekehrt. Zur Berechnung des Molekularfeldes werden noch die Wechselwirkungskonstanten benötigt, die von *Stephenson* (1972b) aus der Curie-Temperatur von Magnetit und Ulvöspinell bestimmt wurden und zusätzlich von der Gitterkonstante abhängen. Dies ist möglich, da bei beiden Mineralen die Verteilung der Fe-Ionen bekannt ist. Umgekehrt kann bei bekannten Wechselwirkungskonstanten die Curie-Temperatur für eine vorgegebene Zusammensetzung bestimmt werden.

Die Anzahl der  $\text{Fe}_A^{3+}$ ,  $\text{Fe}_B^{3+}$ ,  $\text{Fe}_A^{2+}$  und  $\text{Fe}_B^{2+}$  pro Formeleinheit sei gegeben durch  $m_A$ ,  $m_B$ ,  $n_A$  und  $n_B$ . Die Molekularfelder, die auf  $\text{Fe}_A^{3+}$ ,  $\text{Fe}_B^{3+}$ ,  $\text{Fe}_A^{2+}$  bzw.  $\text{Fe}_B^{2+}$  einwirken, sind  $H_{1A}$ ,  $H_{1B}$ ,  $H_{2A}$  und  $H_{2B}$ . Sie berechnen sich nach (3.11) bis (3.14) zu:

$$H_{1A} = -W[m_B I_{1B} + \sigma_1 n_B I_{2B}] \quad (3.11)$$

$$H_{1B} = -W[m_A I_{1A} + \sigma_1 n_A I_{2A}] \quad (3.12)$$

$$H_{2A} = -\sigma_1 W[m_B I_{1B} + \sigma_2 n_B I_{2B}] \quad (3.13)$$

$$H_{2B} = -\sigma_1 W[m_A I_{1A} + \sigma_2 n_A I_{2A}] \quad (3.14)$$

Dabei sind  $W$ ,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  die (positiven) Wechselwirkungskonstanten. Der volumenbezogene Magnetisierungsbeitrag von jeweils einem  $\text{Fe}_A^{3+}$ -,  $\text{Fe}_B^{3+}$ -,  $\text{Fe}_A^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}_B^{2+}$ -Ion pro Formeleinheit sei gegeben durch  $I_{1A}$ ,  $I_{1B}$ ,  $I_{2A}$  bzw.  $I_{2B}$ .

$$I_{1A} = N M_1 B_{5/2} \left[ \frac{M_1 [H_{1A} + H]}{k T} \right] \quad (3.15)$$

$$I_{1B} = N M_1 B_{5/2} \left[ \frac{M_1 [H_{1B} + H]}{k T} \right] \quad (3.16)$$

$$I_{2A} = N M_2 B_2 \left[ \frac{M_2 [H_{2A} + H]}{k T} \right] \quad (3.17)$$

$$I_{2B} = N M_2 B_2 \left[ \frac{M_2 [H_{2B} + H]}{k T} \right] \quad (3.18)$$

mit

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2Sy+y}{2S}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{y}{2S}\right) \quad (3.19)$$

$N$  ist die Anzahl der Formeleinheiten pro Volumeneinheit,  $H$  ein äußeres Magnetfeld. Für die Berechnung der  $M_S(T)$ -Kurven wird  $H = 0$  gesetzt.  $B_S(y)$  ist die Brillouin-Funktion (3.19), ihr Argument  $y$  entspricht jeweils den Ausdrücken in den eckigen Klammern bei (3.15) bis (3.18). Die Spinquantenzahl  $S$  sei  $5/2$  für  $Fe^{3+}$ - und  $2$  für  $Fe^{2+}$ -Ionen.  $M_1$  sei das magnetische Moment eines  $Fe^{3+}$ -Ions und betrage  $5 \mu_B$  (Bohr'sches Magneton,  $1 \mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ ).  $M_2$  sei das magnetische Moment eines  $Fe^{2+}$ -Ions und betrage  $4 \mu_B$ . Die Untergittermagnetisierungen der  $Fe_A^{3+}$ -,  $Fe_B^{3+}$ -,  $Fe_A^{2+}$ - bzw.  $Fe_B^{2+}$ -Ionen sind:

$$M_A^{Fe^{3+}} = m_A I_{1A} \quad (3.20)$$

$$M_B^{Fe^{3+}} = m_B I_{1B} \quad (3.21)$$

$$M_A^{Fe^{2+}} = n_A I_{2A} \quad (3.22)$$

$$M_B^{Fe^{2+}} = n_B I_{2B} \quad (3.23)$$

und die Sättigungsmagnetisierung berechnet sich gemäß:

$$M_S = M_B^{Fe^{3+}} + M_B^{Fe^{2+}} - M_A^{Fe^{3+}} - M_B^{Fe^{2+}} \quad (3.24)$$

Durch Einsetzen und Umformen der Gleichungen (3.11) bis (3.23) können zwei unabhängige Gleichungssysteme aufgestellt werden, welche die Untergittermagnetisierungen  $M^{Fe^{3+}}$  und  $M^{Fe^{2+}}$  der  $Fe^{3+}$ - und  $Fe^{2+}$ -Ionen auf dem gleichen Gitterplatz beschreiben. Eine formale Beschreibung dieser Gleichungssysteme für das A- und B-Gitter ist durch 3.25 und 3.26 gegeben.

$$\begin{aligned} M_A^{Fe^{3+}} &= f_1(M_A^{Fe^{3+}}, M_A^{Fe^{2+}}, T) \\ M_A^{Fe^{2+}} &= f_2(M_A^{Fe^{3+}}, M_A^{Fe^{2+}}, T) \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} M_B^{Fe^{3+}} &= f_3(M_B^{Fe^{3+}}, M_B^{Fe^{2+}}, T) \\ M_B^{Fe^{2+}} &= f_4(M_B^{Fe^{3+}}, M_B^{Fe^{2+}}, T) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Die Anzahl der Formeleinheiten pro Volumen und die Wechselwirkungskonstanten hängen von der Gitterkonstante ab. Im Algorithmus sind zur Berechnung von  $M_S(T)$ -Kurven für Titanomagnhemite mit  $x' = 0.6$  die Gitterkonstanten nach *Zhou et al.* (1999) implementiert. Die Gitterkonstanten für Zusammensetzungen auf der Titanomagnetit-Mischreihe wurden *Soffel* (1991) entnommen. Die übrigen Konstanten stammen von

*Stephenson* (1972a) bzw. *Stephenson* (1972b)<sup>1</sup>.

Um Lösungen für die Untergittermagnetisierungen zu finden, wurde ein Algorithmus für das Programm *Matlab* geschrieben. Die Verteilung der  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen auf A- und B-Gitterplätze wird vorgegeben. Zuerst werden die Curie-Temperatur  $T_C$  sowie die Untergittermagnetisierungen bei 0 K berechnet. Die Gleichungssysteme können für  $0 < T < T_C$  nicht analytisch gelöst werden. Im folgenden wird am Beispiel des A-Gitters (Gl. 3.25) der Algorithmus zur Bestimmung der Untergittermagnetisierungen bei einer bestimmten Temperatur  $0 < T < T_C$  beschrieben. Die möglichen Lösungen beschränken sich auf Werte zwischen 0 und der Untergittermagnetisierung bei 0 K, die bei höheren Temperaturen nicht überschritten werden kann. Systematisch werden mögliche Lösungen  $M_A^{\text{Fe}^{3+}}(T)$  und  $M_A^{\text{Fe}^{2+}}(T)$  generiert und in 3.27 eingesetzt. Die mögliche Lösung mit dem kleinsten  $\delta_{A1} + \delta_{A2}$  kommt der tatsächlichen Lösung von Gl. 3.25 am nächsten.

$$\begin{aligned}\delta_{A1} &= |M_A^{\text{Fe}^{3+}}(T) - f_1(M_A^{\text{Fe}^{3+}}, M_A^{\text{Fe}^{2+}}, T)| \\ \delta_{A2} &= |M_A^{\text{Fe}^{2+}}(T) - f_2(M_A^{\text{Fe}^{3+}}, M_A^{\text{Fe}^{2+}}, T)|\end{aligned}\quad (3.27)$$

Um bei möglichst geringer Rechenzeit eine möglichst hohe Genauigkeit der Lösungen zu erreichen, werden  $M_A^{\text{Fe}^{3+}}$  und  $M_A^{\text{Fe}^{2+}}$  zunächst auf einem  $300 \times 300$ -Raster im 2-dimensionalen Raum der möglichen Lösungen variiert und so eine erste Näherung der Lösung gefunden. Um diese Näherung wird ein weiteres  $40 \times 40$ -Raster gelegt und wiederum die Lösung gesucht, so daß jede Untergittermagnetisierung bei jedem Temperaturschritt mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{6000}$  ihrer Magnetisierung bei 0 K bestimmt wird. Zur weiteren Beschleunigung des Verfahrens wird die Zunahme der einzelnen Untergittermagnetisierungen mit abnehmender Temperatur ausgenutzt und  $M_S$  bei sukzessive geringeren Temperaturen berechnet. Für  $T_1 < T_2$  gilt  $M_A^{\text{Fe}^{3+}}(T_2) < M_A^{\text{Fe}^{3+}}(T_1) < M_A^{\text{Fe}^{3+}}(T = 0\text{K})$ , damit schränkt sich der Raum möglicher Lösungen ein und weniger Rechenschritte sind notwendig, um bei gleicher Genauigkeit eine Lösung zu finden. Die Gesamtmagnetisierung berechnet sich aus der Summe der Untergittermagnetisierungen unter Berücksichtigung ihrer Polarität (3.24).

In Abb. 3.24 sind synthetische  $M_S(T)$ -Kurven für Titanomagnetite mit verschiedenen Ulvöspinellgehalten dargestellt. Bei der Berechnung wurde die Kationenverteilung nach *O'Reilly und Banerjee* (1965) zugrundegelegt. Néel P-Typ-Verhalten tritt ab TM60 ( $x' > 0.6$ ) auf. Bei der Molekularfeldtheorie nach *Néel* (1948) mit nur zwei magnetischen Untergittern wird der P-Typ bei den Titanomagnetiten mit  $x \geq 0.6$  auf eine positive BB-Wechselwirkung zurückgeführt (*Schult*, 1971). Obwohl das Modell nach *Stephenson* (1972a) die BB-Wechselwirkung vernachlässigt, kommt es zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen. Unter Berücksichtigung der positiven BB-Wechselwirkung würde das P-Typ-Verhalten bei den hier durchgeführten Berechnungen noch ausgeprägter werden. *Stephenson* (1972b) verweist in diesem Zusammenhang auch auf eine Diskrepanz zwischen

<sup>1</sup>In *Stephenson* (1972b), Tabelle 2, ist die Konstante '0.0438' durch '0.209' zu ersetzen (pers. Mitteilung Alan Stephenson)

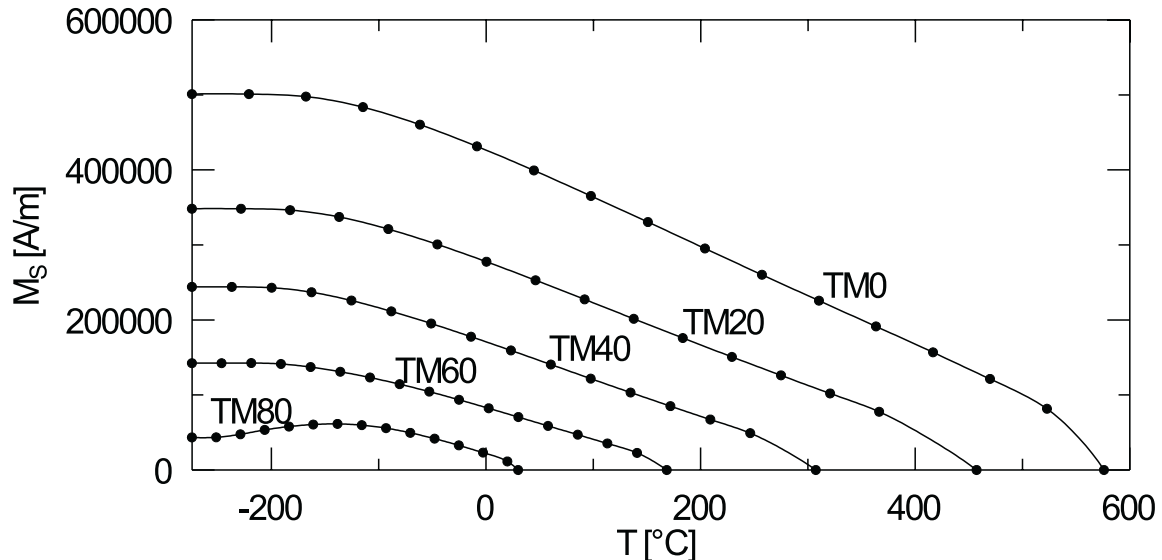
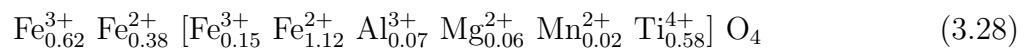


Abbildung 3.24: Nach dem Molekularfeldansatz von *Stephenson* (1972a) berechnete  $M_S(T)$ -Kurven für Titanomagnetite, Kationenverteilung nach *O'Reilly und Banerjee* (1965). TM80 zeigt ein deutliches Néel P-Typ-Verhalten. Berechnete  $M_S$ -Werte sind als Punkte dargestellt.

der berechneten  $M_S(T)$ -Kurve für Magnetit (in Abb. 3.24 als TM0 bezeichnet) und den experimentellen Daten für Magnetit. Die experimentellen Daten sind im mittleren Temperaturbereich der Kurve höher als die berechneten Werte. Dies ist ebenfalls auf die Vernachlässigung der BB-Wechselwirkung zurückzuführen.

Abb. 3.25 zeigt die  $M_S(T)$ -Kurve und die Untergittermagnetisierungen für nicht oxidierten Titanomagnetit mit einer nach *Bleil und Petersen* (1983) für Ozeanbasalte typischen Zusammensetzung:



Dies entspricht in etwa einem TM60 und berücksichtigt auch Fremdionen. Ionen auf einem B-Gitterplatz sind in eckigen Klammern dargestellt, die Verteilung der Fe-Ionen auf die Gitterplätze entspricht der von *O'Reilly und Banerjee* (1965). Die magnetischen Momente der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen werden nicht berücksichtigt. Die berechnete Curie-Temperatur liegt bei  $145^\circ\text{C}$ , die  $M_S(T)$ -Kurve entspricht dem Néel P-Typ mit einem Maximum in der Magnetisierung bei  $\approx -180^\circ\text{C}$  (Abb. 3.25 a). Charakteristisch für den Molekularfeldansatz von *Stephenson* (1972b) ist, daß die von  $\text{Fe}^{2+}$  getragenen Untergittermagnetisierungen schneller mit der Temperatur abfallen als die von  $\text{Fe}^{3+}$  getragenen (Abb. 3.25 b).

Die berechneten  $M_S(T)$ -Kurven für TM60 (Abb. 3.24) und für die in 3.28 beschriebene Zusammensetzung (Abb. 3.25) weisen Unterschiede auf. Letztere zeigt ein ausgeprägteres Néel P-Typ Verhalten. Ihre Curie-Temperatur liegt mit  $143^\circ\text{C}$  näher an dem für rezente Ozeanbasalte typischen Wert von ca.  $120^\circ\text{C}$  als die für TM60 berechnete

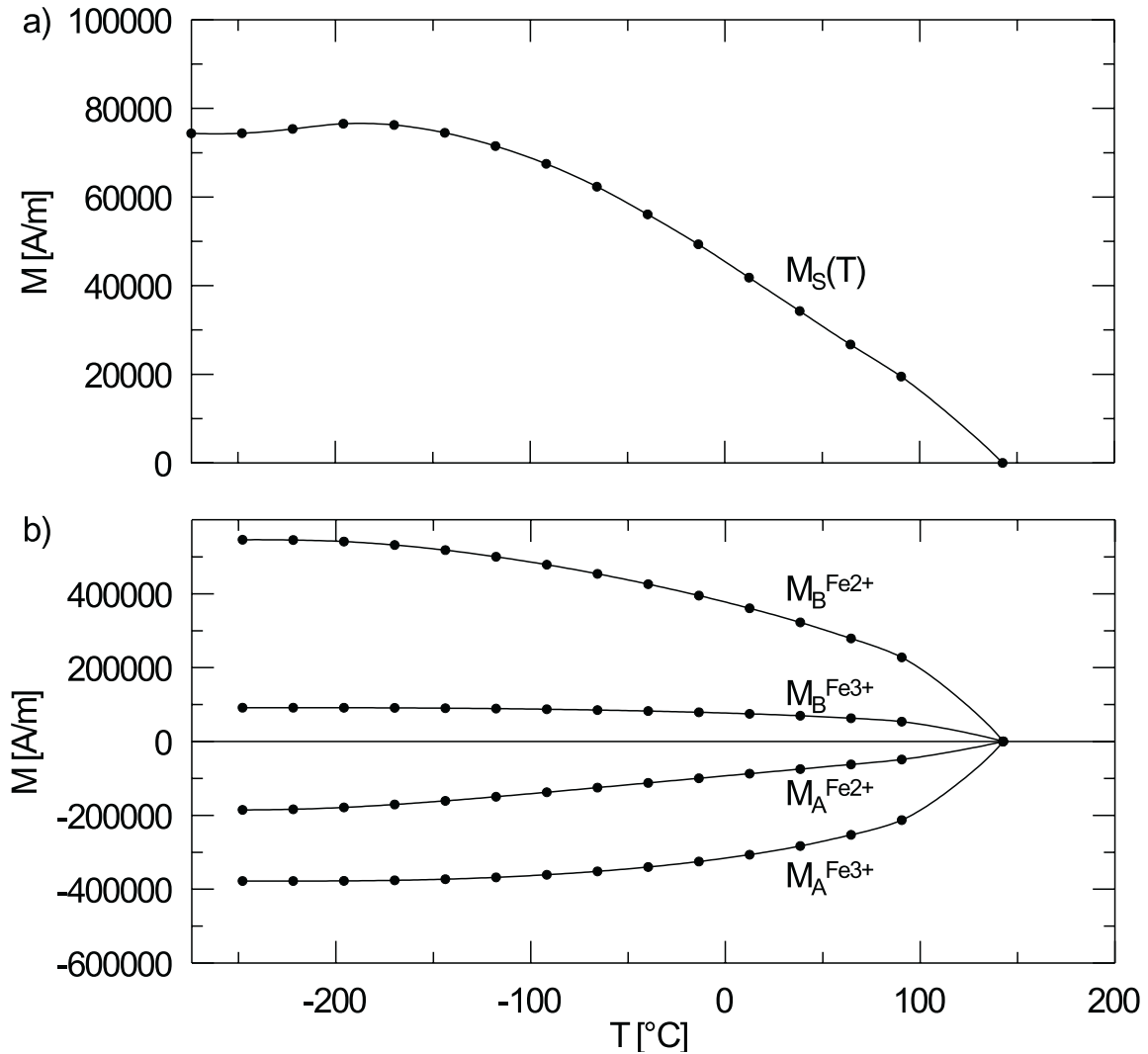


Abbildung 3.25: Berechnete  $M_S(T)$ -Kurve (a) und Untergittermagnetisierungen (b) am Beispiel eines nicht oxidierten Titanomagnetits mit einer für Ozeanbasalte typischen Zusammensetzung (siehe Text). Berechnete  $M_S$ -Werte sind als Punkte dargestellt.

Curie-Temperatur von 168°C. Ihre Sättigungsmagnetisierung  $M_S = 76 \frac{kA}{m}$  bei 0 K ist geringer als die von TM60 (berechnet:  $M_S = 142 \frac{kA}{m}$ ). Dies ist auf die Fremdionen auf B-Gitterplätzen zurückzuführen. Aus diesem Grund liegt die Sättigungsmagnetisierung  $M_S = 44 \frac{kA}{m}$  bei Raumtemperatur ebenfalls unter der für TM60 berechneten Sättigungsremanenz  $M_S = 78 \frac{kA}{m}$ . Die Diskrepanz zwischen der berechneten Sättigungsmagnetisierung von TM60 bei Raumtemperatur und dem Literaturwert ( $M_S = 120 \frac{kA}{m}$  nach *Dunlop und Özdemir (1997)*) ist auf die Vernachlässigung der BB-Wechselwirkung zurückzuführen.

Für die Titanomaghemite der Ozeanbasalte sind weder die Ausgangszusammensetzung noch der Oxidationsprozeß exakt bekannt. Über die Fe-Ionen-Verteilung auf die Untergitter müssen deshalb Annahmen getroffen werden. Deshalb werden im folgenden  $M_S(T)$ -Kurven für einen möglichen Oxidationsmechanismus berechnet und mit den gemessenen  $M_S(T)$ -Kurven verglichen.

Die vorgestellten  $M_S(T)$ -Kurven von Titanomagnetiten beruhen auf der in 3.28 dargestellten Ausgangszusammensetzung nach *Bleil und Petersen* (1983). Für die Oxidation soll angenommen werden, daß die Auswanderung eines Fe-Ions aus dem A- oder B-Gitter zur Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  im gleichen Gitter führt.

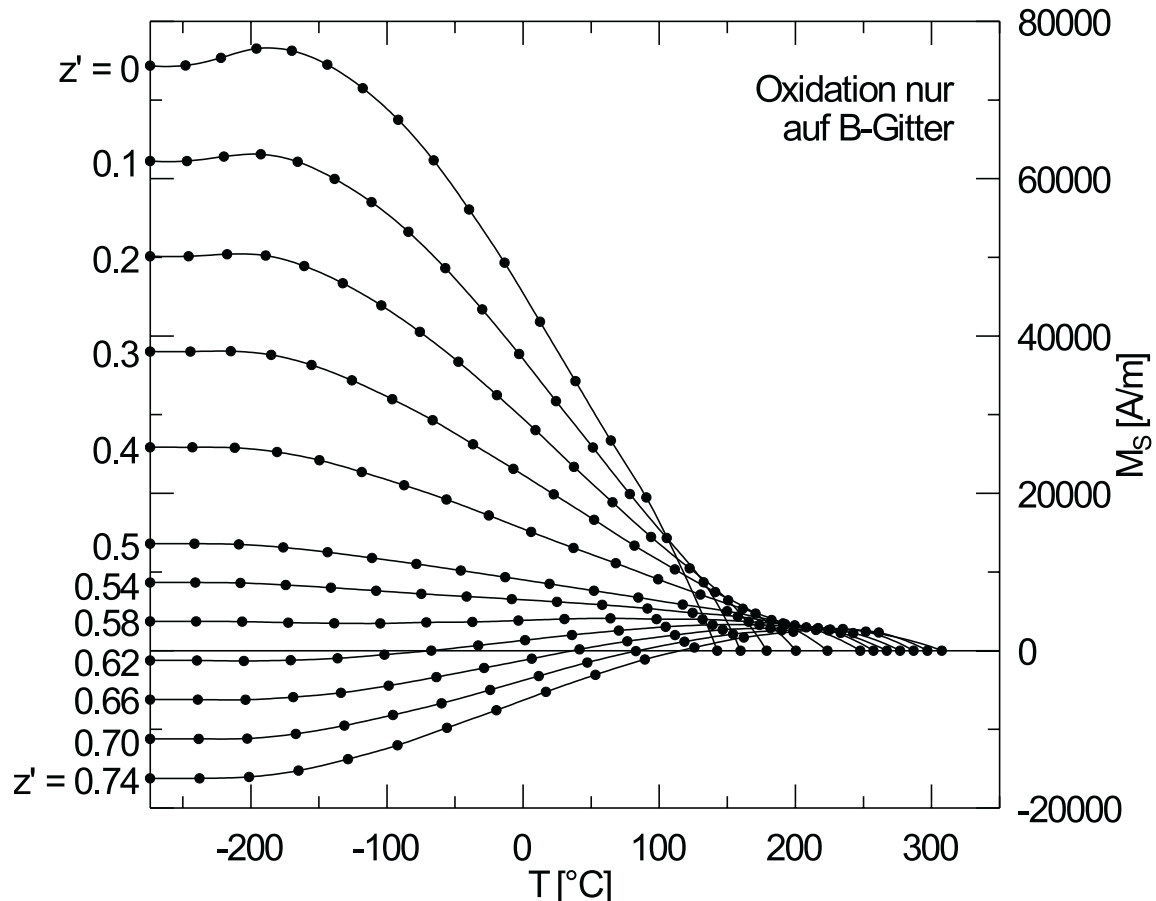


Abbildung 3.26: Berechnete  $M_S(T)$ -Kurven für verschiedene Oxidationsgrade  $z'$  unter Annahme der Ausgangszusammensetzung und des Oxidationsmechanismus (Oxidation nur auf dem B-Gitter) nach *Bleil und Petersen* (1983). Berechnete  $M_S$ -Werte sind als Punkte dargestellt.

Als Oxidationsmechanismus wird nun angenommen, daß zunächst nur Fe-Ionen auf einem B-Gitterplatz auswandern oder zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert werden (*Bleil und Petersen*, 1983). Mit der oben diskutierten Ausgangszusammensetzung kann die Kationenverteilung für Titanomagnetite mit unterschiedlichem Oxidationsgrad  $z'$  bestimmt werden. Die dazu berechneten  $M_S(T)$ -Kurven sind in Abb. 3.26 dargestellt. Der Néel P-Typ wird von  $z' = 0$  bis  $z' = 0.3$  immer schwächer und geht bei  $z' = 0.4$  in den Néel Q-Typ über. Bei weiter ansteigendem Oxidationsgrad ( $z' = 0.58$ ) geht der berechnete Kurvenverlauf wieder in einen Néel P-Typ über, zeigt aber eine leichte Zunahme von  $M_S$  unterhalb von  $-200^{\circ}\text{C}$ . Diese Abweichung vom klassischen Néel Kurventyp liegt an dem Molekularfeldansatz mit 4 Untergittern (*Stephenson*, 1972b). Bei 0 K hängt  $M_S$  linear von  $z'$  ab und wird bei  $z' \approx 0.61$  negativ. Hier wechselt der Néel Kurventyp vom P- über den L- zum N-Typ. Ab

$z' \approx 0.65$  ist die Kompensationstemperatur oberhalb der Raumtemperatur. Bei  $z' \approx 0.75$  befinden sich ausschließlich  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den B-Gitterplätzen und die Oxidation nach diesem Mechanismus ist beendet.

Aus den gemessenen  $M_S(T)$ -Kurven (Abschnitt. 3.5) ist jedoch zu erwarten, daß erst bei  $z' \approx 0.8$  die  $M_S(T)$ -Kurve dem Néel N-Typ entspricht. Außerdem werden keine Kompensationstemperaturen  $T_K$  oberhalb der Raumtemperatur beobachtet. Die in Abb. 3.26 dargestellten  $M_S(T)$ -Kurven für die Ausgangszusammensetzung und den Oxidationsmechanismus nach *Bleil und Petersen* (1983) entsprechen damit nicht den experimentellen Daten.

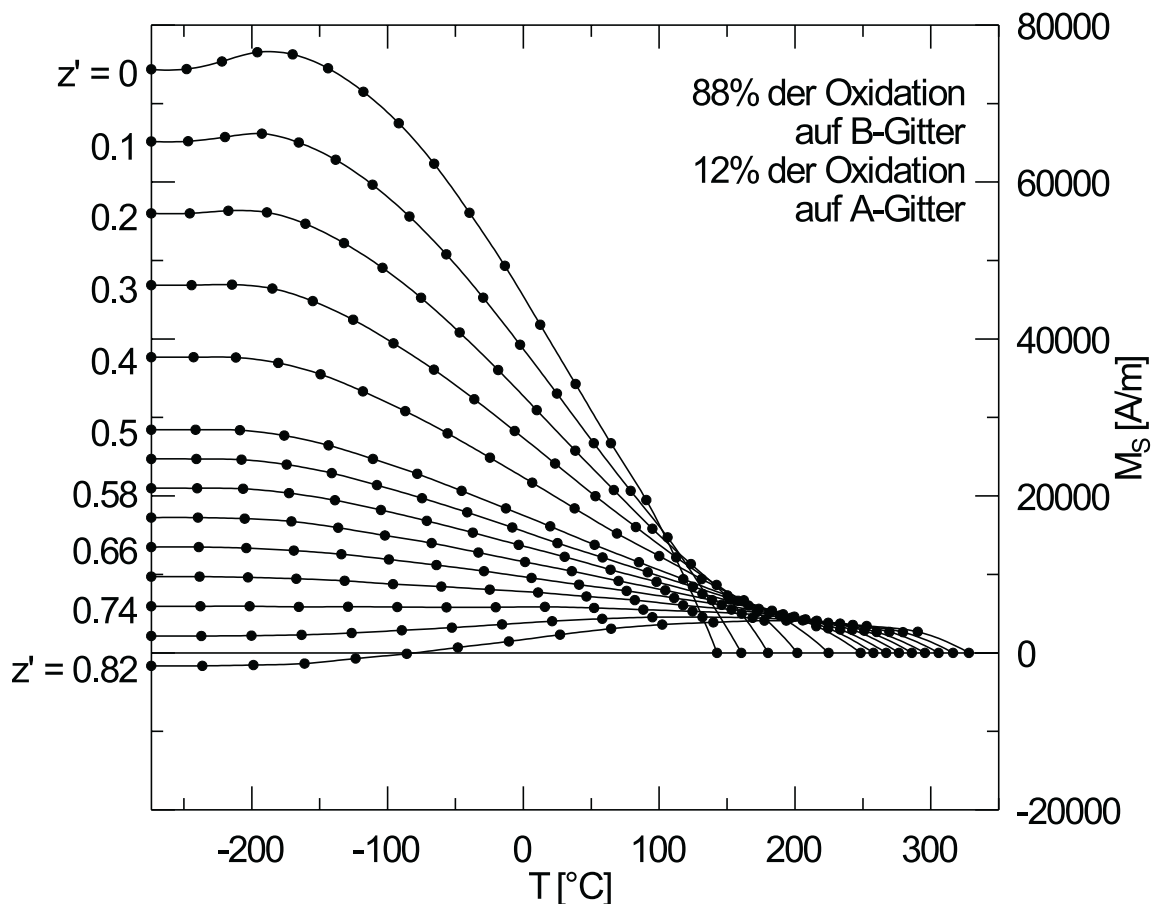


Abbildung 3.27: Berechnete  $M_S(T)$ -Kurven für verschiedene Oxidationsgrade  $z'$  unter Annahme der Ausgangszusammensetzung nach *Bleil und Petersen* (1983). Die Oxidation findet zu 88% auf dem B-Gitter und zu 12% auf dem A-Gitter statt. Berechnete  $M_S$ -Werte sind als Punkte dargestellt.

Um den Wechsel vom Néel P-Typ zum N-Typ erst bei höher oxidierten Titanomagneten mit  $z' = 0.8$  stattfinden zu lassen, kann sowohl die Ausgangszusammensetzung als auch der Oxidationsmechanismus geändert werden. Unter Beibehaltung der Ausgangszusammensetzung nach *Bleil und Petersen* (1983) wird dies durch 88% der Oxidation auf dem B-Gitter und 12% Oxidation auf dem A-Gitter erreicht (Abb. 3.27). Bei  $z' = 0.82$  hat die berechnete  $M_S(T)$ -Kurve Néel N-Typ mit  $T_K = -80^\circ\text{C}$  und entspricht damit



gut den experimentellen Beobachtungen. Bei diesem Oxidationsmechanismus liegen ab  $z' = 0.85$  alle Eisenionen des B-Gitters als  $\text{Fe}^{3+}$  vor, die weitere Oxidation kann deshalb nur im A-Gitter erfolgen. Eine weitere Oxidation nach diesem Mechanismus würde auch bedeuten, daß  $T_K$  weiter erhöht wird und würde den experimentellen Daten widersprechen. Es soll deshalb angenommen werden, daß ab  $z' = 0.82$  die Oxidation nur auf dem A-Gitter stattfindet. Wie aus Abb. 3.28 ersichtlich ist, nimmt für diesen Oxidationsmechanismus  $M_S$  im gesamten Temperaturintervall wieder zu. Dabei wechselt der Néel Kurventyp von N-Typ über L- und P-Typ zu Q-Typ. Der Q-Typ wird bei  $z' = 0.9$  erreicht. Für die Proben der Tmgh-Gruppe wird keine weitere Oxidation mehr beobachtet. Wegen der experimentell beobachteten Zunahme der Sättigungsmagnetisierung ohne weitere Erhöhung des Oxidationsgrades wäre deshalb zu erwarten, daß ab  $z' = 0.9$  Fe-Ionen von dem A-Gitter in das B-Gitter diffundieren.

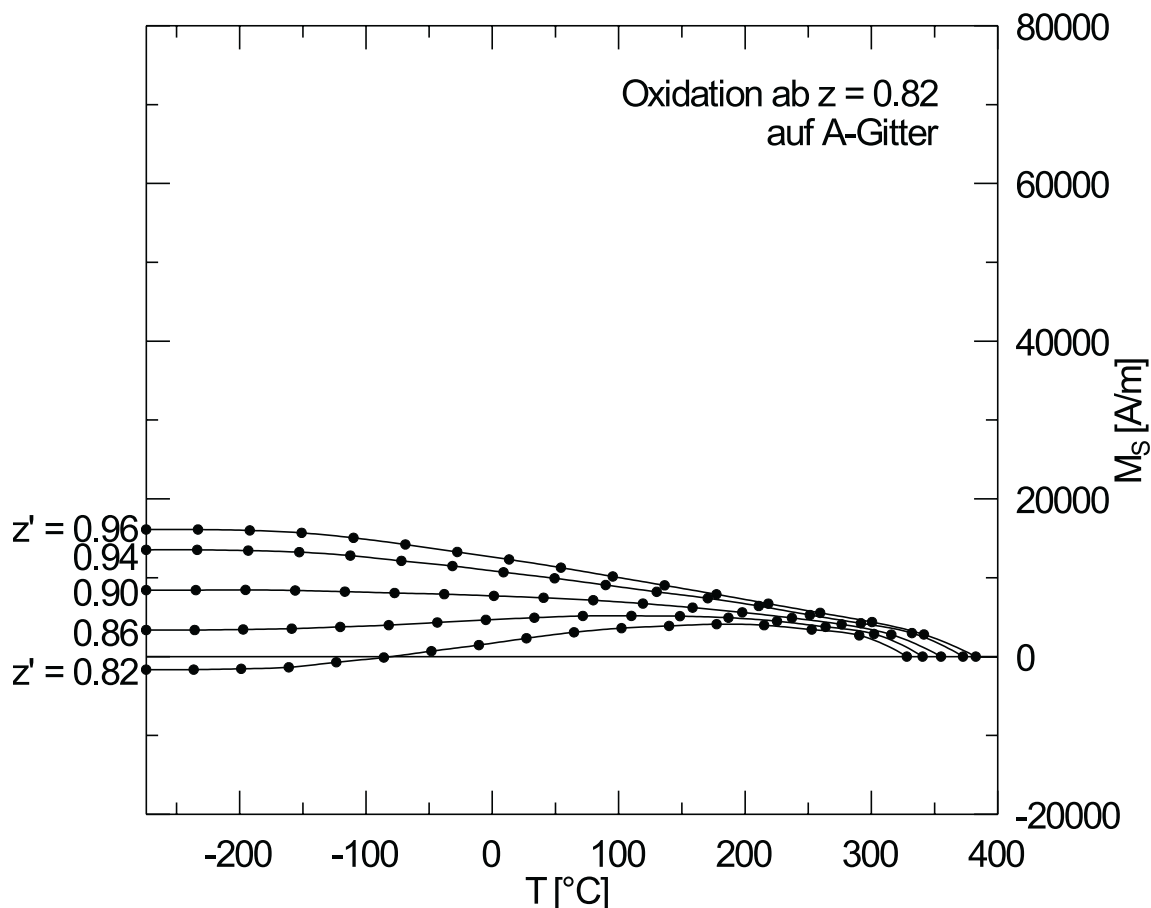


Abbildung 3.28: Berechnete  $M_S(T)$ -Kurven für  $z' \geq 0.82$ . Die Zusammensetzung der Titanomaghemite bei  $z' = 0.82$  entspricht der in Abb. 3.27, die weitere Oxidation findet ausschließlich auf dem A-Gitter statt. Berechnete  $M_S$ -Werte sind als Punkte dargestellt.

Für die Ausgangszusammensetzung 3.28 und unter der Annahme, daß die Auswanderung eines Fe-Ions aus dem A- oder B-Gitter zur Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  im gleichen Gitter führt, konnte ein möglicher Oxidationsmechanismus entwickelt werden: Bis  $z' = 0.82$  findet 88% der Oxidation auf dem B-Gitter und 12% Oxidation auf dem A-Gitter statt,

ab  $z' = 0.82$  ist die Oxidation auf das A-Gitter beschränkt.

Mit Einschränkungen kann dieser Oxidationsmechanismus die experimentell beobachtete Änderung von  $M_S(T)$  mit dem Oxidationsgrad bzw. Alter der Ozeanbasalte erklären. Aus den experimentellen Beobachtungen ist bei zunehmendem Oxidationsgrad eine Abfolge der Néel Kurventypen gemäß P-L-N-L-P zu erwarten, die Berechnungen zeigen eine prinzipiell ähnliche Abfolge, bei der aber zusätzlich Kurven mit Néel Q-Typ vorkommen. Wie oben diskutiert, kann dies auf die Vernachlässigung der BB-Wechselwirkung zurückgeführt werden.

Als weitere Folge der Vernachlässigung der BB-Wechselwirkung ist auch zu erwarten, daß die berechneten Sättigungsmagnetisierungen bei Raumtemperatur zu gering sind und die berechneten Kompensationstemperaturen bei Kurven mit Néel N-Typ zu hoch.

Die in Abschnitt 3.8 bestimmte Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur der jüngsten Proben entspricht ungefähr der von TM60 und ist damit wesentlich höher als die für die Ausgangszusammensetzung nach *Bleil und Petersen* (1983) berechnete Sättigungsmagnetisierung. Dies ist nicht nur auf die Vernachlässigung der BB-Wechselwirkung, sondern auch auf die gewählte Ausgangszusammensetzung zurückzuführen.

Trotz dieser Mängel ist die hier vorgestellte Abfolge von  $M_S(T)$ -Kurven geeignet, den Zusammenhang zwischen Tieftemperaturoxidation und gemessenen  $M_S(T)$ -Kurven qualitativ darzustellen. Insbesondere zeigt sich, daß die  $M_S(T)$ -Kurven mit einem Maximum oberhalb der Raumtemperatur nur geringe Sättigungsmagnetisierungen besitzen.

# Kapitel 4

## Natürliche remanente Magnetisierung der Ozeanbasalte

In Kap. 3 wurde gezeigt, daß die Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite einen wesentlichen Einfluß auf die sogenannten Bulk-Eigenschaften der Ozeanbasalte wie Hystereseparameter, Néel Kurventyp und Curie-Temperatur hat. Es ist jedoch nicht nachgewiesen, daß auch die Träger der natürlichen remanenten Magnetisierung diese für die Tieftemperaturoxidation charakteristischen Eigenschaften aufweisen, da sie nur einen Bruchteil aller Magnetominerale ausmachen können (z. B. *Kent und Gee*, 1994). In diesem Kapitel wird die Auswirkung der Tieftemperaturoxidation auf die remanenztragenden Magnetominerale direkt untersucht. Wie in Kap. 3 gezeigt, hängt insbesondere der Néel Kurventyp vom Oxidationszustand ab. Durch NRM-Messungen bei hohen Temperaturen soll hier untersucht werden, ob die NRM der 10 bis 40 Ma alten Proben der Tmgh-Gruppe ebenfalls ein Maximum oberhalb der Raumtemperatur aufweist. Dazu wurde ein spezielles Magnetometer gebaut. Mit diesem Magnetometer können auch andere Phänomene, z. B. der Einfluß magnetischer Wechselwirkungen auf die NRM, untersucht werden.

### 4.1 Aufbau des *Hotspin*-Magnetometers

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute “*Hotspin*”-Magnetometer ist eine Weiterentwicklung des von *Gerstle* (1990) aufgebauten Hochtemperatur-Spinnermagnetometers. Der schematische Aufbau des *Hotspin*-Magnetometers ist in Abb 4.1 dargestellt.

Der aus Quarzglas gefertigte Probenhalter kann zylindrische Gesteinsproben mit bis zu 9 mm Durchmesser aufnehmen. Er ist an einer drehbar gelagerten Aluminiumachse montiert und wird über ein Getriebe mit starker Untersetzung von einem Elektromotor angetrieben. Die Probe rotiert mit einer Umdrehung pro Sekunde. Die Rotation der Achse wird von einem Winkelnehmer (*Rotary Encoder 30Y*, Firma *Omron*) gemessen. Dieser verfügt über zwei Kanäle, die 1 bzw. 100 elektrische Impulse in Form einer Rechteckspannung pro Umdrehung ausgeben.

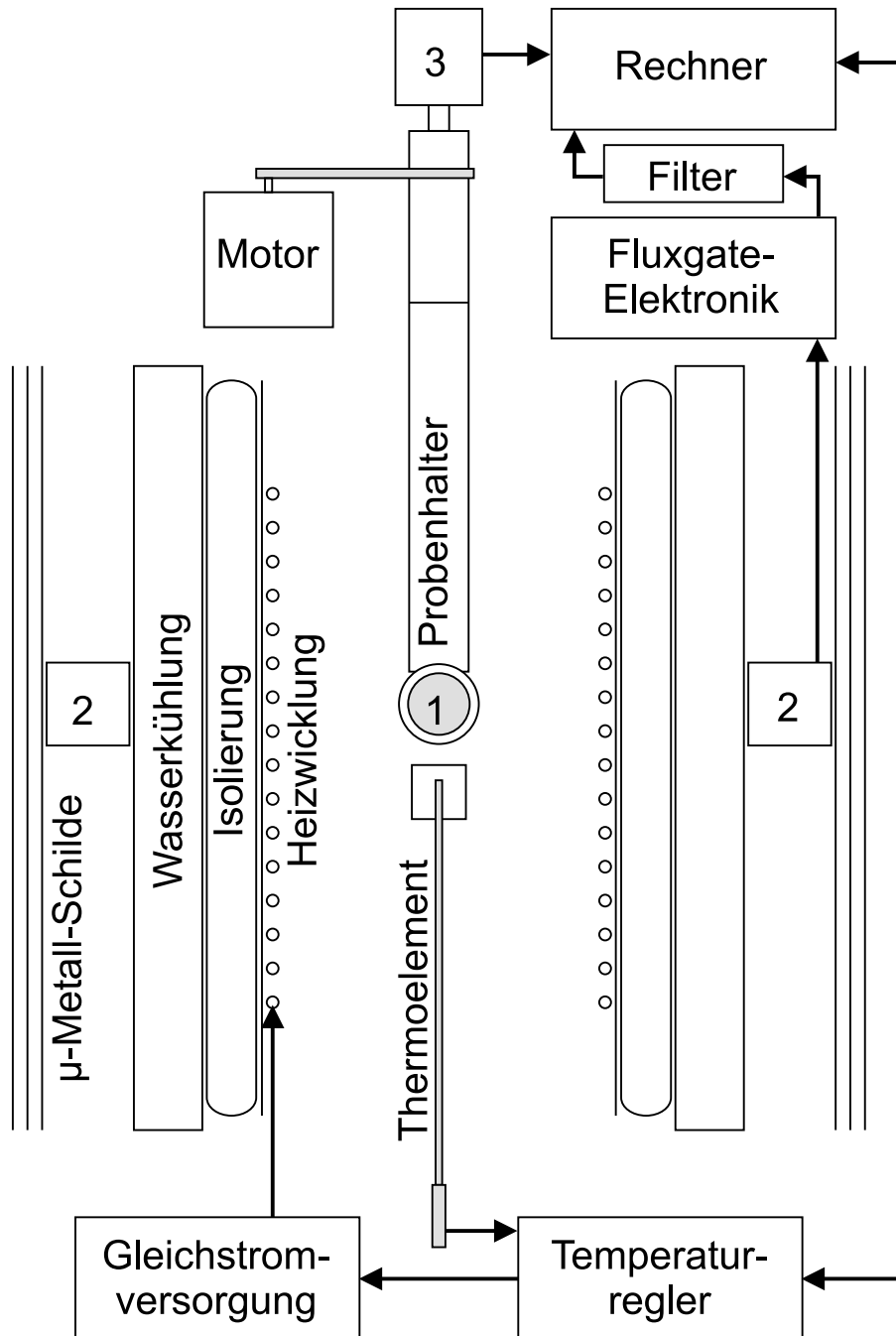


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des *Hotspin*-Magnetometers. Die Probe (1) befindet sich im Zentrum der rotationssymmetrisch angeordneten und im Querschnitt dargestellten Heizung, Isolierung, Kühlung, Ringkernsonde (2) und  $\mu$ -Metall-Schilde. Der Probenhalter ist drehbar gelagert und wird über einen Riemen angetrieben, die Rotation wird mit einem Winkelaufnehmer (3) gemessen. Signal- und Stromleitungen sind durch Pfeile dargestellt.

Das von der Probe erzeugte Magnetfeld wird mit einer nach dem Prinzip des *Fluxgate*-Magnetometers arbeitenden Ringkern-Sonde gemessen. Die *Fluxgate*-Elektronik stammt von der Firma *Digico*. Das Erdmagnetfeld wird durch drei  $\mu$ -Metall-Schilde abgeschirmt. Die ringförmige Sonde hat einen Innendurchmesser von 80 mm. Bei einer in ihrem Zentrum befindlichen Probe wird nur die Magnetisierungskomponente in der

durch den Ring definierten Ebene (Meßebe) gemessen. Bei einer Umdrehung der Probe beschreibt das Meßsignal die volle Periode einer Sinuskurve, deren Amplitude vom magnetischen Moment der Probe in der Meßebe abhängt. Die Phase der Sinuskurve wird von der Richtung der Magnetisierung in der Meßebe bestimmt. Das Meßsignal wird von einem konstanten Offset sowie einem vergleichsweise starken 50-Hz-Rauschen überlagert. Um den Offset sowie das 50-Hz-Rauschen zu unterdrücken, wurde der *Fluxgate*-Elektronik ein passiver Bandpaß-Filter mit Durchlassbereich bei 1 Hz nachgeschaltet.

Die Proben können während der Messung von Raumtemperatur auf bis zu maximal 600°C erhitzt werden. Der Probenraum ist dazu von einer Spirale aus bifilar gewickeltem Heizdraht umgeben, der mit Gleichstrom beschickt wird. Die Gleichstromquelle wird von einem *Eurotherm*-Temperaturregler gesteuert, der mit einem knapp unterhalb der Probenposition montierten Thermoelement verbunden ist. Das Thermoelement befindet sich in einem Pyrophyllit-Körper, der in seiner thermischen Trägheit der Probe angepaßt ist. Der Temperaturregler ist programmierbar und führt das Heizen und Kühlen der Probe selbständig durch. Die Heizung ist durch eine thermische Isolierung und eine Wasserkühlung von der Ringkernsonde getrennt. Die Isolierung besteht aus einem Aluminium-Blech zur Reflexion von Wärmestrahlung und einem Silikatgewebe mit geringer Wärmeleitfähigkeit.

Die Programmierung des Temperaturreglers erfolgt über einen Rechner mittels RS232-Schnittstelle, über die auch die gemessene Temperatur übertragen wird. Die Meßdaten-Aufnahme erfolgt über eine – im folgenden als AD-Karte bezeichnete – im Rechner eingebaute Analog-Digital-Wandler-Karte DAS1600 der Firma *Keithley*. Der Kanal des Winkelaufnehmers, der pro Umdrehung 100 Impulse gibt, liegt an einem Digitaleingang der AD-Karte. Da bei konstanter Drehgeschwindigkeit ein Impuls gleich lange dauert wie die Zeit zwischen zwei Impulsen, können so pro Umdrehung 200 Spannungsänderungen registriert werden, bei denen sich die Probe um jeweils 1.8° gedreht hat. Diese Spannungsänderungen werden im folgenden als Triggersignal bezeichnet. Bei jedem Triggersignal werden drei Analog-Eingänge der AD-Karte ausgelesen. Dies ist zum Einen das Meßsignal, das an zwei differentiell geschalteten Analog-Eingängen liegt. Mit dem dritten Analog-Eingang ist der Kanal des Winkelaufnehmers verbunden, der pro Umdrehung einen elektrischen Impuls ausgibt. Dieser Impuls definiert den Beginn jeder Umdrehung.

Die Messung einzelner Heiz-Kühlzyklen kann automatisch mit dem Programm *Hotspin2.0* durchgeführt werden. Es erlaubt die Vorgabe der Maximal- und Endtemperatur, der Heiz- und Kühlrate und der Anzahl der Umdrehungen, über die das Meßsignal gestapelt werden soll. Beim Start des Programms *Hotspin2.0* werden zunächst die Daten für den Heizvorgang an die Temperatursteuerung übermittelt und der Heizvorgang gestartet. Pro Umdrehung werden 200 Meßsignale aufgenommen und gegebenenfalls über mehrere Umdrehungen gestapelt. Aus den 200 Meßsignalen werden über eine diskrete Fourier-Transformation die Amplitude und die Phase des Meßsignals ermittelt. Nach

Beenden des Heiz-Kühl-Zyklus werden die Meßwerte Temperatur, Amplitude und Phase gespeichert.

Als geeignet erweisen sich Heiz- und Kühlraten von  $20^{\circ}\text{C}$  pro Minute und die Stapelung des Meßsignals über 10 Umdrehungen. Damit wird die Magnetisierung alle 10 Sekunden oder  $3^{\circ}\text{C}$  gemessen. Die Empfindlichkeit des Geräts beträgt etwa  $5 \times 10^{-8} \text{Am}^2$ . Bei einem Probenvolumen von ca.  $0.5 \text{cm}^3$  entspricht dies einer Magnetisierung von  $100 \frac{\text{mA}}{\text{m}}$ . Als Eichstandard dient eine zylindrische Basaltprobe mit Hochtemperatur-oxidiertem Titanomagnetit. Sie trägt eine in einem Wechselfeld von 120 mT teilweise abmagnetisierte Sättigungsremanenz in Richtung der Zylinderachse mit einem magnetischen Moment von  $2.7 \times 10^{-6} \text{Am}^2$ .

## 4.2 Interpretation von NRM( $T$ )-Kurven

Bei dem paläomagnetischen Standardverfahren, der schrittweisen thermischen Entmagnetisierung, wird die Remanenz einer Probe vor und nach bestimmten Heizzyklen bei Raumtemperatur gemessen. Das Abkühlen der Probe erfolgt im magnetfeldfreien Raum. Die Differenz der Remanenzen wird in der Regel als Entblockung von Remanenzanteilen im jeweiligen Temperaturintervall interpretiert.

Mit NRM( $T$ )-Kurven kann eine Selbstumkehr oder partielle Selbstumkehr der NRM nachgewiesen werden, da hier Entblockungen während des Heizens und Blockungen während des Kühlens getrennt beobachtet werden. Außerdem hängt NRM( $T$ ) von  $M_S(T)$  ab, so daß ein bestimmter Néel Kurven-Typ auch bei NRM( $T$ ) erkannt wird. Um diese verschiedenen Effekte (Blockung oder Entblockung einerseits, Néel Kurven-Typ andererseits) bei einer Probe trennen zu können, ist es oftmals sinnvoll, das schrittweise Standardverfahren durch mehrere kontinuierliche NRM( $T$ )-Kurven zu simulieren und die NRM( $T$ )- mit den  $M_S(T)$ -Kurven zu vergleichen.

Änderungen der NRM während des Heizens sind auf das Entblocken von Remanenzen sowie der Variation der NRM analog zur Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung zuzuschreiben. Änderungen während des Abkühlens der Probe werden zum einen durch die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung hervorgerufen. Treten keine Blockungen, Entblockungen oder magnetomineralogische Veränderungen in einem Temperaturintervall auf, dann ist eine dort durch  $M_S(T)$  hervorgerufene Variation von NRM( $T$ ) beim Heizen und Kühlen reversibel und kann aufgrund der Reversibilität erkannt werden.

Eine weitere Änderung der NRM während des Abkühlens ist durch die Blockung von Remanenzen möglich. Da auch dieses Experiment feldfrei ablaufen soll, können Blockungen nur aufgrund von Wechselwirkungen zwischen magnetischen Phasen innerhalb der Probe erfolgen, und zwar dann, wenn die beim Heizen erreichte Maximaltemperatur

oberhalb der niedrigsten und unterhalb der höchsten Blockungstemperatur der Phasen liegt. Ein Beispiel hierfür ist der in Abschnitt 2.4 (Seite 18) diskutierte Selbstumkehr-Mechanismus mit zwei magnetischen Phasen nach *Néel* (1951). Im Falle einer partiellen Selbstumkehr führt dies zu einer Verringerung der NRM bei abnehmender Temperatur.

Wird bei einer Thermoremanenz eine von  $M_S(T)$  unabhängige Verringerung der Remanenz beim feldfreien Abkühlen beobachtet, läßt dies jedoch nicht zwangsläufig auf eine partielle Selbstumkehr schließen. *McClelland und Sugiura* (1987) und *Shcherbakov et al.* (1993) zeigten, daß Mehrbereichs-Teilchen aus Magnetit sich ähnlich verhalten können. Charakteristisch für dieses Mehrbereichs-Verhalten ist, daß die Remanenz bei erneutem Heizen nicht zunimmt. Bei partieller Selbstumkehr, hervorgerufen durch zwei Phasen, nimmt die Gesamtremanenz jedoch beim Heizen in dem Maße zu, wie die (antiparallele) Remanenz mit geringerer Entblockungstemperatur entblockt.

### 4.3 Temperaturabhängigkeit der *NRM* von Ozeanbasalten

Zunächst soll untersucht werden, ob die  $NRM(T)$ -Kurven von Ozeanbasalten ebenfalls eine charakteristische Altersabhängigkeit aufweisen und ob diese der beobachteten Altersabhängigkeit der  $M_S(T)$ -Kurven entspricht. Insbesondere ist dabei von Interesse, ob sich die  $NRM(T)$ -Kurven der 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte gemäß dem Néel P- oder L-Typ verhalten und ein Maximum oberhalb der Raumtemperatur zeigen.

Messungen mit dem *Hotspin*-Magnetometer wurden an Proben der Tmgh-Gruppe und Zwei- $T_C$ -Gruppe durchgeführt. In Abb. 4.2 a bis i ist die thermomagnetische Kurve (bei  $H = 400$  mT, ohne Korrektur für den paramagnetischen Anteil) und das Ergebnis der *Hotspin*-Messung für 8 Proben gegenübergestellt. Die bei Raumtemperatur auf 1 normierte Intensität der NRM ist für die X-Z-Ebene und die Y-Z-Ebene angegeben, wobei X, Y und Z ein rechtwinkliges, in der Probe verankertes Koordinatensystem aufspannen. Die Magnetisierungsrichtung in der jeweiligen Ebene wird durch einen Winkel (Phase) ausgedrückt, der getrennt nach Heizen und Kühlen gegen die Temperatur aufgetragen ist. Ist die Remanenz vollständig entmagnetisiert (oder unterhalb der Empfindlichkeit des Gerätes), dann streut die so dargestellte Phase über den gesamten Winkelbereich. Da ODP-Proben im allgemeinen nicht orientiert entnommen werden, wurde auf eine absolute Richtungsbestimmung der Magnetisierung verzichtet. Aus der Phase können somit nur relative Änderungen der Richtung in der Meßebeine bestimmt werden.

Bei der 0.7 Ma alten Probe 507B-1-1(56) aus der Tmgh-Gruppe (Abb. 4.2 a, Seite 89) mit einer Curie-Temperatur von  $145^\circ\text{C}$  wurde die NRM bis  $360^\circ\text{C}$  thermisch abmagnetisiert. Wie die thermomagnetische Kurve nimmt  $NRM(T)$  kontinuierlich mit der Temperatur ab, ist aber zu deutlich höheren Temperaturen verschoben. Zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $360^\circ\text{C}$  ist die Magnetisierungsrichtung sowohl beim Heizen als auch beim Kühlen

statistisch verteilt, eine eventuell noch vorhandene NRM liegt unter der meßtechnisch bedingten Nachweisgrenze. Überraschenderweise baut sich beim Abkühlen wieder eine Remanenz in der ursprünglichen Richtung auf. Aufgrund der geringen NRM-Intensität streut aber die gemessene Magnetisierungsrichtung erheblich. Daraus ist zu schließen, daß die NRM bei 360°C nicht vollständig entmagnetisiert werden konnte.

Die thermomagnetische Kurve der 15.7 Ma alten Probe 470A-8-3(27) zeigt das für 10 bis 40 Ma alte Proben der Tmgh-Gruppe typische Maximum oberhalb der Raumtemperatur (Abb. 4.2 b, Seite 89). Ein Maximum oberhalb der Raumtemperatur tritt auch bei NRM( $T$ ) auf. In diesem Fall ist die NRM( $T$ )-Kurve etwas zu höheren Temperaturen verschoben. Bei der Kühlkurve ist die gemessene Magnetisierungsrichtung statistisch verteilt. Daraus folgt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit die NRM bei 600°C vollständig entblockt wurde, und daß in der Meßebeine keine Remanenzen während des Abkühlens der Probe geblockt werden.

Die Probe 470A-9-2(49) aus der gleichen ODP-Bohrung zeigt Néel P-Typ-Verhalten bei ihrer thermomagnetischen Kurve, bei NRM( $T$ ) wird jedoch kein deutlich erkennbares Maximum oberhalb der Raumtemperatur beobachtet (Abb. 4.2 c, Seite 90). Hier zeigt die NRM( $T$ )-Kurve, daß die Probe zwei remanenztragende magnetische Phasen besitzt.

Die 21 Ma alte Probe 79-17-1(102), die 32 Ma alten Proben 556-4-3(30) und 556-5-2(73) sowie die 35.2 Ma alte Probe 77B-54-1(18) aus der Tmgh-Gruppe bestätigen ein Maximum der NRM oberhalb der Raumtemperatur, wie es entsprechend den thermomagnetischen Kurven zu erwarten ist (Abb. 4.2 d bis g, Seite 90 bis 92). Bei Probe 556-5-2(73) (Seite 91) ist Néel P-Typ-Verhalten nicht in der thermomagnetischen Kurve sichtbar, wurde jedoch durch MPMS-Messungen bestätigt (siehe Abb. 3.9). Bei Probe 77B-54-1(18) ist das Verhalten gemäß Néel P-Typ vermutlich ebenfalls durch den paramagnetischen Anteil überdeckt (Seite 92). Im Gegensatz zu den anderen Proben, die eine starke anfängliche Zunahme der NRM mit der Temperatur aufweisen, ist das Maximum der NRM oberhalb der Raumtemperatur bei Probe 77B-54-1(18) nur leicht ausgeprägt.

Bei Probe 170-16-2(19) (100 Ma, Zwei- $T_C$ -Gruppe) entblockt die NRM bei ca. 560°C (Abb. 4.2 h, Seite 92). Obwohl die thermomagnetische Kurve durch ihren Anstieg bei ca. 350°C die Neubildung einer magnetischen Phase anzeigt, ist aus der bis 560°C relativ gleichmäßig abfallenden NRM( $T$ )-Kurve zu schliessen, daß eine magnetische Phase mit ungefähr dieser Curie-Temperatur schon vor dem Heizen in der Probe vorhanden ist.

Die Probe 550B-29-1(30) ist 102 Ma alt und stammt aus der Tmgh-Gruppe. Bei ihr wird weder bei der thermomagnetischen Kurve noch bei NRM( $T$ ) ein Maximum oberhalb der Raumtemperatur beobachtet (Abb. 4.2 i, Seite 93).

Aus dem ähnlichen Verlauf der NRM( $T$ )-Kurven in der X-Z- und Y-Z-Meßebeine



sowie aus den geringen Phasenänderungen in der jeweiligen Meßebeine läßt sich schließen, daß die NRM der untersuchten Proben in der Regel nur von einer Komponente getragen wird. Die beobachteten Phasenänderungen beim Heizen betragen bei den meisten Proben nur wenige Grad, eine Ausnahme bilden die jüngste Probe 507B-1-1(56) mit ca. 10° und die zwei Proben 470A-9-2(49) und 170-16-2(19) mit ca. 15°.

Das Phänomen, daß die NRM( $T$ )-Kurven im Vergleich zu den thermomagnetischen Kurven zu höheren Temperaturen verschoben sind, wurde bei einigen Messungen beobachtet und soll kurz diskutiert werden. Dieser Effekt könnte zum Einen gerätebedingt sein und auf eine sogenannte Temperaturhysterese zurückzuführen sein. Diese entsteht, wenn Probe und Thermoelement unterschiedlich schnell auf Temperaturänderungen reagieren und kann durch langsamere Heiz- bzw. Kühlraten umgangen werden. Werden die Heizkurven von zwei verschiedenen Meßgeräten (hier: VFTB und *Hotspin*) miteinander verglichen, so kann bei unterschiedlicher thermischer Trägheit der jeweiligen Proben und Thermoelemente sowie bei unterschiedlichen Heizraten eine scheinbare Diskrepanz auftreten.

Die beobachtete Diskrepanz kann aber auch eine reale Eigenschaft der Proben ausdrücken. Dafür spricht, daß auch in anderen Studien an Ozeanbasalten bei schrittweiser thermischer Entmagnetisierung Entblockungstemperaturen der NRM beobachtet wurden, die 50°C bis 100°C oberhalb der gemessenen Curie-Temperaturen liegen. *Irving* (1970) vermutet die Neubildung einer magnetischen Phase beim Heizen der Probe, die beim Kühlen der Probe eine zusätzliche NRM in der ursprünglichen Richtung erwirbt. Damit postuliert er eine positive magnetische Wechselwirkung zwischen einer neu gebildeten Phase mit erhöhter Curie-Temperatur und der Titanomaghemit-Phase, die – im Gegensatz zur (partiellen) Selbstumkehr – zur Blockung neuer Remanenzen in Remanenzrichtung der Titanomaghemite führt. In diesem Fall sollte die Heizkurve der *Hotspin*-Messung nicht von der thermomagnetischen Kurve abweichen.

*Kent und Gee* (1994) schlagen ein Modell vor, bei dem durch bevorzugte Tieftemperaturoxidation von Titanomaghemiten mit geringer Korngröße deren Curie-Temperatur und damit Entblockungstemperatur erhöht wird. Diese Titanomaghemite mit geringer Korngröße sind die hauptsächlichen Träger der NRM, während die thermomagnetischen Kurven im Starkfeld hauptsächlich durch weniger stark oxidierte größere Titanomaghemit-Körner beeinflusst werden. In diesem Fall sollte die Heizkurve der *Hotspin*-Messung im Vergleich zur thermomagnetischen Kurve zu höheren Temperaturen verschoben sein. Aufgrund der gleichen Beobachtung bei rezent (Juni 1993) gebildeten Ozeanbasalten schließen *Kent und Gee* (1996) nach diesem Modell auf eine rapide, möglicherweise mit dem Erwerb der NRM zeitgleich erfolgende Tieftemperaturoxidation der feinkörnigen Titanomaghemite. In Gläsern der selben Proben wurden jedoch feinkörnige Titanomagnetite mit zum Teil geringem Ti-Gehalt ( $0 < x < 0.8$ ) nachgewiesen, die ebenfalls die Diskrepanz zwischen Entblockungs- und Curie-Temperaturen erklären können, ohne eine rapide Tieftemperaturoxidation zu erfordern (*Zhou et al.*, 1997).

Bei Probe 507B-1-1(56), bei der eine Abweichung von ca.  $100^{\circ}\text{C}$  zwischen thermomagnetischer Kurve und  $\text{NRM}(T)$ -Kurve beobachtet wurde, zeigten die Mikrosonden-Untersuchungen bei kleinen Korngrößen einen um ca. 0.3 höheren Oxidationsgrad als bei den großen Körnern (Abschnitt 3.9). Damit scheint das Modell nach *Kent und Gee* (1994) hier zutreffend zu sein. Mit den hier vorgestellten *Hotspin*-Messungen kann die Frage nach der Ursache der Abweichung von thermomagnetischen Kurven und  $\text{NRM}(T)$ -Kurven aber nicht abschließend geklärt werden, da die oben diskutierte gerätebedingte Abweichung der Kurven nicht auszuschließen ist und sich die einzelnen Proben unterschiedlich verhalten.

Bei den 10 bis 40 Ma alten Proben liegt der Schluß nahe, daß  $\text{NRM}(T)$  durch den Verlauf von  $M_S(T)$  kontrolliert wird, da in beiden Fällen ein Maximum oberhalb der Raumtemperatur auftritt. Durch einen Reversibilitätstest kann untersucht werden, ob die anfängliche Zunahme der NRM bei diesen Proben tatsächlich durch die Zunahme von  $M_S$  mit der Temperatur oder durch das Entblocken antiparaller Remanenzen erfolgt. Dazu wurden die Proben jeweils bis zu der Temperatur, bei der ihre NRM maximal ist, im *Hotspin*-Magnetometer geheizt und anschließend gekühlt (Abb. 4.3, Seite 94). Bei allen Proben ist die NRM in diesem Temperaturintervall reversibel. Die abweichenden Kühlkurven den Proben 79-17-1(102) und 556-5-2(73) lassen sich auf eine Temperaturhysterese zurückführen.

Aus dem Reversibilitätstest folgt, daß  $\text{NRM}(T)$  durch  $M_S(T)$  kontrolliert wird. Bei den 10 bis 40 Ma alten Proben ist das Auftreten des Maximums oberhalb der Raumtemperatur bei  $\text{NRM}(T)$  durch 5 von 6 Proben dokumentiert. Eine Probe weist dieses Maximum nicht auf, bei ihr tritt jedoch eine zweite remanenztragende magnetische Phase auf. Bei den zwei Proben der Tmgh-Gruppe außerhalb des Altersbereichs 10 bis 40 Ma und der Probe aus der Zwei- $T_C$ -Gruppe wird kein Maximum der NRM oberhalb Raumtemperatur beobachtet.

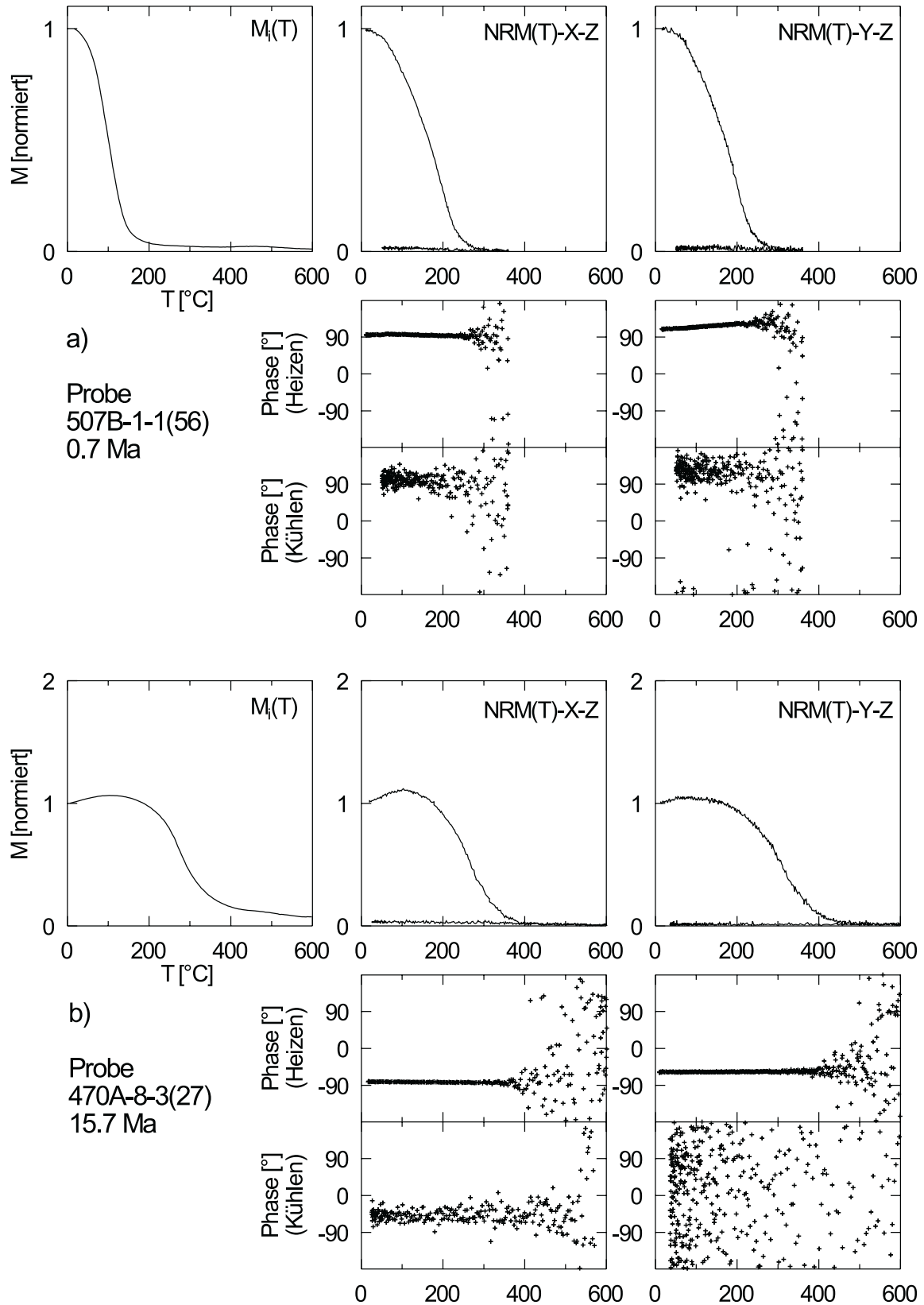


Abbildung 4.2: Kontinuierliche thermische Entmagnetisierung der NRM und thermomagnetische Kurve  $M_i(T)$ .

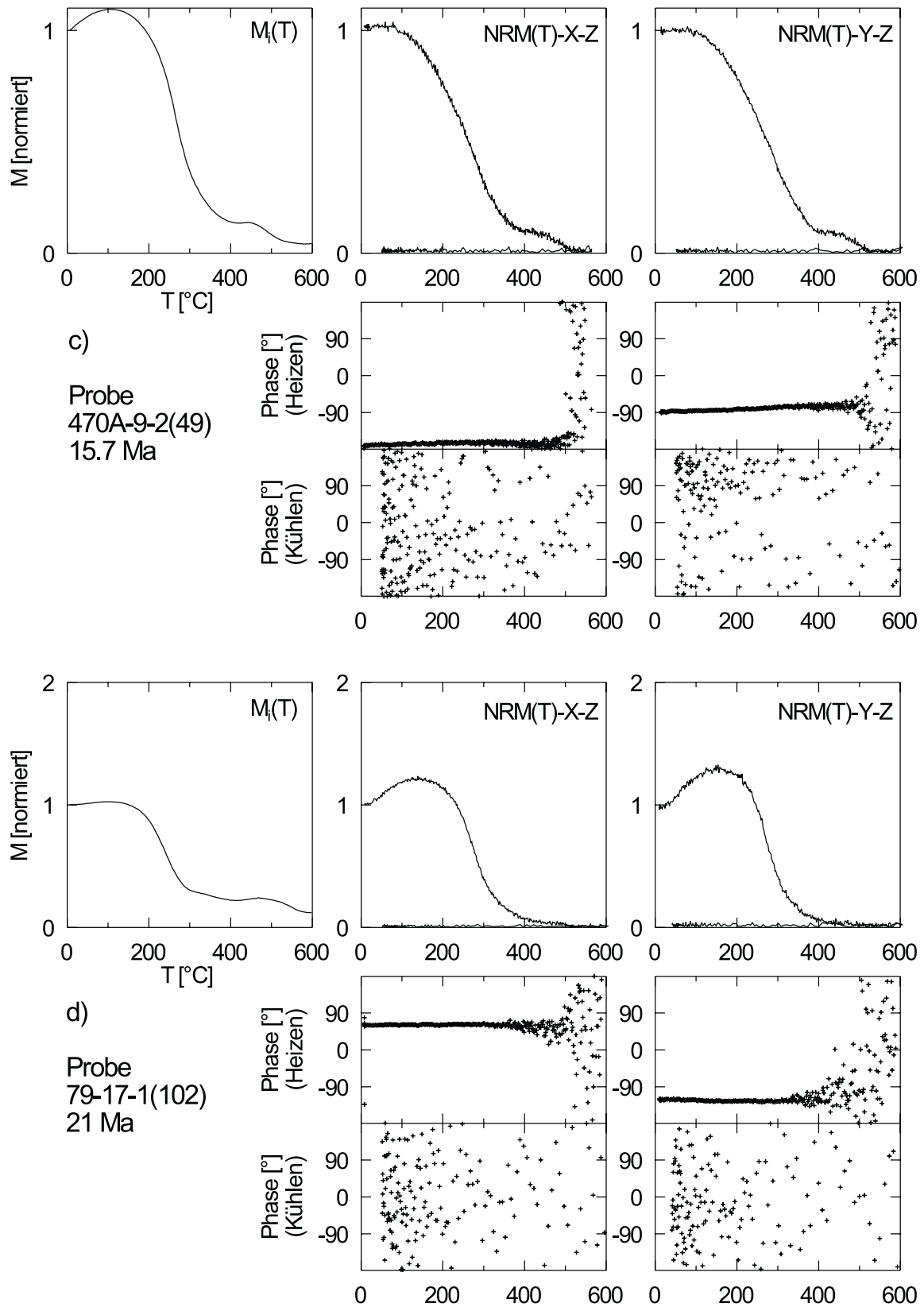


Abbildung 4.2 (Fortsetzung): Kontinuierliche thermische Entmagnetisierung der NRM und thermomagnetische Kurve  $M_i(T)$ .

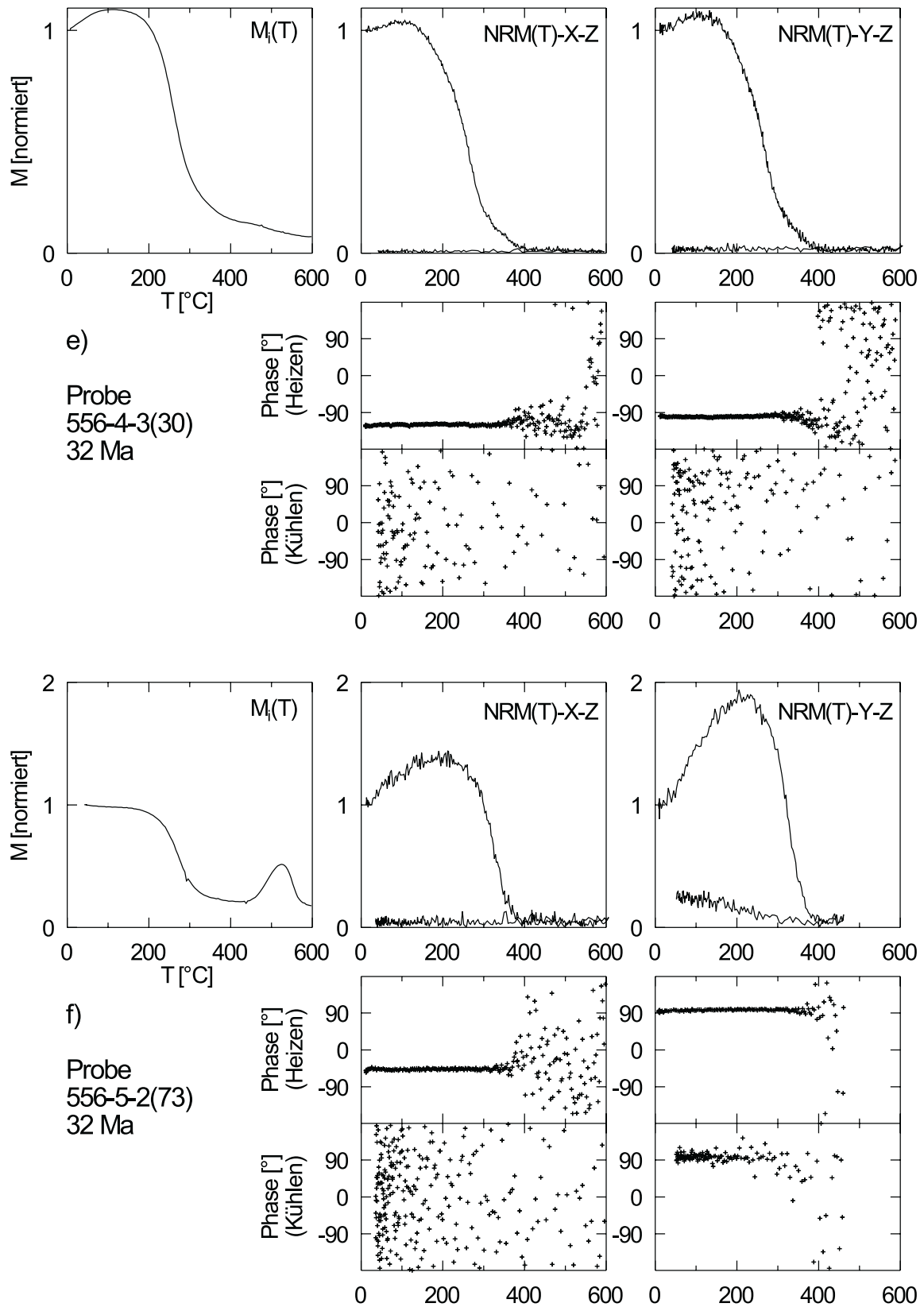


Abbildung 4.2 (Fortsetzung): Kontinuierliche thermische Entmagnetisierung der NRM und thermomagnetische Kurve  $M_i(T)$ .

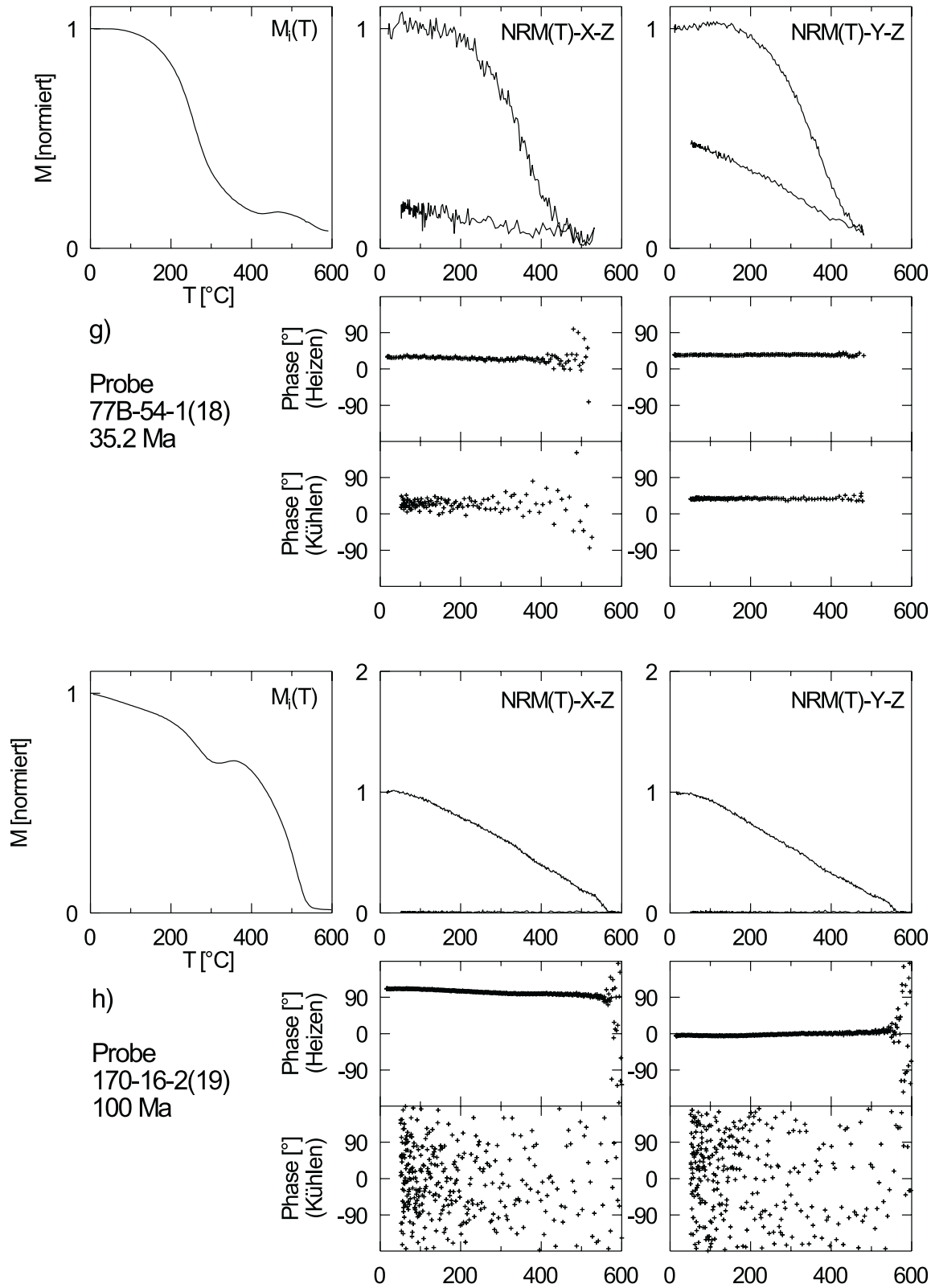


Abbildung 4.2 (Fortsetzung) Kontinuierliche thermische Entmagnetisierung der NRM und thermomagnetische Kurve  $M_i(T)$ .

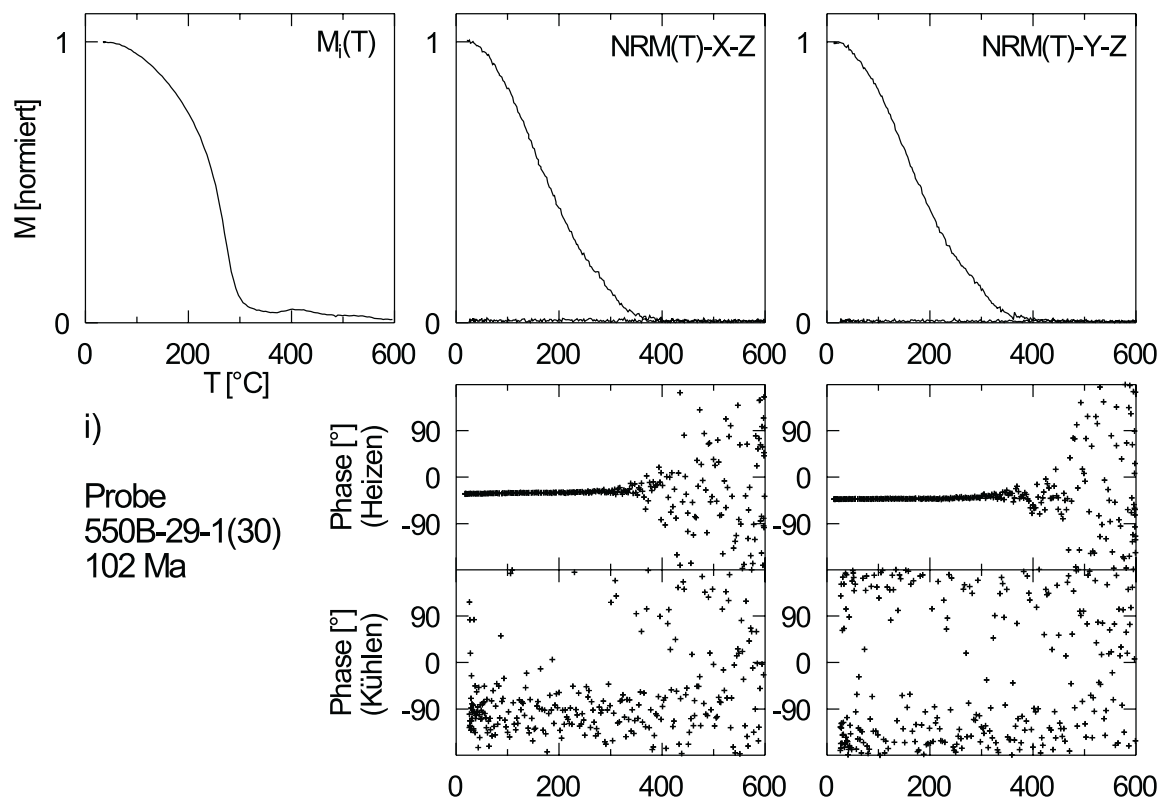


Abbildung 4.2 (Fortsetzung) Kontinuierliche thermische Entmagnetisierung der NRM und thermomagnetische Kurve  $M_i(T)$ .

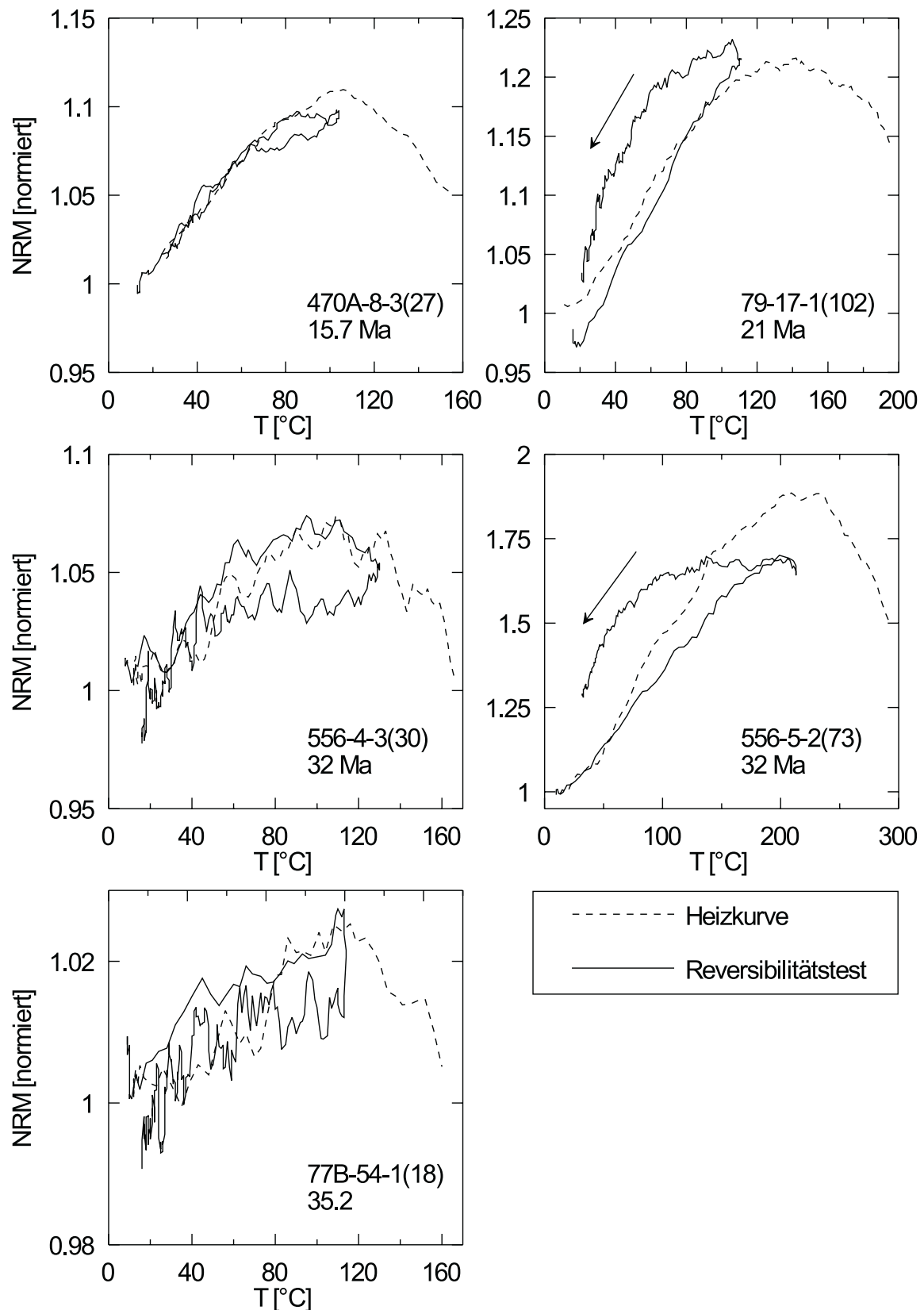


Abbildung 4.3: Reversibilitätstest bei Proben mit einem Maximum in  $NRM(T)$ . Die durchgezogene Linie stellt einen Heiz/Kühl-Zyklus bis zum Maximum der NRM, die gestrichelte Linie die dazugehörige Heizkurve aus Abb. 4.2 dar. Die Abweichung zwischen Heiz- und Kühlkurve (Pfeile) bei Probe 79-17-1(102) und 556-5-2(73) ist auf eine Temperaturhysterese zurückzuführen. Dargestellt sind laufende Mittel über 5 Meßpunkte, die Kurven sind jeweils bei Raumtemperatur auf 1 normiert.



## 4.4 Schrittweise und kontinuierliche thermische Entmagnetisierung einer Probe mit Néel P-Typ

Am Beispiel der Probe 556-5-2(73) soll die konventionelle schrittweise mit der kontinuierlichen thermischen Entmagnetisierung verglichen werden. Diese Vergleichsmessungen haben zwar nicht unmittelbar mit dem hier behandelten Thema zu tun, sind aber von großem Interesse für die übliche Methode der Paläointensitätsbestimmung des Erdmagnetfeldes (z. B. *Thellier und Thellier*, 1959; *Coe*, 1967). Die schrittweise thermische Entmagnetisierung erfolgte mit einem *Schoenstedt*-Ofen, die Messung der Proben mit dem 2G-Kryogen-Magnetometer im *Labor für Gesteins- und Palomagnetismus* in Niederlippach. Mit dem *Hotspin*-Magnetometer wurden die Heiz-Kühl-Zyklen der schrittweisen Entmagnetisierung simuliert, bei denen charakteristische Änderungen in der NRM auftraten. Die Probe 556-5-2(73) hat bei  $NRM(T)$  ein Maximum oberhalb der Raumtemperatur (vgl. Abb. 4.2 f, Seite 91) und Néel P-Typ Verhalten (vgl. Abb. 3.9 d, Seite 36).

In Abb. 4.4 sind Heiz-Kühl-Zyklen mit dem *Hotspin*-Magnetometer und das Ergebnis der schrittweisen Entmagnetisierung gegenübergestellt. Die NRM-Richtung, dargestellt als Inklination und Deklination in Kernkoordinaten, ändert sich bei den Heizschritten nur um wenige Grad. Eine konstante NRM-Richtung bestätigen auch die *Hotspin*-Messungen in Abb. 4.2 f bis ca. 400°C (für höhere Temperaturen ist das Meßsignal unterhalb der Empfindlichkeit des Geräts). Die *Hotspin*-Messungen, die in der Y-Z-Ebene durchgeführt wurden, sind damit für die Gesamtremanenz charakteristisch.

Die erste *Hotspin*-Messung bis 180°C zeigt eine Reversibilität der anfänglichen Zunahme von  $NRM(T)$ . Dieses Phänomen läßt sich bei der schrittweisen Entmagnetisierung nicht beobachten (Abb. 4.4). Im nächsten Heizschritt bis 260°C liegt bei der *Hotspin*-Messung die Kühlkurve unterhalb der Heizkurve. Dies erklärt sich durch die Entblockung von Remanenzen zwischen 180°C und 260°C. Bis zu diesem Heizschritt zeigt die konventionelle Messung mit dem Kryogen-Magnetometer eine Abnahme der NRM-Intensität. Bei der *Hotspin*-Messung ist die Abnahme der Remanenz nicht so stark ausgeprägt wie bei der Messung mit dem Kryogenmagnetometer. Dies könnte zum Teil daran liegen, daß bei der *Hotspin*-Messung die Temperatur von 260°C nicht ganz erreicht wird. Die darauffolgende Zunahme der NRM bei Raumtemperatur zwischen den Heizschritten zu 260°C und 340°C kann jedoch nicht als Entblockung einer antiparallelen Komponente gedeutet werden. Wie die *Hotspin*-Messung bis 340°C zeigt, liegt die Kühlkurve von  $NRM(T)$  im Temperaturintervall 250°C bis 100°C deutlich unterhalb der Heizkurve und schließt damit eine Entblockung antiparalleler Remanenzen aus.

Im folgenden soll untersucht werden, ob die Zunahme der NRM nach dem Heizschritt bis 340°C durch chemische Änderungen der Titanomaghemite hervorgerufen wird, die eine entsprechende Änderung bei  $M_S(T)$  mit sich führt. Dazu wurde eine thermomagnetische Kurve in einem Feld von 450 mT bis 340°C gemessen. Für diese Messung stand eine VFTB mit einem Maximalfeld von 930 mT zur Verfügung. Vor und

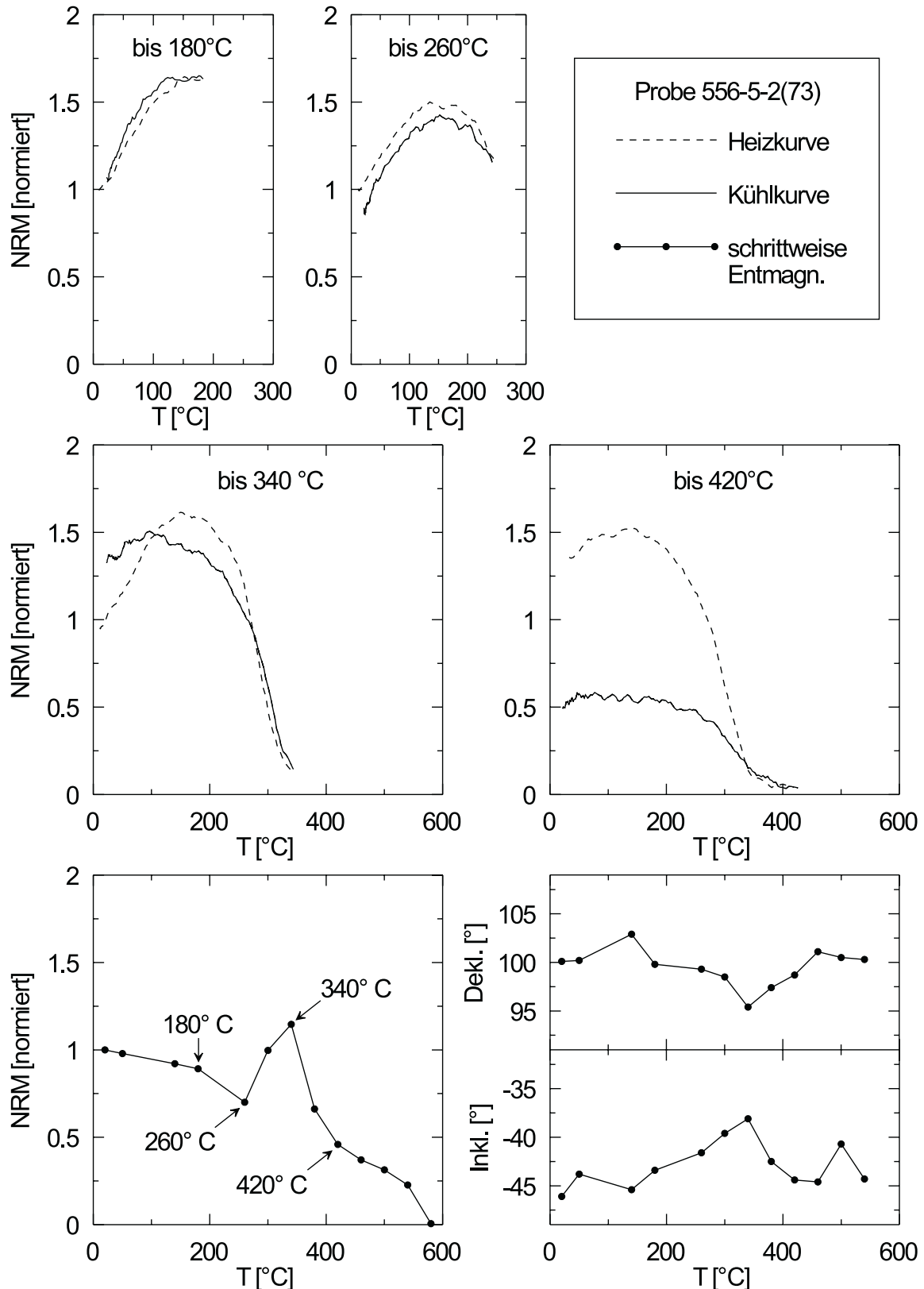


Abbildung 4.4: Vergleich von Heiz-Kühl-Zyklen mit dem *Hotspin*-Magnetometer (gestrichelte und durchgezogene Linien) mit der schrittweisen Entmagnetisierung (Linie mit Punkten) bei Probe 556-5-2(73). Die *Hotspin*-Messungen sind als laufendes Mittel über 5 Meßpunkte dargestellt und bei Raumtemperatur auf die ursprüngliche NRM-Intensität normiert. Bei der schrittweisen Entmagnetisierung ist zusätzlich die Inklination und Deklination (in Kernkoordinaten) angegeben.

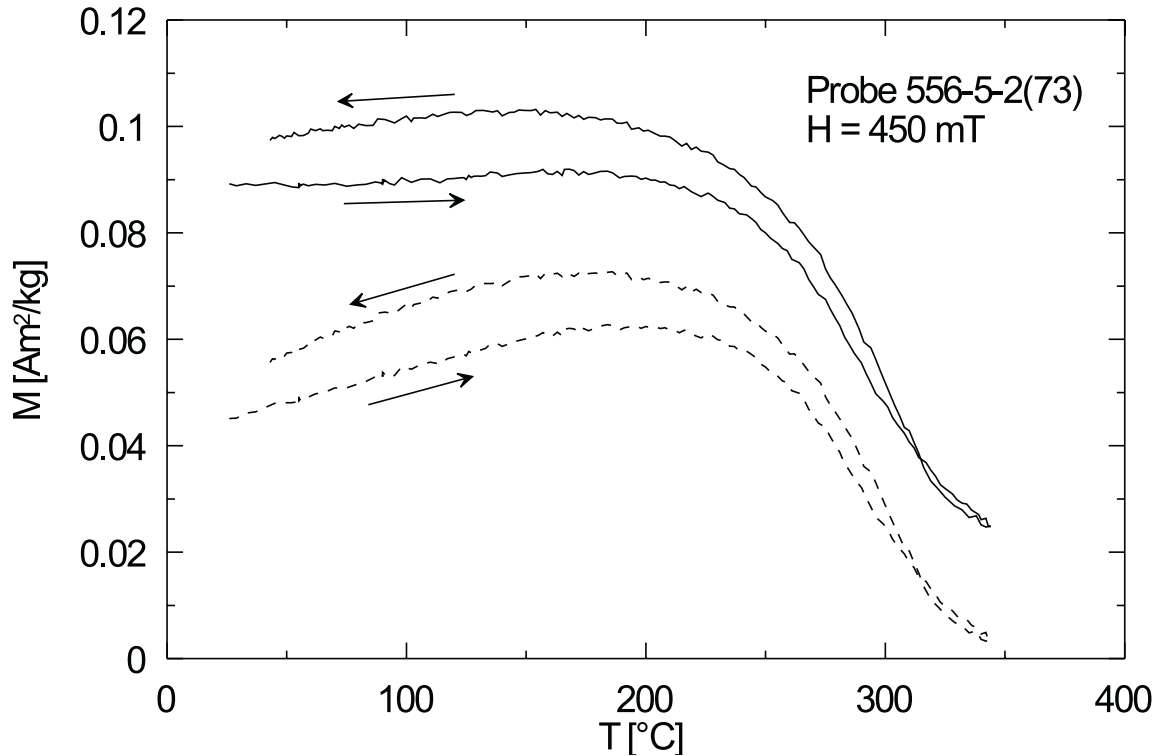


Abbildung 4.5: Thermomagnetische Kurve der Probe 556-5-2(73) bis 340°C vor (durchgezogene Linie) und nach Abzug des abgeschätzten paramagnetischen Anteils (gestrichelte Linie). Wie bei NRM( $T$ ) (Abb. 4.4) verschiebt sich durch Heizen bis 340°C das Maximum der Magnetisierung zu niedrigeren Temperaturen, und die Magnetisierung bei Raumtemperatur erhöht sich.

nach der Heizkurve wurde eine Hystereseurve gemessen, um den paramagnetischen Anteil abschätzen zu können. In Abb. 4.5 sind die thermomagnetische Kurve und die paramagnetisch korrigierte thermomagnetische Kurve dargestellt, letztere kann als gute Näherung für  $M_S(T)$  angesehen werden. Da die magnetische Sättigung bei Raumtemperatur nicht ganz erreicht wird, sind die aus den Hysteresekurven abgeleiteten Werte für  $M_S$  bei Raumtemperatur und die paramagnetisch korrigierte thermomagnetische Kurve zwar mit Fehlern behaftet, diese sollten den Aussagegehalt der Messungen aber nicht wesentlich beeinflussen. Die aus den Hysteresemessungen bestimmte spezifische Sättigungsmagnetisierung nimmt nach dem Heizen von  $0.043 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$  auf  $0.049 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}$  zu. Das Maximum der Magnetisierung ist bei der Kühlkurve zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Damit kann das NRM( $T$ )-Verhalten auf  $M_S(T)$  zurückgeführt werden.

Die Beibehaltung des Maximums oberhalb der Raumtemperatur ist ein guter Indikator, daß beim Heizen bis 340°C die Titanomagnetit-Phase erhalten bleibt. Die Änderung bei  $M_S(T)$  läßt dennoch auf eine magnetomineralogische Änderung schließen. Eine weitere Oxidation der Titanomagnetite ist unwahrscheinlich, da die Curie-Temperatur annähernd konstant bleibt (Abb. 4.5). Eine Erklärung dieses Phänomens könnte vielmehr die interne Diffusion von Fe-Ionen von den Tetraeder- zu den Oktaederplätzen der Titanomagnetite sein. Ein ähnlicher Prozeß wurde schon für die Zunahme der

Sättigungsmagnetisierung der Ozeanbasalte älter als 40 Ma vorgeschlagen (vgl. Abschnitt 3.10). Im Unterschied zu dem natürlichen Prozeß, der unter den Bedingungen am Ozeanboden sehr langsam stattfindet, wird die Diffusion durch den Heizvorgang beschleunigt.

Bei der weiteren schrittweisen Entmagnetisierung bis ca. 420°C nimmt die NRM bei Raumtemperatur stark ab (Abb. 4.4). Dies ist vermutlich auf das Entblocken der von Titanomagnemit getragenen Remanenz zurückzuführen. Die NRM ist jedoch erst bei 580°C vollständig abmagnetisiert, aus der schrittweisen thermischen Entmagnetisierung ist damit zusätzlich auf Magnetit als Remanzträger zu schliessen. Die Heiz-Kühl-Zyklen mit dem Hotspin-Magnetometer bis 420°C (Abb. 4.4) und 460°C (Abb. 4.2 f) zeigen in ihren Kühlkurven bei Raumtemperatur ebenfalls, daß die Remanenzen nicht vollständig abmagnetisiert sind. Bei ihnen nimmt die Remanenz jedoch erst mit dem Abkühlen unter 400°C signifikant zu. Aufgrund der geringen NRM-Intensität der Probe kann der Verlauf von  $NRM(T)$  oberhalb von 400°C nicht beobachtet werden und eine abschließende Klärung dieses Phänomens ist deshalb nicht möglich.

## 4.5 Schrittweise und kontinuierliche thermische Entmagnetisierung einer Probe mit magnetisch wechselwirkenden Phasen

Bei den *Hotspin*-Messungen an Ozeanbasalten wurde bei der 8 Ma alten Probe 157-49-2(131) ein ungewöhnlicher Verlauf der  $NRM(T)$ -Kurve festgestellt, der auf miteinander in negativer Wechselwirkung stehende magnetische Phasen zurückzuführen ist. Ein mögliches Modell für diesen Prozeß wurde in Abschnitt 2.4 (Abb. 2.9, Seite 19) vorgestellt. Wie im vorigen Abschnitt soll auch an dieser Probe die schrittweise thermische Entmagnetisierung mit Heiz-Kühl-Zyklen des *Hotspin*-Magnetometers verglichen werden.

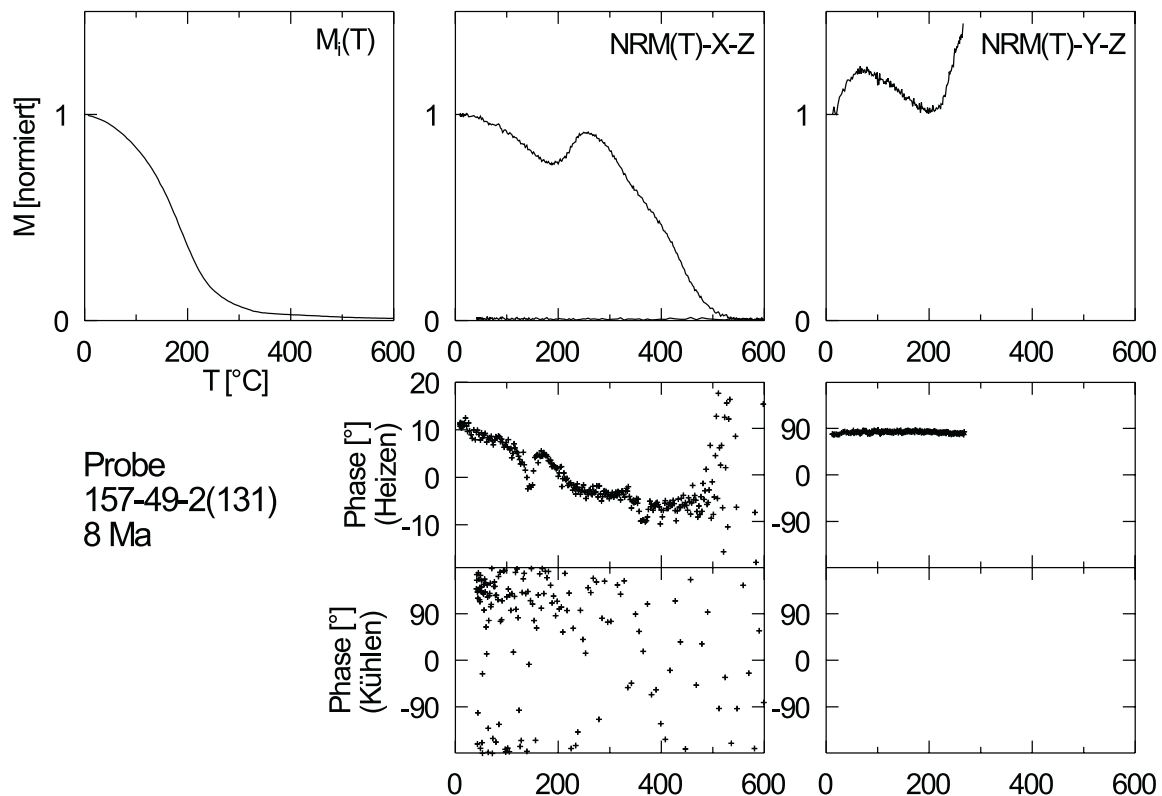


Abbildung 4.6: Kontinuierliche thermische Entmagnetisierung der NRM und thermomagnetische Kurve  $M_i(T)$  bei  $H = 400$  mT der Probe 157-49-2(131). Die Phase der Heizkurve in X-Z-Ebene ist zwischen  $-20^\circ$  und  $20^\circ$  dargestellt.

In Abb. 4.6 sind die thermomagnetische Kurve sowie die  $NRM(T)$ -Kurven der Probe 157-49-2(131) gegenübergestellt. Die  $NRM(T)$ -Messung in der Y-Z-Ebene wurde bei  $260^\circ\text{C}$  abgebrochen. Die Curie-Temperatur der Titanomagnetit-Phase ist  $255^\circ\text{C}$ . Eine weitere magnetische Phase mit  $T_C \approx 500^\circ\text{C}$ , die nur einen Bruchteil der Starkfeld-Magnetisierung trägt, deutet sich bei logarithmischer Darstellung der Magnetisierungsachse an (hier nicht gezeigt). Die Temperaturabhängigkeit der NRM zeigt ein lokales Minimum knapp unter  $200^\circ\text{C}$  und kann nicht auf die thermomagnetische Kurve bzw. die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung zurückgeführt

werden. Die Zunahme der NRM zwischen 200°C und 300°C ist damit auf die Entblockung von Remanenzen zurückzuführen, die in etwa antiparallel zur Gesamtremanenz ausgerichtet sind und von der Titanomaghemit-Phase getragen werden. Der Großteil der Gesamtremanenz dieser Probe wird durch die in der thermomagnetischen Kurve kaum indentifizierbare magnetische Phase mit  $T_C \approx 500^\circ\text{C}$  getragen. Vermutlich handelt es sich hierbei um einen Ti-armen Titanomagnetit.

Der Verlauf von  $\text{NRM}(T)$  ist für die X-Z- und Y-Z-Ebene etwas unterschiedlich, dementsprechend wird auch eine Änderung der Richtung der NRM um ca.  $20^\circ$  während der Heizkurve beobachtet (X-Z-Ebene, Abb. 4.6). Bei der Kühlkurve (X-Z-Ebene) fällt auf, daß trotz des Heizens bis  $600^\circ\text{C}$  die Remanenz eine Vorzugsrichtung zu haben scheint, die in etwa entgegengesetzt zu NRM-Richtung der Heizkurve liegt.

Die Heiz-Kühl-Zyklen (Messung in der X-Z-Ebene) mit dem *Hotspin*-Magnetometer, und die Ergebnisse der schrittweisen thermische Entmagnetisierung sind in Abb. 4.7 einander gegenübergestellt. Die schrittweise thermische Entmagnetisierung zeigt ebenfalls Änderungen in der Remanenzrichtung (Probenkoordinaten, Änderung der Deklination um  $30^\circ$ , Änderung der Inklinasion um  $15^\circ$ ). Trotzdem ergibt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Meßmethoden bei der bei Raumtemperatur gemessenen NRM-Intensität nach den einzelnen Heiz-Kühlzyklen. Beide Methoden zeigen ein Minimum der NRM bei Raumtemperatur nach dem Heizschritt zu  $260^\circ\text{C}$  und einen Wiederanstieg bis zu dem Heizschritt zu  $380^\circ\text{C}$ . Deshalb kann angenommen werden, daß die *Hotspin*-Messung der Magnetisierungsponenten in X- und Z-Richtung trotz der beobachteten Richtungsänderung der Remanenz qualitativ den Verlauf der Gesamtremanenz erklären kann. Die Methode des schrittweisen Entmagnetisierens bis  $580^\circ\text{C}$  gibt jedoch keinen Hinweis auf das Vorliegen antiparallel gekoppelter magnetischer Phasen.

Die erste *Hotspin*-Messung bis  $180^\circ\text{C}$  zeigt ebenso wie die entsprechende schrittweise Entmagnetisierung eine Abnahme der Gesamtremanenz um ca. 25 %. Dabei deutet das Minimum in der Kühlkurve bei ca.  $170^\circ\text{C}$  darauf hin, daß eine zur Gesamtremanenz antiparallele Remanenz geblockt wird. Der Heiz-Kühl-Zyklus bis  $260^\circ\text{C}$  bestätigt dies. Beim Heizen nimmt  $\text{NRM}(T)$  ab  $200^\circ\text{C}$  etwas zu, was auf das Entblocken der antiparallelen Remanenz zurückzuführen ist. Die Abnahme von  $\text{NRM}(T)$  ab ca.  $230^\circ\text{C}$  ist ein Hinweis darauf, daß bei dieser Temperatur die antiparallele Remanenz vollständig abmagnetisiert ist. Bei der Kühlkurve ist unterhalb von ca.  $230^\circ\text{C}$  eine starke Abnahme von  $\text{NRM}(T)$  zu beobachten, diese ist eindeutig auf die Blockung antiparalleler Remanenzen bei der Titanomaghemit-Phase zurückzuführen. Da bei *Hotspin*-Messungen beim Kühlen keine Remanenzen durch äußere Magnetfelder erworben werden, kann aus dem beobachteten Verhalten eine Wechselwirkung zwischen den magnetischen Phasen abgeleitet werden.

Bei den weiteren Heiz-Kühl-Zyklen bis  $380^\circ\text{C}$  bzw.  $460^\circ\text{C}$  zeigt  $\text{NRM}(T)$  immer das gleiche Verhalten. Die Remanenz der Titanomaghemit-Phase entblockt bei der Heiz- und blockt bei der Kühlkurve. Die Zunahme der bei Raumtemperatur gemessenen

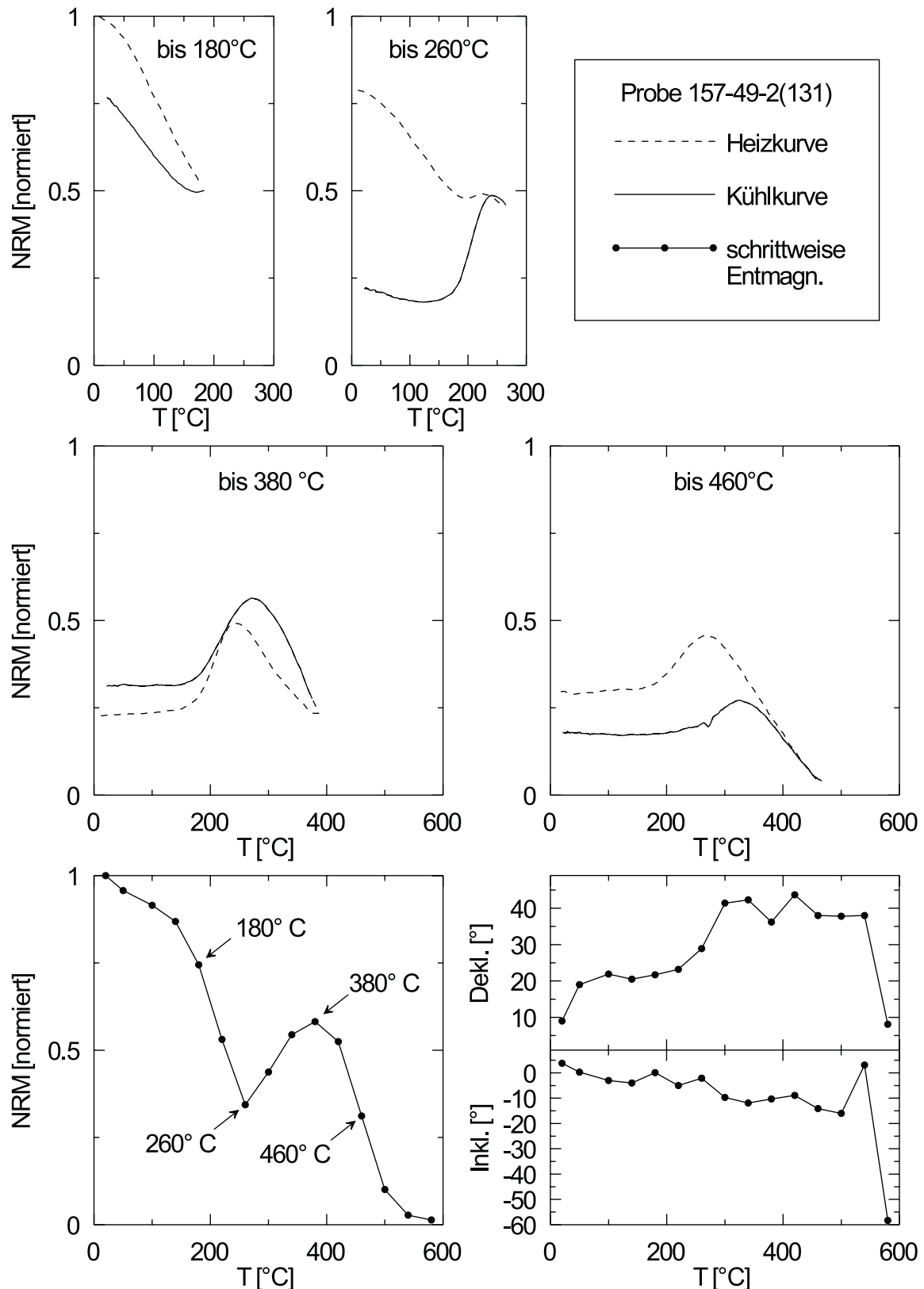


Abbildung 4.7: Vergleich von Heiz-Kühl-Zyklen mit dem *Hotspin*-Magnetometer (gestrichelte und durchgezogene Linien) mit der schrittweisen Entmagnetisierung (Linie mit Punkten) bei Probe 157-49-2(131). Die *Hotspin*-Messungen sind als laufendes Mittel über 5 Meßpunkte dargestellt und bei Raumtemperatur auf die ursprüngliche NRM-Intensität normiert. Bei der schrittweisen Entmagnetisierung ist zusätzlich die Inklination und Deklination (in Kernkoordinaten) angegeben.

senen NRM bei den Heizschritten von 260°C bis 380°C scheint unabhängig von der Titanomaghemit-Phase zu sein, deren Beitrag zur NRM-Intensität relativ konstant bleibt. Bei der Heizkurve bis 460°C nimmt der Beitrag der Titanomaghemit-Phase ab, und die Blockungstemperatur erhöht sich. Es ist aber unklar, ob dieses Verhalten durch Blockung bzw. Entblockung oder magnetomineralogische Prozesse gesteuert wird. Mit zunehmender Heiztemperatur ist auch eine Erhöhung der Blockungs- bzw. Entblockungstemperatur der Titanomaghemit-Phase zu beobachten. Dies könnte durch chemische Änderungen der Titanomaghemite während des Heizens verursacht werden, die zu einer Erhöhung der Curie-Temperatur führen. Die Erhöhung von  $T_C$  ist jedoch typisch für die Tieftemperaturoxidation.

Der Probe 157-49-2(131) zeigt also aufgrund der beobachteten Wechselwirkung zwischen den magnetischen Phasen eine partielle Selbstumkehr der NRM. Dies würde gleichzeitig voraussetzen, daß die in Richtung des Erdmagnetfeldes erworbene Remanenz von der Phase mit der hohen Curie-Temperatur getragen wird. Es wäre aber auch denkbar, daß die Titanomaghemit-Phase die Richtung des Erdmagnetfeldes angenommen hat und die Phase mit höherer Curie-Temperatur erst später gebildet wurde und dabei in Wechselwirkung mit der Titanomaghemit-Phase eine antiparallele chemische remanente Magnetisierung erworben hat. Diese entsteht, wenn beim Kristallwachstum das Blockungsvolumen überschritten wird (*Dunlop und Özdemir, 1997*). In diesem Fall würde die Probe eine tatsächliche Selbstumkehr der Magnetisierung aufweisen.



## 4.6 Diskussion der NRM-Untersuchungen

Die 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte zeigen bei  $\text{NRM}(T)$  ein Maximum oberhalb der Raumtemperatur. Durch Reversibilitätstests kann bestätigt werden, daß dieses durch die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung verursacht wird. Damit zeigt sich, daß die NRM der Ozeanbasalte in gleicher Weise wie die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung durch die Tieftemperatur-Oxidation gesteuert wird. Insbesondere ist daraus zu schließen, daß die in Abb. 1.1 dargestellte Altersabhängigkeit der NRM-Intensität bei den Ozeanbasalten auf die Tieftemperaturoxidation der Titanomaghemite zurückzuführen ist.

Bei den *Hotspin*-Messungen wurde ein Ozeanbasalt (Probe 157-49-2(131)) gefunden, bei dem die NRM durch die Wechselwirkung zweier magnetischer Phasen kontrolliert wird. Bei diesen handelt es sich vermutlich um Titanomaghemit ( $T_C = 255^\circ\text{C}$ ) und Ti-armen Titanomagnetit ( $T_C = 550^\circ\text{C}$ ). Die Probe weist eine Selbstumkehr oder partielle Selbstumkehr der NRM auf.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In der hier vorgestellten Arbeit wurde gezeigt, daß das weltweit beobachtete Phänomen geringer Intensität der natürlichen remanenten Magnetisierung von etwa 20 Ma alten Ozeanbasalten und das dadurch verursachte Minimum bei den Amplituden der ozeanischen Magnetfeldanomalien auf die Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite zu Titanomaghemiten zurückzuführen ist.

Dazu wurden magnetische und mineralogische Untersuchungen an etwa 100 durch das *Deep Sea Drilling Project* bzw. *Ocean Drilling Program* erbohrten Ozeanbasalten durchgeführt. Die Proben decken einen Altersbereich von 0.6 bis 135 Ma ab und stammen hauptsächlich aus dem Atlantischen und Pazifischen Ozean.

Träger der Magnetisierung bei den meisten Proben ist je nach Alter der Ozeanbasalte Titanomagnetit oder Titanomaghemit. Um den Oxidationsgrad der Titanomaghemite zu bestimmen, wurden die davon abhängigen Parameter Curie-Temperatur und Gitterkonstante gemessen sowie Mikrosonden-Analysen durchgeführt. Der Oxidationsgrad wird durch den von 0 (nicht oxidiert) bis 1 (vollständig tieftemperaturoxidiert) variierenden Oxidationsparameter beschrieben.

Es wurde nachgewiesen, daß die Sättigungsmagnetisierung der Ozeanbasalte (gemessen bei Raumtemperatur) in gleicher Weise wie die Intensität der natürlichen remanenten Magnetisierung (NRM) mit dem Alter variiert und bei 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalten ein Minimum aufweist. Dieses Phänomen wird durch die fortschreitende Tieftemperaturoxidation der Titanomaghemite verursacht, bei der Fe-Ionen bevorzugt aus den Oktaederplätzen des ferrimagnetischen Gitters auswandern und verbleibende Fe<sup>2+</sup>-Ionen zu Fe<sup>3+</sup>-Ionen oxidiert werden. Die Sättigungsmagnetisierung der ferrimagnetischen Titanomaghemite ist gleich der Untergittermagnetisierung der Fe-Ionen auf Oktaederplätzen abzüglich der antiparallelen Untergittermagnetisierung der Fe-Ionen auf Tetraederplätzen und nimmt deshalb mit der Tieftemperaturoxidation ab.

Bei 10 bis 40 Ma alten Proben wird für die Titanomaghemite eine fast vollständige Oxidation beobachtet. Der Oxidationsparameter erreicht hier einen Wert von  $\approx 0.8$ .

Bei noch älteren Proben findet vermutlich eine Diffusion der Fe-Ionen aus den Tetraederlücken in die Oktaederlücken statt. Dies könnte die beobachtete Zunahme der Sättigungsmagnetisierung im Altersbereich von 40 bis 130 Ma bei ungefähr gleichbleibendem Oxidationsgrad der Titanomagemite erklären.

Zur weiteren Charakterisierung der Titanomagemite wurde die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung  $M_S(T)$  bestimmt. Der Verlauf der  $M_S(T)$ -Kurven hängt von der Zusammensetzung der Titanomagemite ab und zeigt deshalb eine Abhängigkeit vom Alter der Proben. Die  $M_S(T)$ -Kurven von Ferrimagnetika werden nach Néel (1948) in verschiedene Typen eingeteilt, die sich jeweils aus dem Unterschied der Temperaturabhängigkeiten ihrer Untergittermagnetisierungen ergeben. Proben aus allen Altersbereichen zeigen ein Maximum bei  $M_S(T)$  oberhalb des absoluten Nullpunktes der Temperatur. Bei einem Teil der 10 bis 40 Ma alten Proben wird außerdem bei  $T < -180^\circ\text{C}$  die Untergittermagnetisierung der Fe-Ionen auf den Tetraederplätzen größer als die der Fe-Ionen auf den Oktaederplätzen. Diese Proben verhalten sich nach dem sogenannten Néel N-Typ. Die anderen Proben entsprechen dem Néel P-Typ.

Bei den 10 bis 40 Ma alten Proben liegt das Maximum der Sättigungsmagnetisierung oberhalb der Raumtemperatur, während bei den Proben aus den anderen Altersbereichen das Maximum der Sättigungsmagnetisierung unterhalb der Raumtemperatur liegt.

Dieses Phänomen wurde genutzt, um den Einfluß der Tieftemperaturoxidation auf die NRM direkt zu untersuchen. Dazu wurde ein Magnetometer gebaut, mit dem die NRM zwischen Raumtemperatur und  $600^\circ\text{C}$  gemessen werden kann. Die Messungen ergaben, daß sowohl die Temperaturabhängigkeit der NRM wie auch der Sättigungsmagnetisierung in gleicher Weise von dem Alter der Proben abhängen. Insbesondere zeigen Proben aus dem Altersbereich 10 bis 40 Ma ein Maximum der NRM oberhalb der Raumtemperatur. Es konnte gezeigt werden, daß dieses Verhalten der Remanenz auf die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung zurückzuführen ist.

Damit wurde der direkte Beweis erbracht, daß die NRM der Ozeanbasalte in gleicher Weise wie die anderen gesteinsmagnetischen Eigenschaften durch die Tieftemperaturoxidation der Titanomagnetite beeinflusst wird. Die geringe Sättigungsmagnetisierung der Titanomagemite im Altersbereich 10 bis 40 Ma ist verantwortlich für das Minimum der NRM-Intensität und die geringen Amplituden der ozeanischen Magnetfeldanomalien.

Um den Zusammenhang zwischen der Tieftemperaturoxidation und der Änderung der Sättigungsmagnetisierung zu veranschaulichen, wurden mit einem Molekularfeldansatz synthetische  $M_S(T)$ -Kurven für verschiedene Verteilungen von  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den Oktaeder- bzw. Tetraederlücken der Titanomagnetite und Titanomagemite berechnet. Dazu wurde die Fe-Ionenverteilung der ozeanischen Titanomagnetite nach Bleil und Petersen (1983) vorgegeben und mit zunehmendem Oxidationsgrad entsprechend dem von ihnen vorgeschlagenen Oxidationsprozeß geändert. Durch Modifikation an dem von

*Bleil und Petersen* (1983) vorgeschlagenen Oxidationsprozeß konnte die experimentell beobachtete Abhängigkeit der  $M_S(T)$ -Kurven und der Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur vom Oxidationsgrad qualitativ erklärt werden.

Die 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte fallen weiter durch eine vergleichsweise hohe magnetische Stabilität auf. Die Titanomaghemite liegen hier als Einbereichsteilchen vor, die magnetische Stabilität wird magnetoelastisch kontrolliert. Durch Druckexperimente wurden ihre inneren Spannungen  $\sigma_i \approx 200$  MPa und ihre isotrope Magnetostruktionskonstante  $\lambda_S \approx 4 \times 10^{-6}$  bestimmt. Bei den Proben aus den anderen Altersbereichen liegen die Titanomagnetite bzw. Titanomaghemite als Pseudo-Einbereichs- oder Mehrbereichsteilchen mit geringerer magnetischer Stabilität vor. Die Altersabhängigkeit des Domänenzustandes ist nicht auf eine Altersabhängigkeit der Korngröße der Titanomaghemite, sondern auf die Altersabhängigkeit ihrer Sättigungsmagnetisierung und damit ebenfalls auf die Tieftemperaturoxidation zurückzuführen.

Damit konnte in dieser Arbeit auch gezeigt werden, daß sich die 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte nicht nur durch ihre geringe NRM, sondern durch eine ganze Reihe besonderer magnetischer Eigenschaften von den Ozeanbasalten der anderen Altersbereiche unterscheiden. Dies zeigt sich insbesondere in den Hystereseeigenschaften, die durch die geringe Sättigungsmagnetisierung und die hohe magnetische Stabilität dominiert werden, sowie in der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung. Zur geographischen Verbreitung der 10 bis 40 Ma alten Ozeanbasalte sei auf Abb. 3.20 verwiesen.

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der NRM zeigte außerdem bei der 8 Ma alten Probe 157-49-2(131) eine Selbstumkehr oder partielle Selbstumkehr der NRM aufgrund magnetisch wechselwirkender Phasen. Bei diesen Phasen handelt es sich vermutlich um Titanomaghemit und Ti-armen Titanomagnetit.

# Literaturverzeichnis

- Ade-Hall, J., H. Palmer, und T. Hubbard, The magnetic and opaque petrological response of basalts to regional hydrothermal alteration, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, *24*, 137–174, 1971.
- Appel, E., *Anomale Ausbildung der Bereichsstrukturen Ti-reicher Titanomagnetite aufgrund innerer Spannungen*, Dissertation, Institut für Allg. u. Angew. Geophysik, Universität München, 1983.
- Appel, E., Stress anisotropy in Ti-rich titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *46*, 233–240, 1987.
- Appel, E. und A. Moll, *Synthese von reinen und Aluminium- sowie Magnesium-dotierten Titanomagnetiten und Messungen charakteristischer Eigenschaften an diesem Material*, Diplomarbeit, Institut für Allg. u. Angew. Geophysik, Universität München, 1980.
- Appel, E. und H. Soffel, Model for the domain state of Ti-rich titanomagnetites, *Geophys. Res. Lett.*, *11*, 189–192, 1984.
- Bleil, U. und N. Petersen, Variations in magnetization intensity and low-temperature titanomagnetite oxidation of ocean floor basalts, *Nature*, *301*, 384–388, 1983.
- Chikazumi, S., *Physics of Magnetism*, John Wiley, New York, 1964.
- Coe, R. S., Palaeointensity of the Earth's magnetic field determined from tertiary and quaternary rocks, *J. Geophys. Res.*, *72*, 3247–3262, 1967.
- Day, R., M. Fuller, und V. Schmidt, Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain size and composition dependence, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *13*, 260–266, 1977.
- Dunlop, D. J. und O. Özdemir, *Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers*, Cambridge Studies in Magnetism, Cambridge University Press, 1997.
- Furuta, T., Magnetic properties and ferromagnetic mineralogy of oceanic basalts, *Geophys. J. Int.*, *113*, 95–114, 1993.
- Furuta, T., M. Otsuki, und T. Akimoto, Quantitative electron probe microanalysis of oxygen in titanomagnetites with implications for oxidation processes, *J. Geophys. Res.*, *90*, 3145–3150, 1985.

- Gallagher, K., W. Feitknecht, und U. Mannweiler, Mechanism of oxidation of magnetite to  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Nature*, *217*, 1118–1121, 1968.
- Gebrande, H., Geschwindigkeiten elastischer Wellen und Elastizitäts-Konstanten von Gesteinen bei Zimmertemperatur und Drucken bis 1 GPa, in *Landolt-Börnstein, Gruppe V, Band 1b*, Herausgeber: G. Angenheister, pp. 35–96, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- Gee, J. und D. Kent, Grain size-dependent alteration and the magnetization of oceanic basalts, *Geophys. Res. Lett.*, *22*, 551–554, 1995.
- Geiss, E., N. Petersen, und U. Bleil, Amplitude variation of marine magnetic anomalies, *Geologische Rundschau*, *78*, 741–752, 1989.
- Gerstle, I., *Hochtemperatur-Spinner-Magnetometer: Aufbau und Erprobung*, Diplomarbeit, Institut für Allg. u. Angew. Geophysik, Universität München, 1990.
- Grommé, C., T. Wright, und D. Peck, Magnetic properties and oxidation of iron-titanium oxide minerals in Alae and Makaopuhi Lava Lakes, Hawaii, *J. Geophys. Res.*, *74*, 5277–5293, 1969.
- Hodych, J., A nonmagnetic uniaxial press with a tiltable piston, *Journal of Physics, E*, *6*, 1037–1039, 1973.
- Hodych, J., Single-domain theory of the reversible effect of small uniaxial stress upon the remanent magnetization of rock, *Can. J. Earth. Sci.*, *14*, 2047–2061, 1977.
- Hodych, J., Magnetic hysteresis as a function of low temperature for deep-sea basalts containing large titanomagnetite grains – interference of domain state and controls on coercivity, *Can. J. Earth. Sci.*, *19*, 144–152, 1982.
- Hopkinson, J., Magnetic and other physical properties of iron at a high temperature, *Philos. Trans. R. Soc.*, pp. 443–465, 1889.
- Housden, J. und W. O’Reilly, On the intensity and stability of the natural remanent magnetization of ocean floor basalts, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *64*, 261–278, 1990.
- Irving, E., The Mid-Atlantic-Ridge at 45°N. XIV. Oxidation and magnetic properties of basalts; review and discussion, *Can. J. Earth Sci.*, *7*, 1528–1538, 1970.
- Joffe, I. und R. Heuberger, Hysteresis properties of distributions of cubic single-domain ferromagnetic particles, *Phil. Mag.*, *29*, 1051–1059, 1974.
- Johnson, H. und J. Pariso, Variations in oceanic crustal magnetization: Systematic changes in the last 160 million years, *J. Geophys. Res.*, *98*, 435–445, 1993.
- Juárez, M., L. Tauxe, J. Gee, und T. Pick, The intensity of the Earth’s magnetic field of the past 160 million years, *Nature*, *394*, 878–881, 1998.
- Kent, D. und J. Gee, Grain size-dependent alteration and the magnetization of oceanic basalts, *Science*, *265*, 1561–1563, 1994.

- Kent, D. und J. Gee, Magnetic alteration of zero-age oceanic basalt, *Geology*, *24*, 703–706, 1996.
- Kneller, E., *Ferromagnetismus*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
- Krásá, D., *Gesteinsmagnetische, röntgendiffraktometrische und mikroskopische Untersuchungen zum Oxidationsmechanismus von Titanomagnetiten in Ozeanbasalten*, Diplomarbeit, Institut für Allg. u. Angew. Geophysik, Universität München, 1999.
- Lawson, C. A., Magnetic self-reversal, in *The encyclopedia of solid earth geophysics*, Herausgeber: D. E. James, pp. 730–733, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- Leonhardt, R., *Direction and intensity of the Earth's magnetic field during reversals and excursions of the last 15 Myr*, Dissertation, Institut für Allg. u. Angew. Geophysik, Universität München, 2001.
- Lindsley, D. H., The Crystal Chemistry and Structure of Oxide Minerals as Exemplified by the Fe-Ti Oxides, in *Oxide Minerals*, Herausgeber: D. Rumble III, vol. 3 of *Reviews in Mineralogy*, chap. 1, Mineralogical Society of America, 1976.
- Marshall, M. und A. Cox, Magnetic changes in pillow basalts due to sea floor weathering, *J. Geophys. Res.*, *77*, 6459–6469, 1972.
- McClelland, E. und N. Sugiura, A kinematic model of TRM acquisition in multidomain magnetite, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *46*, 9–23, 1987.
- Moskowitz, B., Theoretical grain size limits for single-domain, pseudo-single-domain and multi-domain behavior in titanomagnetite ( $x = 0.6$ ) as a function of low-temperature oxidation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *47*, 285–293, 1980.
- Müller, R., W. Roest, J.-Y. Royer, L. Gahagan, und J. Sclater, Digital isochrons of the world's ocean floor, *J. Geophys. Res.*, *102*, 3211–3214, 1997.
- Nagata, T., Effects of a uniaxial compression on remanent magnetizations of igneous rocks, *Pageoph*, *78*, 100–109, 1970.
- Néel, L., Propriétés Magnétiques des Ferrites; Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme, *Annales de Physique*, *12*, 3, 137–198, 1948.
- Néel, M. L., L'inversion de l'aimantation permanente des roches, *Ann. Géophys.*, *7*, 90–102, 1951.
- O'Reilly, W., The identification of titanomaghemites: model mechanisms for the maghemitization and inversion processes and their magnetic consequences, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *31*, 65–76, 1983.
- O'Reilly, W., *Rock and Mineral Magnetism*, Blackie & Son, Glasgow, London, 1984.
- O'Reilly, W. und S. K. Banerjee, Cation distribution in titanomagnetites  $(1 - x) \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 - x \cdot \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , *Phys. Letters*, *17*, 237–238, 1965.

- Özdemir, O., Inversion of titanomaghemites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *46*, 184–196, 1987.
- Özdemir, O. und W. O'Reilly, High-temperature hysteresis and other magnetic properties of synthetic monodomain titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *25*, 406–418, 1981.
- Özdemir, O. und W. O'Reilly, Magnetic hysteresis properties of synthetic monodomain titanomaghemites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *57*, 437–447, 1982.
- Petersen, N., Notes on the variation of magnetization within basalt lava flows and dikes, *Pageophys*, *114*, 177–193, 1976.
- Petersen, N., P. Eisenach, und U. Bleil, Low temperature alteration of the magnetic minerals in ocean floor basalts, in *Deep drilling results in the Atlantic Ocean: Ocean crust, Maurice Ewing Series 2*, Herausgeber: M. Talwani, pp. 169–209, American Geophysical Union, Washington, D.C., 1979.
- Petersen, N. und U. Körner, Magneto-mineralogy and magnetic properties of ocean floor basalts, in *Magnetism – Rocks to Superconductors, Geological Society of India Memoir 29*, Herausgeber: K. Subbarao, pp. 1–25, Geological Society of India, Bangalore, 1994.
- Petersen, N. und H. Vali, Observation of shrinkage cracks in ocean floor titanomagnetites, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *46*, 197–205, 1987.
- Pouchou, L. und F. Pichoir, A new model for quantitative X-ray microanalysis. Part I: Application to the analysis of homogeneous samples, *La Recherche Aérospatiale*, *3*, 167–192, 1984.
- Prévoit, M., G. Remond, und R. Caye, Étude de la transformation d'une titanomagnétite en titanomaghémite dans une roche volcanique, *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, *91*, 65–74, 1968.
- Ramdohr, P., *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1955.
- Raymond, C. und J. LaBrecque, Magnetization of the oceanic crust: Thermoremanent magnetization or chemical remanent magnetization, *J. Geophys. Res.*, *92*, 8077–8088, 1987.
- Readman, P. und W. O'Reilly, Magnetic properties of oxidized (cation-deficient) titanomagnetites (Fe, Ti, □)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of Geomagnetism and Geoelectricity*, *24*, 69–90, 1972.
- Ryall, P. und J. Ade-Hall, Radial variation of magnetic properties in submarine pillow basalt, *Can. J. Earth Sci.*, *12*, 1959–1969, 1975.
- Sayanagi, K. und K. Tamaki, Long term variations in magnetization intensity with crustal age in the Northeast Pacific, Atlantic and Southeast Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, *12*, 2369–2372, 1992.



- Schult, A., Self-reversal of magnetization and chemical composition of titanomagnetites in basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *4*, 57–63, 1968.
- Schult, A., On the strength of exchange interactions in titanomagnetites and its relation to self-reversal of magnetization, *Z. Geophys.*, *37*, 357–365, 1971.
- Schult, A., *Die Selbstumkehr der Magnetisierung, beobachtet an einigen tertiären Alkalibasalten*, Habilitationsschrift, Institut für Allg. u. Angew. Geophysik, Universität München, 1975.
- Shcherbakov, V., E. McClelland, und V. Shcherbakova, A model of multidomain thermoremanent magnetization incorporating temperature-variable domain structure, *J. Geophys. Res.*, *98*, 6201–6216, 1993.
- Soffel, H., Stress dependence of the domain structure of natural magnetite, *Z. Geophys.*, *32*, 63–77, 1966.
- Soffel, H., The single domain – multidomain transition in natural intermediate titanomagnetites., *Z. Geophys.*, *37*, 451–470, 1971.
- Soffel, H. C., *Paläomagnetismus und Archäomagnetismus*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1991.
- Stacey, F. und S. Banerjee, *Developments in Solid Earth Geophysics 5: The physical principles of rock magnetism*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1974.
- Stephenson, A., Spontaneous magnetization curves and Curie points of cation deficient titanomagnetite, *Geophys. J. R. astr. Soc.*, *29*, 91–101, 1972a.
- Stephenson, A., Spontaneous magnetization curves and Curie points of spinels containing two types of magnetic ion, *Phil. Mag.*, *25*, 1213–1232, 1972b.
- Stoner, E. und E. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Philos. Trans. R. Soc. Ser. A*, *240*, 599–642, 1948.
- Thellier, E. und O. Thellier, Sur l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé historique et géologique, *Ann. Geophys.*, *15*, 285–376, 1959.
- Vine, F. und D. Matthews, Magnetic anomalies over ocean ridges, *Nature*, *199*, 947–949, 1963.
- Waychunas, G., Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides, in *Oxide Minerals: petrologic and magnetic significance*, *Rev. Mineral.* *25*, Herausgeber: D. Lindsley, pp. 11–61, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1991.
- Wittpenn, N., C. Harrison, und W. Handschuhmacher, Crustal magnetization in the South Atlantic from inversion of magnetic anomalies, *J. Geophys. Res.*, *94*, 15463–15480, 1989.

- Xu, W., D. Peacor, W. Dollase, R. Van der Voo, and R. Beaubouef, Transformation of titanomagnetite to titanomaghemite: A slow, two-step, oxidation–ordering process in MORB, *American Mineralogist*, *82*, 1101–1110, 1997b.
- Xu, W., R. Van der Voo, D. Peacor, and R. Beaubouef, Alteration and dissolution of fine-grained magnetite and its effects on magnetization of the ocean floor, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *151*, 279–288, 1997a.
- Zhou, W., D. Peacor, and R. Van der Voo, Single-domain and superparamagnetic titanomagnetite with variable Ti content in young ocean-floor basalts: No evidence for rapid alteration, *Earth Planet. Sci. Lett.*, *150*, 353–362, 1997.
- Zhou, W., D. Peacor, and R. Van der Voo, Determination of lattice parameter, oxidation state, and composition of individual titanomagnetite/titanomaghemite grains by transmission electron microscopy, *J. Geophys. Res.*, *104*, 17689–17702, 1999.

## Anhang

Liste der Proben der “Geringe- $T_C$ -Gruppe”, sowie der Proben, deren thermomagnetische Kurven Hinweis auf Magnetit bzw. auf eine weitere magnetische Phase mit  $T_C < 120^\circ\text{C}$  geben (vgl. Abschnitt 3.3).

<b>Geringe-<math>T_C</math>-Gruppe</b>		
Probe	Alter	$T_C$
	[Ma]	[ $^\circ\text{C}$ ]
562-5-3(24)	17.4	165
597C-4-5(85)	28.6	175
564-6-5(2)	33.3	180
407-36-3(140)	35.2	170
407-47-3(79)	35.2	200
522B-4-2(28)	35.7	190
350-16-3(69)	41	170
527-39-3(113)	68	205
528-40-3(72)	70	205
163-29-3(82)	81	160
1263-29-4(57)	81	160

<b>Hinweis auf Magnetit</b>		
Probe	Alter	$T_C$
	[Ma]	[ $^\circ\text{C}$ ]
342-8-4(33)	46	575
642E-11-2(54)	55	575
642E-69-2(88)	55	575
516F-126-2(61)	85	570
384-22-CC(146)	115	565

<b>Hinweis auf weitere magnetische Phase mit <math>T_C &lt; 120^\circ\text{C}</math></b>		
Probe	Alter	$T_C$
	[Ma]	[ $^\circ\text{C}$ ]
82-7-1(3)	9	300
396B-14-3(5)	11.5	255
396B-16-3(144)	11.5	305
396B-24-1(55)	11.5	295
574C-36-1(32)	35	310
574C-37-1(50)	35	335
573B-43-1(67)	39	320

## Danksagung

Diese Arbeit wurde am Institut für Allgemeine und Angewandte Geophysik der Ludwig-Maximilians-Universität München angefertigt.

Bei Prof. Dr. H. C. Soffel, dem Institutsleiter, möchte ich mich herzlich für sein entgegengebrachtes Interesse an meiner Doktorarbeit, für seine fachlichen Ratschläge und die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes bedanken.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. N. Petersen, der mein Interesse an den Ozeanbasalten geweckt hat und immer ein hervorragender Betreuer war. Ich habe ihm eine schöne und herausfordernde Zeit als Doktorand zu verdanken.

Dem Mitbetreuer meiner Arbeit, PD Dr. Thomas Kunzmann vom Institut für Mineralogie, Petrologie und Geochemie, danke ich ganz besonders für seine Unterstützung bei der mineralogischen Seite des Themas und für die Hilfe bei der Mikrosonden-Analytik.

Für wertvolle Diskussionen und Ratschläge möchte ich mich bei Prof. E. Schmidbauer, Prof. A. Schult, Dr. J. Pohl und Dr. M. Winklhofer bedanken. Dr. J. Schneider vom Institut für Kristallographie und Mineralogie danke ich für seine Unterstützung bei der Röntgendiffraktometrie.

Prof. J. P. Hodych von der Memorial University in St. John's, Neufundland, danke ich für sein Interesse und die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der magnetischen Stabilität. Seine originelle wissenschaftliche Art und große Fachkenntnis in diesem Gebiet sind besonders hervorzuheben.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. S. K. Banerjee und den Mitarbeitern des Institute for Rock Magnetism für die Hilfe bei den dort durchgeführten Messungen bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Dr. M. Jackson.

Herr Reichl, Herr Mayer und Herr Kheck sowie Herr Spitzfaden und Herr Hornung waren eine hervorragende Hilfe beim Bau des *Hotspin*-Magnetometers. Frau Weiß war eine große Hilfe im Magnetiklabor in Niederlippach. Den Damen des Sekretariats, insbesondere Frau Schröer, danke ich für die stets kompetente Abwicklung administrativer Angelegenheiten.

Meinen Kommilitonen in der Arbeitsgruppe Paläo- und Gesteinsmagnetismus möchte ich für das angenehme Arbeitsumfeld und die entgegengebrachte Hilfe danken. Dieser Dank gilt besonders Maria Antretter, Christoph Heunemann, David Krása, Roman Leonhardt und Alexander Zwing.

Bei Hermann Walch möchte ich mich für die sehr gute Arbeit im Rahmen seiner Tätigkeit als studentische Hilfskraft bedanken.

Ich möchte mich ganz besonders bei meiner Frau Marlena und meinen Eltern für die Unterstützung während der Promotion bedanken.

Für die großzügige finanzielle Unterstützung des Forschungsvorhabens durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen ihres Schwerpunktprogramms “Ocean Drilling Program” möchte ich mich bedanken. Die Arbeit wurde außerdem durch ein Stipendium des Institute for Rock Magnetism (IRM) und ein Reisestipendium der American Geophysical Society unterstützt. Das IRM wird aus Mitteln der Keck Foundation, der National Science Foundation und der University of Minnesota gefördert.

Diese Arbeit wurde mit  $\text{\LaTeX}$  erstellt. Die in Abb. 3.20 dargestellte Karte wurde mit GMT erzeugt.

## Lebenslauf

Am 28.05.1971 wurde ich, Jürgen Matzka, als Sohn des Prokuristen Leopold Matzka und der Lehrerin Josephine Matzka, geb. Nitsch, in Bregenz geboren.

In den Jahren 1977 bis 1981 besuchte ich die Volksschule in Wolfurt, Österreich.

Von 1981 bis 1990 war ich Schüler des mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasiums Bad Waldsee, Baden-Württemberg, und erwarb dort im Mai 1990 die allgemeine Hochschulreife.

An der Universität Ulm studierte ich von Oktober 1990 bis Februar 1993 Physik. Im Februar 1993 legte ich das Vordiplom in diesem Studiengang ab.

Im Sommersemester 1993 war ich an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Fach Geophysik eingeschrieben und wechselte zum Wintersemester 1993/94 als Student der Geophysik zur Ludwig-Maximilians-Universität München. Dort erwarb ich im April 1997 das Diplom im Fach Geophysik. Meine Diplomarbeit fertigte ich am Institut für Allgemeine und Angewandte Geophysik unter der Anleitung von Prof. N. Petersen an.

Als Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes (DAAD) besuchte ich von Juni bis Dezember 1997 die University of East Anglia in Norwich, England, wo ich zusammen mit Prof. B. A. Maher auf dem Gebiet des Umweltmagnetismus arbeitete.

In der ersten Jahreshälfte 1998 arbeitete ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Instituts für Allgemeine und Angewandte Geophysik.

Meine Doktorarbeit fertigte ich von Juli 1998 bis Juli 2001 am Institut für Allgemeine und Angewandte Geophysik unter der Anleitung von Prof. N. Petersen an.