

ОЦЕНКА СКОРОСТЕЙ ОДНОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЗЕРЕН МАГНЕТИТА В УСЛОВИЯХ ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 1997 г. А. К. Гапеев, С. К. Грибов

Геофизическая обсерватория "Борок" ОИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН, Москва

Поступила в редакцию 30.11.94 г.

Однофазное окисление магнетита и титаномагнетитов наряду с гетерофазным окислением представляет один из основных процессов, которому подвержены указанные минералы в посткристаллизационный период. Если процесс гетерофазного окисления проходит при относительно высоких температурах (в лабораторных условиях моделирование такого процесса возможно при 400-450°C и часто реализуется уже на стадии остывания лавовых потоков), то однофазному окислению магнетит и титаномагнетиты могут подвергаться при температурах земной поверхности. Связано это с тем, что однофазному окислению могут подвергаться только частицы небольших размеров. Возникновение при однофазном окислении значительных напряжений [Большаков и др., 1987], которые превышают прочность реальных кристаллов, приводит к образованию на крупных зернах системы трещин, разбивающих их на блоки размером ≈ 5 мкм, что экспериментально наблюдалось [Peterson, 1987]. В частности, наличие системы трещин на зернах магнетита или титаномагнетита, не привязанной к кристаллографическим плоскостям и является одним из простейших диагностических признаков однофазного окисления.

Таким образом, по той или иной причине однофазному окислению подвергаются достаточно мелкие частицы или блоки размером до 5 мкм.

Однофазное окисление в силу особенностей своего механизма, который будет рассмотрен ниже, по сравнению с гетерофазным происходит без образования зародышей новой фазы, а следовательно имеет более низкую энергию активации. По этим двум причинам (мелкие частицы или блоки и отсутствие термоактивируемой стадии зародышеобразования) процесс однофазного окисления может протекать и при низких температурах.

Оценка скоростей однофазного окисления в условиях земной поверхности (низкие температуры и высокое парциальное давление кислорода), необходима как собственно для оценки времен существования неизменных частиц магнетита и титаномагнетитов разных размеров и разных составов, так и для целей палеомагнетизма.

Указанные минералы являются основными носителями магнетизма в горных породах и в одноклассном и в псевдоодноклассном состоянии способны нести информацию о древнем магнитном поле Земли.

Изменения указанных минералов, происходящие в магнитном поле Земли, приводят как к разрушению первичной намагниченности, так и к появлению вторичной (химической) намагниченности, величина и свойства которой зависят от интенсивности протекающих процессов, и которая в той или иной степени препятствует выделению первичной намагниченности.

Исследование кинетики однофазного окисления имеет также непосредственное отношение и к кристаллохимии, так как отражает особенности строения некоторых минералов со структурой шпинели.

Работ, посвященных изучению кинетики однофазного окисления магнетита и титаномагнетитов в литературе имеется не так много. Некоторые из них [Readman and O'Reilly, 1970; Creer et al., 1970; Ozima and Ozima, 1972; Трухин и Максимоч-

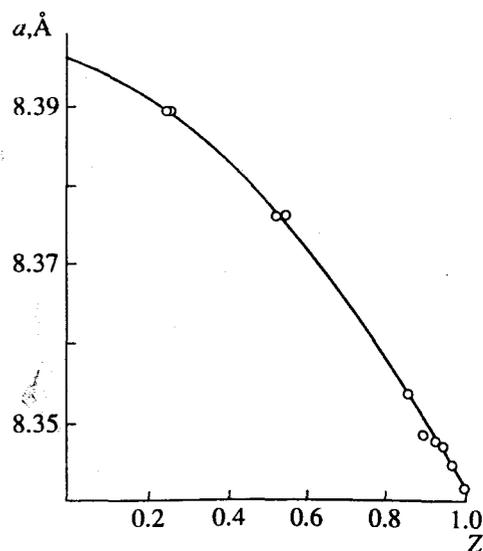


Рис. 1. Зависимость параметра решетки магнетита от степени окисления Z .

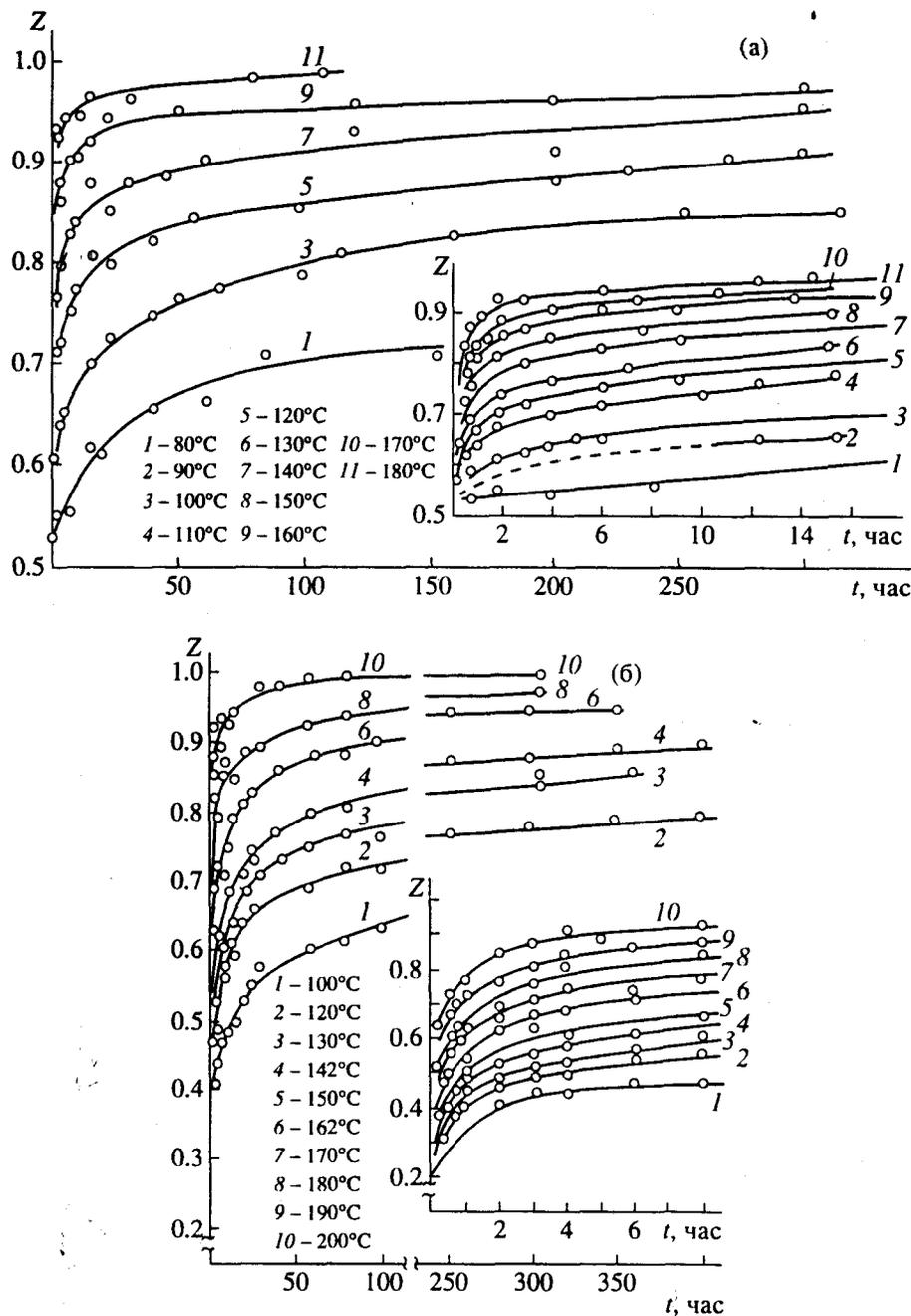


Рис. 2. Кинетика окисления магнетита М-1 (а) и М-2 (б).

кин, 1982] нельзя назвать надежными, так как авторы для описания диффузионно-контролируемых процессов, каким является гетерофазное и однофазное окисление, использовали уравнения, описывающие скорость непосредственно химических реакций. Наиболее подробно кинетика однофазного окисления магнетита изучена в работе [Gillot et al., 1978] и титаномагнетита в работе [Garееv et al., 1990]. Основной вывод, к которому пришли независимо авторы указанных работ, следующий: коэффициент взаимной диффузии

зависит от степени окисления Z и от размера частиц, соответственно скорость окисления резко уменьшается при увеличении Z и размера частиц. Оценка времен окисления титаномагнетитовых частиц различных размеров и составов, проведенная в указанной работе, показывает, что при температурах земной поверхности (20°C) частицы ТМ размером 0.3 мкм до $Z = 0.8$ будут окисляться в течение 100 и более млн. лет. Подобных оценок для магнетитовых частиц не существует. Цель настоящей работы: используя собственные и лите-

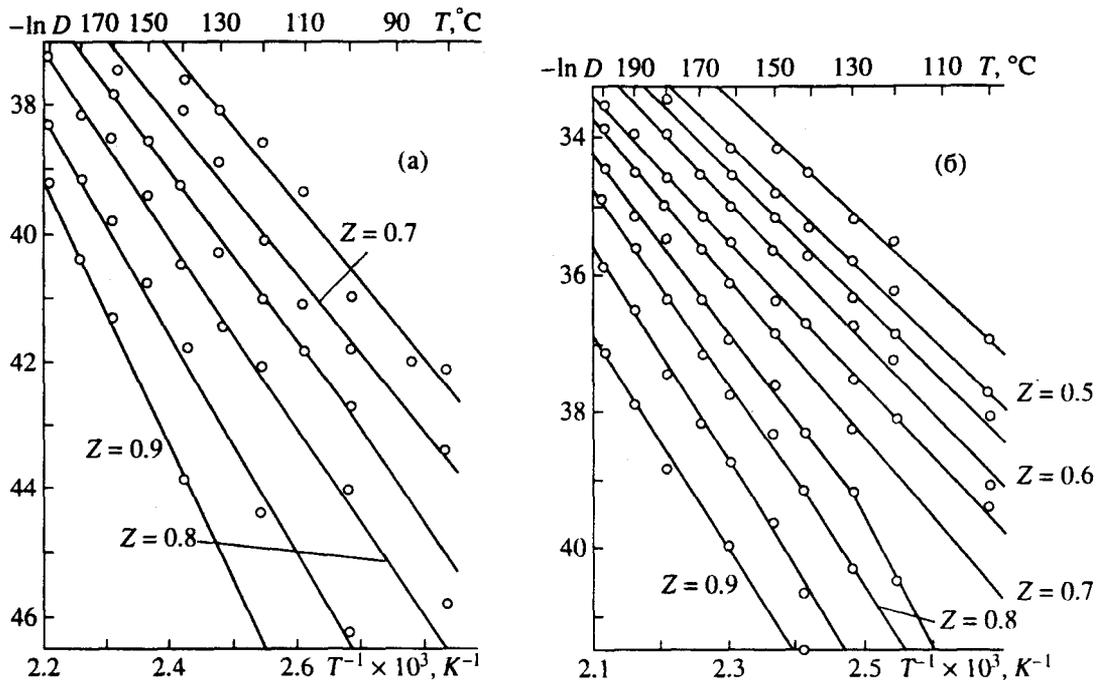


Рис. 3. Зависимость коэффициента взаимной диффузии магнетита от температуры для разных Z : а' – М-1; б – М-2.

ратурные данные, оценить скорость однофазного окисления частиц магнетита разных размеров в условиях земной поверхности.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОДНОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МАГНЕТИТА НА ВОЗДУХЕ

В экспериментах использовались синтетические пластинчатые частицы магнетита размером 0.1–0.2 мкм и толщиной 0.02 мкм с исходной степенью окисления $Z = 0.53$ (М-1) и изометрические зерна размером ≈ 0.08 мкм с исходным $Z = 0.23$ (М-2). Определение степени окисления Z проводили с использованием предварительно построенной зависимости параметра решетки $\alpha = f(Z)$. Параметр решетки рассчитывали по положению дифракционных отражений 751 и 840, полученных на дифрактометре ДРОН-1.5 с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Для построения калибровочной кривой (рис. 1) величину Z определяли на основании химического анализа на двух- и трех-

Таблица 1. Значения энергии активации при разных Z для магнетита М-2

Z	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.75	0.80	0.85	0.90
E , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	18.1	19.5	18.9	20.7	22.1	24.4	28.4	28.4	27.2

валентное железо образцов магнетита, окисленных при разных температурах. Методика анализа приведена в работе [O'Connor J.T. et al., 1965]. Температуры отжига выбирались как можно более низкими, чтобы при экстраполяции на температуры земной поверхности вероятность смены механизма окисления была минимальной и составляли от 80°C до 200°C. Точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

В случае постоянного коэффициента взаимной диффузии вакансий и катионов железа, степень окисления Z , усредненная по объему зерна, описывается уравнением

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\pi^2 D}{R^2} (1 - Z) \quad (1)$$

для сферических частиц радиуса R или же

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\pi^2 D}{a^2 + b^2 + c^2} (1 - Z) \quad (2)$$

для частиц размера $a \times b \times c$ [Gillot, 1981].

В работе [Щербаков, Грибов, 1986] для случая, когда $D = D(Z)$, было получено уравнение

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{12\gamma D(Z)}{D^2}, \quad (3)$$

где γ – коэффициент, равный 1/6.

На рис. 2 приведена кинетика окисления частиц магнетита М-1 и М-2 в координатах $Z - t$.

Все кинетические кривые как для магнетита М-1, так и для магнетита М-2 не являются прямой линией, а это значит, что коэффициент взаимной диффузии D зависит от степени окисления Z . Поэтому коэффициент взаимной диффузии может быть определен только для фиксированных значений Z , проведением касательной к кинетической кривой в точке с соответствующим значением Z . Определив наклон K , связанной с D соотношением

$$K = \frac{12\gamma D}{R^2}, \quad (4)$$

легко рассчитать D . Значения D для разных частиц в координатах $\ln(D) - 1/T$ приведены на рис. 3. Энергия активации процесса взаимной диффузии была определена из данных рис. 3 на основании уравнения Аррениуса

$$D = D_0 e^{-E/RT}. \quad (5)$$

В табл. 1 приведены значения энергии активации при разных Z для магнетита М-2.

Особенностью полученных графиков является изменение наклона прямых, а, следовательно, и энергии активации (табл. 1) при переходе от малых Z к более высоким, а для промежуточных значений ($Z = 0.65-0.7$) наличие на прямой излома. Более наглядно зависимость коэффициента взаимной диффузии от степени окисления продемонстрирована на рис. 4, где результаты расчетов D представлены в координатах $\ln(D) - Z$. Причина такого поведения следует из нижеописанных особенностей строения катиондефицитных шпинелей из-за упорядочения вакансий. Степень упорядочения вакансий зависит не только от их концентрации (величина Z), но и от температуры.

Отличительной особенностью указанного механизма окисления шпинелей, содержащих Fe^{2+} , является генерация на поверхности частиц избыточных вакансий (термодинамически неравновесных) и образование потока вакансий, направленного к центру частиц, и противоположно направленного потока ионов железа. Скорость этих потоков и характеризуется коэффициентом взаимной диффузии D . Можно ожидать, что увеличение концентрации вакансий, т.е. дефектности, должно привести к увеличению коэффициента диффузии, что и наблюдали Дикман и Шмальцрид [1977] при отжиге кристаллов магнетита в среде с различным значением $p\text{O}_2$. Однако экспериментально наблюдается уменьшение коэффициента взаимной диффузии D с ростом концентрации вакансий. Концентрация генерируемых вакансий в случае однофазного окисления настолько велика, что при некоторых Z начинается их взаимодействие друг с другом с образованием ближнего и дальнего порядка в их размещении. Упорядочение вакансий приводит к ограни-

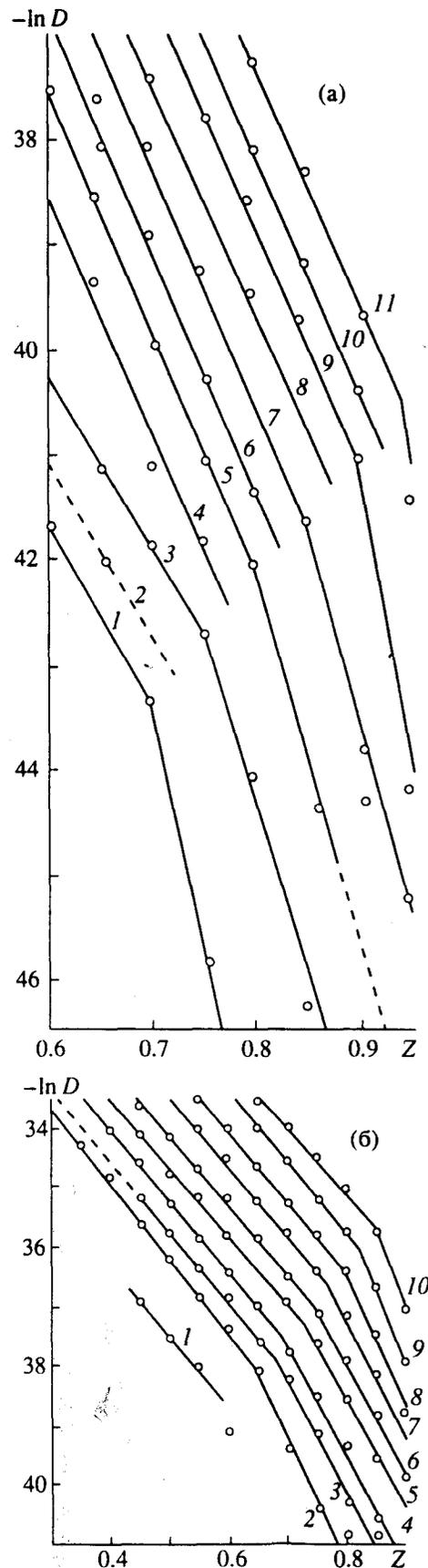


Рис. 4. Зависимость коэффициента взаимной диффузии магнетита от Z : а – М-1; б – М-2.

Таблица 2. Изменение полуширины b и интенсивности I сверхструктурного отражения 210 в процессе изотермического отжига магнетита М-1 при 140°C. (Нормировка b и I по структурной линии 111)

t , час	Z	b	I
0.5	0.68	1.71	0.30
1.0	0.72	1.56	0.54
5.0	0.82	1.37	0.61
10.0	0.84	1.40	0.70
23.0	0.86	1.23	1.00
45.0	0.88	1.20	1.13

чению их участия в диффузионном переносе, т.е. к уменьшению коэффициента взаимной диффузии. Экспериментально упорядочение вакансий подтверждается появлением на дифрактограммах ряда сверхструктурных отражений, характерных для структуры магнетита, форма и интенсивность которых меняется со временем окисления (табл. 2).

ОЦЕНКА ВРЕМЕНИ ОКИСЛЕНИЯ МАГНЕТИТА РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ В УСЛОВИЯХ ЗЕМНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Перепишем уравнение (3) в следующем виде

$$\frac{\Delta Z}{\Delta t} = \frac{bD}{R^2} \quad (6)$$

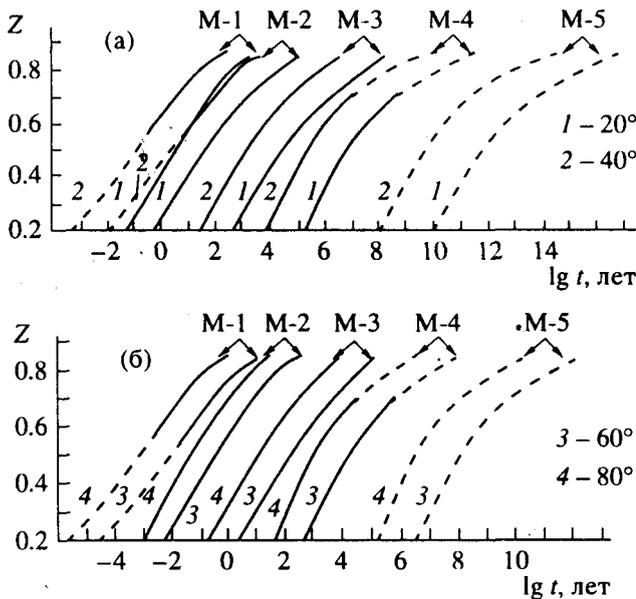


Рис. 5. Рассчитанная кинетика окисления частиц магнетита разного размера при низких температурах: а – 20°C и 40°C; б – 60°C и 80°C.

Считая $D = \text{const}$ в интервале $\Delta Z = 0.1$ и используя значения D , полученные из рис. 3 экстраполяцией прямых на низкие температуры, можно оценить времена Δt , необходимые для окисления на $\Delta Z = 0.1$. Последовательно суммируя значения Δt_i , можно оценить времена, необходимые для окисления частиц исследуемого размера до любых Z при разных температурах. Для получения более полного представления об окислении частиц магнетита в широком интервале размеров, особенно с учетом того, что скорость окисления не описывается уравнением (1) или (2), как было показано Гапеевым и Грибовым [1989] для титаномагнетита, были использованы кинетические кривые однофазного окисления магнетита, полученные в работе [Gillot et al., 1978] для частиц магнетита размером 0.6 мкм (М-3), 0.9 мкм (М-4) и 1.5 мкм (М-5).

Полученные данные не претендуют на высокую точность, так как во-первых, используемые кинетические кривые получены с помощью термогравиметрического анализа, во-вторых, продукты окисления часто имеют вторую фазу, а, в-третьих, температуры окисления достаточно высоки. Использование метода ТГА в нашем случае не привело к успеху, так как на самых начальных стадиях окисления шло не увеличение веса, а наоборот, уменьшение вследствие потери адсорбированной воды. Тем не менее некоторые данные удалось экстраполировать на низкие температуры. Результаты приведены на рис. 5 в координатах $Z - \lg(t)$, где t является временем, необходимым для окисления до Z , частиц разного размера при разной температуре. Из этого рисунка наиболее наглядно следует сильная зависимость скорости окисления от следующих параметров:

1) От степени окисления.

Окисление до высоких Z ($Z = 0.8$) требует времен на 4-5 порядков больших, чем окисление до малых Z ($Z = 0.2$).

2) От размера частиц.

Увеличение размера окисляемых частиц на порядок требует увеличения времени окисления до одних и тех же Z в миллион и более раз независимо от температуры окисления.

3) От температуры.

Увеличение температуры окисления на 20°C (в интервале 60-80°C) уменьшает время окисления примерно на порядок для разных размеров частиц издла разных степеней окисления. При более низких температурах зависимость скорости окисления от температуры более выражена.

ВЫВОДЫ

1. Показано сильное влияние процессов упорядочения в минералах со структурой шпинели на диффузионные характеристики катионов.

2. Оценена скорость однофазного окисления частиц магнетита разных размеров в условиях земной поверхности. Даже для частиц микронных размеров окисление до высоких Z при низких температурах и высоких парциальных давлениях кислорода невозможно. Экспериментально получаемые на природных образцах высокие степени окисления как магнетита, так и титаномагнетитов могут указывать лишь на то, что образцы во время жизни горной породы прогревались до более высоких температур.

3. Так как процесс однофазного окисления частиц магнетита сколь угодно может быть растянут во времени, то и вторичная (химическая) намагниченность может формироваться в более поздние геологические эпохи и отражать магнитное поле Земли того времени.

Работа выполнена благодаря финансовой и моральной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Грант № 94-05-17693.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Большаков В.А., Гапеев А.К., Ясонов П.Г.* Пьезохимическая остаточная намагниченность как результат изменения коэрцитивной силы образцов горных пород из зон гипергенеза // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1987 № 9. С. 55-63.
2. *Гапеев А.К., Грибов С.К.* Кинетика однофазного окисления титаномагнетита состава $Fe_{22}Ti_{08}O_4$ // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1989. № 2. С. 121-125.
3. *Шербаков В.П., Грибов С.К.* Теория окисления титаномагнетитовых зерен при коэффициенте диффузии, резко зависящем от степени окисления. // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1986. № 4. С. 107-114.
4. *Creer K.M., Ibbetson J.P., Drev W.* Activation energy of cation migration in titanomagnetites // Geophys. J.R. Astron. Soc. 1970. V. 19. P. 93-101.
5. *Dieckman R., Schmalzried H.* Defects and cation diffusion in magnetite (1) // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 344-347.
6. *Гапеев А.К., Грибов С.К.* Kinetics of single-phase oxidation of titanomagnetite // PEPI. 1990. V. 63. P. 58-65.
7. *Gillot B., Rousset A., Dupre G.* Influence of crystallite size on oxidation kinetics of magnetite // J. Solid State Chem. 1978. V. 25. P. 263-271.
8. *Gillot B., Chassagneux F., Rousset A.* Oxidation in the y -phase of spinels containing iron II. Influence of defects on the oxidation, kinetics and electrical properties // J. Solid State Chem. 1981. V. 38. P. 219-228.
9. *O'Connor J.T., Komolrit K., Engelbrech R.S.* Evaluation of the orthophenanthroline method for ferrous iron determination // J. AWWA. 1965. V. 57. P. 926-934.
10. *Ozima M., Ozima M.* Activation energy of unmixing of titanomagnetite // Phys. Earth Planet. Inter. 1972. V. 5. P. 87-89.
11. *Peterson N.* Observation of strunke cracks in ocean floor titanomagnetites // PEPI. 1987. V. 47. P. 197-205.
12. *Readman P.W., O'Reilly W.* The synthesis and inversion of nonstoichiometric titanomagnetites // Phys. Earth Planet. 1970. V. 4. P. 121-128.