

НАУЧНЫЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 550.382.3

РАСПАД КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫХ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

©1997г. А. К. Гапеев, С. К. Грибов

Геофизическая Обсерватория "Борок" ОИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН

Поступила в редакцию 19.12.95 г.

Сохранность палеомагнитной информации в основном связана с устойчивостью основных носителей магнетизма в горных породах, и в первую очередь титаномагнетитов (ТМ). Из всех процессов, которым могут подвергаться ТМ во время жизни горной породы, достаточно подробно изучено однофазное окисление. Наряду с изучением поведения магнитных свойств при этом процессе [1], особое значение имеет оценка скоростей однофазного окисления, т.к. именно она дает реальное представление об их устойчивости в условиях земной поверхности. В работе [2] приведены результаты изучения кинетики окисления частиц ТМ разного размера при низких температурах. Особо подчеркнуто, что процесс окисления может быть растянут на целые геологические эпохи.

Менее изучен процесс распада образовавшихся катион-дефицитных ТМ, т.е. следующая стадия в цепочке их превращений. Принято считать [1], что в лабораторных условиях распад катион-дефицитных ТМ происходит при температурах 350-400°C. Оценка скорости этого процесса в условиях земной поверхности отсутствует, хотя она крайне необходима из соображений сохранности направления первичной намагниченности. В работе [3] при изучении химической остаточной намагниченности (CRM), образующейся при окислении ТМ, было показано, что только при гетерофазном изменении титаномагнетитов направление CRM отражает направление внешнего поля, при однофазном окислении направление CRM определяется направлением первичной термоостаточной намагниченности.

МЕХАНИЗМ РАСПАДА •

Как и титаномагнетиты, катион-дефицитные титаномагнетиты при обычных условиях являются термодинамически неустойчивыми фазами, хотя и встречаются в породах, возраст которых оценивается в десятки и сотни миллионов лет [4]. Для оценки устойчивости катион-дефицитных ТМ при низких температурах рассмотрим более подробно механизм их распада.

Распад катион-дефицитных ТМ имеет много общего с гетерофазным окислением. Ранее уже указывалось [1] на идентичность фаз, образую-

щихся как при распаде, так и при гетерофазном окислении. Основой идентичности этих процессов является один и тот же механизм создания неустойчивого метастабильного состояния, предшествующего распаду: окисление двухвалентного железа с генерацией избыточной концентрации структурных вакансий [5]. Именно пересыщение вакансиями и делает такой твердый раствор на основе ТМ нестабильным. Устойчивость таких твердых растворов, как следует из теории фазовых превращений [6], определяется условиями зародышеобразования и зависит от концентрации грубых дефектов. Для мелких частиц концентрация таких дефектов на несколько порядков ниже, чем для крупных. Величина пересыщения для мелких частиц может достигать значительной величины, вплоть до окисления всего двухвалентного железа. Только в редких случаях для очень совершенных крупных кристаллитов наблюдается однофазное окисление, но развивающиеся при этом напряжения превышают их прочность и приводят к разрушению на блоки размером ≈ 5 мкм. Экспериментально такую ситуацию наблюдали в работе [7].

По аналогии с гетерофазным окислением распад катион-дефицитных ТМ начинается с образования зародышей гемоильменитовой фазы, имеющих форму пластины (т.е. ламелл). Такая форма зародышей обусловлена влиянием упругих напряжений, генерируемых при распаде из-за разницы удельных объемов материнской и дочерней фаз [6]. На начальных стадиях распада перераспределение катионов диффузионным путем происходит в непосредственной близости от ламелл таким образом, что граничные условия диффузии не нарушаются. Схема такого распада дана в работе [8]. В этом случае продвижение изоконцентрационного фронта описывается параболическим Законом [9]:

$$x^2 = kDt, \quad (1)$$

где x – расстояние от ламеллы до точки с концентрацией c ; D – коэффициент взаимной диффузии; t – время; k – константа.

Прямые измерения концентрационного профиля титана и железа из-за малости размеров частиц невозможны. Воспользуемся результатами

измерения намагниченности насыщения во времени. Легко показать, что для случая пластины изменение объема новой фазы (в данном случае фазы, близкой к магнетиту), а следовательно, изменение намагниченности насыщения (J_s) линейно связаны с x , и уравнение (1) запишется в виде:

$$J_s = \sqrt{AD}t^{1/2}, \quad (2)$$

где A – новая константа. Следовательно, в координатах $J_s-t^{1/2}$ тангенс угла наклона начальных линейных участков пропорционален $D^{1/2}$. Неизбежное отклонение от линейного закона при достаточно длительных временах отжига возникает как из-за нарушения граничных условий (уменьшение концентрации титана в межламельном пространстве), так и по причине “вторичного” окисления магнетита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на синтетических образцах титаномagnetитов состава $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $x = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Образцы титаномagnetита измельчались в шаровой планетарной мельнице “Пульверизетте-5” в агатовых сосудах с агатовыми шарами до размера частиц 0.5–0.8 мкм. Отжигу и последующим измерениям подвергались кубики размером $1 \times 1 \times 1$ см, приготовленные из смеси каолин + 1% ТМ. Намагниченность насыщения измерялась в полях до 12 кэ. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CoK_α излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поведение намагниченности насыщения для образцов минералов ряда магнетит–ульвошпинель, отожженных при разных температурах и временах, приведено на рис. 1. Для всех составов выделяются три стадии изменения: однофазное окисление, распад однофазно-окисленных ТМ и “вторичное” окисление магнетита. Однофазное окисление приводит к уменьшению намагниченности насыщения для всех составов за исключением ТМ с $x = 0.8$. При распаде происходит рост намагниченности насыщения по сравнению с однофазно-окисленным состоянием для составов с $x = 0.4$ и 0.6. Для других составов изменение намагниченности насыщения незначительно. Рентгенографически однофазное окисление характеризуется уменьшением параметра решетки, при распаде появляются линии гемойльменитовой фазы, а “вторичное” окисление магнетита сопровождается появлением псевдобрукита. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с литературными данными [1].

Начальные участки кривых изменения намагниченности насыщения во времени (рис. 1) были перестроены для составов с $x = 0.4$ и 0.6 в координатах $J_s-t^{1/2}$ (рис. 2). Действительно, для всех температур имеются участки, где выполняется линейный закон, что и дает возможность оценить энергию активации распада и рассчитать време-

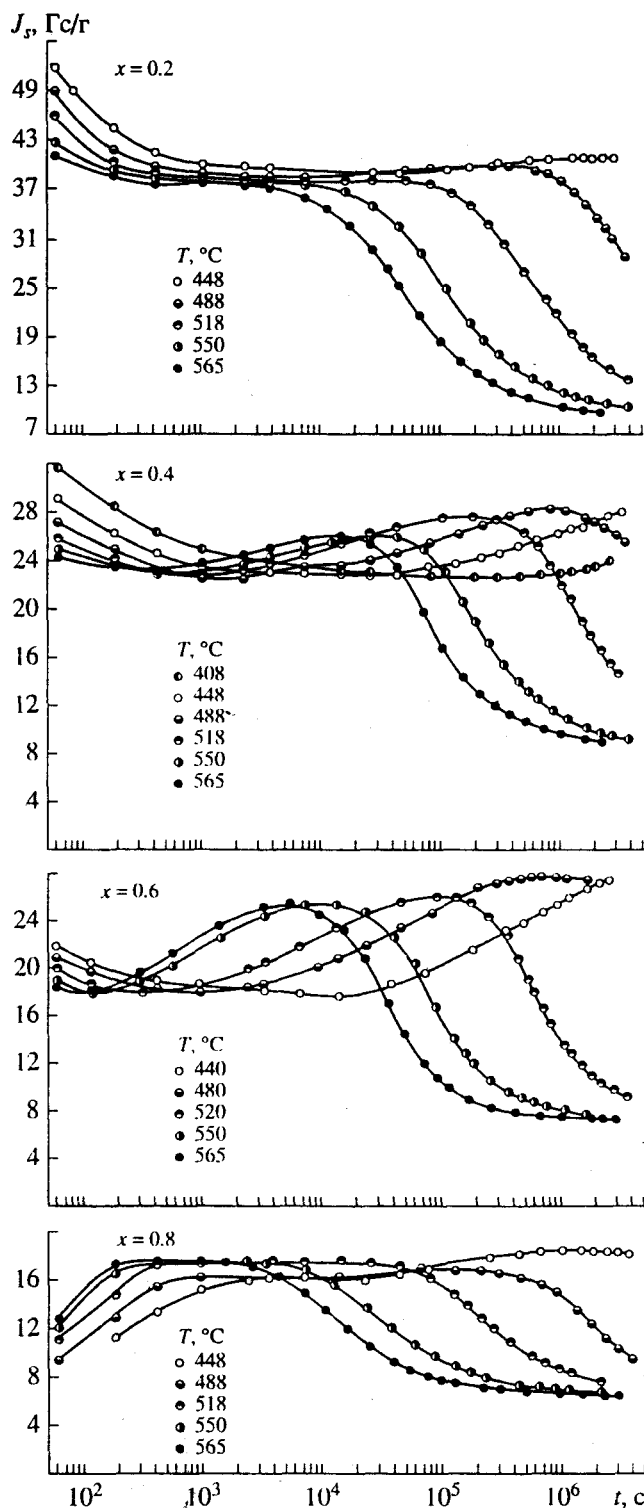


Рис. 1. Изменение намагниченности насыщения титаномagnetитов на разных стадиях окисления и распада.

нах $J_s-t^{1/2}$ (рис. 2). Действительно, для всех температур имеются участки, где выполняется линейный закон, что и дает возможность оценить энергию активации распада и рассчитать време-

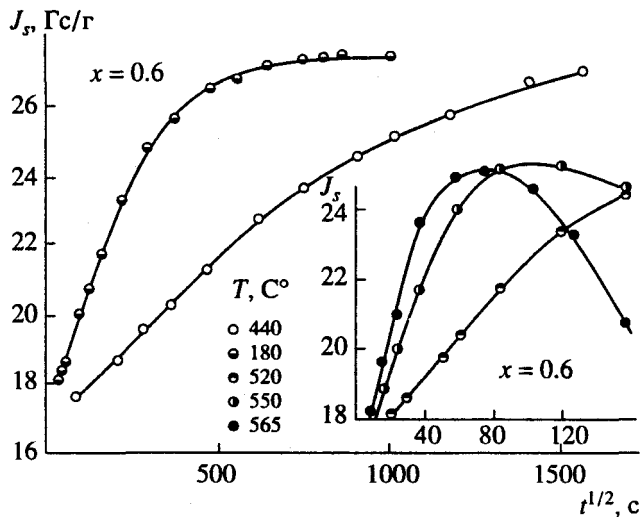


Рис. 2. Изменение намагниченности насыщения на начальных стадиях распада для титаномагнетита с $x = 0.6$ в координатах $J_s - t^{1/2}$.

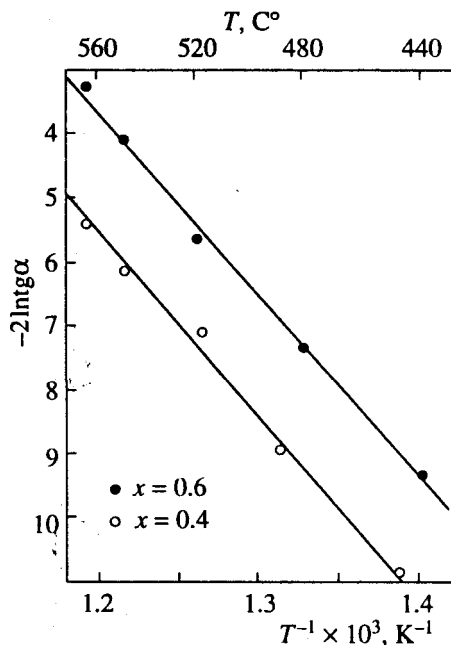


Рис. 3. Оценка энергии активации взаимной диффузии. Зависимость $2 \ln \alpha$ от $1/T$.

на, требуемые для распада при низких температурах.

Тангенс угла наклона, определяемый для линейных участков кривых рис. 2, следующим образом связан с коэффициентом взаимной диффузии D :

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = kD. \quad (3)$$

Из закона Аррениуса следует

$$D = D_0 e^{-E/RT}, \quad (4)$$

подставляя (4) в (3), получаем

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = kD_0 e^{-E/RT} \quad (5)$$

или

$$2 \ln \operatorname{tg} \alpha = \ln k + \ln D_0 - E/RT. \quad (6)$$

Наклон прямых в координатах $2 \ln \operatorname{tg} \alpha - 1/T$ (рис. 3) позволяет вычислить величину энергии активации процесса распада катион-дефицитных титаномагнетитов. Для состава ТМ с $x = 0.4$ она равняется $E = 57.4$ ккал/моль, а для состава с $x = 0.6$ $E = 55.9$ ккал/моль.

Оценим устойчивость катион-дефицитных ТМ при низких температурах, т.е. в условиях земной поверхности. Экстраполируя прямые (рис. 3) на низкие температуры, получим для этих температур значения $2 \ln \operatorname{tg} \alpha$, а затем из уравнений (3) и (2) времена, необходимые для разных степеней распада. В таблице приведены времена, необходимые для степени распада 0.1, т.е. изменение в намагниченности равно 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные значения энергии активации характеризуют взаимную диффузию катионов железа и титана в титаномагнетитах и мало зависят от состава исходного ТМ. Эти величины близки к значениям, полученным в работе [10] для диффузии ^{59}Fe в магнетите $E = 54.5$ ккал/моль и несколько выше значений, определенных из экспериментов по гомогенизации включений ильменита в магнетите [8] и равных 49.8 ккал/моль. Одной из причин несовпадения значений E могут быть напряжения, возникающие при однофазном окислении и распаде катион-дефицитных ТМ.

Для использования полученных результатов с точки зрения сохранности носителей магнетизма в горных породах необходимо понять следующее: насколько результаты конкретных экспериментов могут быть обобщены. Так, например, скорость однофазного окисления сильнее всего образом зависит от размера частиц, и прогнозировать скорость окисления ТМ в горных породах без предварительного изучения спектра размеров зерен достаточно трудно. С этих позиций распад катион-дефицитных ТМ принципиально отличается от однофазного окисления. При однофазном окислении перераспределение вакансий и катионов происходит по всему объему частиц, а скорость перераспределения (коэффициент диффузии) сильнее всего образом зависит от концентрации вакансий. В случае распада перераспределение катионов происходит в межламельном пространстве, т.е. в значительно более ограниченном объеме, независимо от размера частиц. С другой стороны, в зависимости от размера частиц распад может начинаться при разных степенях окисления z . Но как бы было показано и в работе [11], температура

Времена, необходимые для распада катион-дефицитных ТМ (степень распада 0.1) при низких температурах

$T, ^\circ\text{C}$	0	20	40	60	80	100	150
$t, \text{лет}, x = 0.4$	8×10^{23}	5×10^{20}	1.1×10^{18}	3.9×10^{15}	2.8×10^{13}	3.6×10^{11}	3.3×10^7
$t, \text{лет}, x = 0.6$	2×10^{22}	1.7×10^{19}	3.8×10^{16}	1.4×10^{14}	1.3×10^{12}	1.9×10^{10}	2.2×10^6

распада не зависит от g . Таким образом, в отличие от однофазного окисления, распад катион-дефицитных титаномagnetитов в меньшей степени зависит от размера частиц, и полученные оценки устойчивости катион-дефицитных ТМ могут быть справедливы для большинства случаев однофазно-окисленных ТМ.

Поэтому следует считать, что при низких температурах в условиях земной поверхности распад катион-дефицитных ТМ любого состава практически невозможен.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен механизм распада катион-дефицитных ТМ.
2. Определена энергия активации взаимной диффузии катионов железа и титана в ТМ.
3. Оценена скорость распада при низких температурах. Показано, что в условиях земной поверхности при $T < 100^\circ\text{C}$ распад катион-дефицитных ТМ практически невозможен.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Печерский Д.М., Багин В.И., Бродская С.Ю., Шаронова З.В. Магнетизм и условия образования изверженных горных пород. М.: Наука, 1975. 288 с.
2. Gapeev A.K., Gribov S.K. Kinetics of single-phase oxidation of titanomagnetite // Phys. Earth Planet. Inter. 1990. V. 63. P. 58-65.
3. Ozdemir O., Dunlop D. An experimental study of Chemical Remanent Magnetization Titanomagnetites with initial thermoremanent magnetizations // J. Geophys. Res. 1985. V. 90. P. 11513-11523.
4. Печерский Д.М., Шаронова З.В. О происхождении магнетита в магматических породах основного состава // Изв. АН СССР. Физика Земли. 1970. № 8. С. 41-6.
5. Colombo U., Faghezazzi G., Gazzarrini F. et al. Mechanisms in the first stage of oxidation of magnetites // Nature. 1964. V. 202. P. 175-176.
6. Кристиан Дж. Теория превращения* в металлах и сплавах. М.: Мир, 1978. 806 с.
7. Petersen N. Observation of strunke cracks in floor titanomagnetites // Phys. Earth Planet. Inter. 1987. V. 476. P. 197-205.
8. Price G.D. Diffusion in the titanomagnetite solid solution series // Mineral. Mag. 1981. V. 44. P. 195-200.
9. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344с.
10. Freer R., Hauptmann Z. An experimental study of magnetite-titanomagnetite interdiffusion // Phys. Earth Planet. Inter. 1978. V. 16. P. 223-231.
11. Ozdemir 6. Inversion of titanomagnetites // Phys. Earth Planet. Inter. 1987. V. 46. P. 184-196.