

6. Эволюция южной части Сибирского кратона в докембрии. Науч. ред. Е.В. Склярова. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. 367 с.
7. Салоп Л.И. Геология Байкальской горной области. М.: Недра, 1964. Т. 1. 511 с.
8. Диденко А.Н., Водовозов В.Ю. Траектория кажущейся миграции полюса Сибири для второй половины раннего протерозоя // Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика и эксперимент / Материалы международного семинара. Изд-во Казанского университета, 2004, с.109-113.
9. Диденко А.Н., Козаков И.К., Бибикина Е.В. и др. Палеомагнетизм нижнепротерозойских гранитоидов Шарыжальгайского выступа фундамента Сибирского кратона и геодинамические следствия // 2003. Т. 390, № 3. С. 368-373.
10. Buchan K.L., Mertanen S., Park R.G. et al. Comparing the drift of Laurentia and Baltica in the Proterozoic: the importance of key palaeomagnetic poles // Tectonophysics. 2000. V. 319. P.167-198.

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ $\gamma$ -FeOОН В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

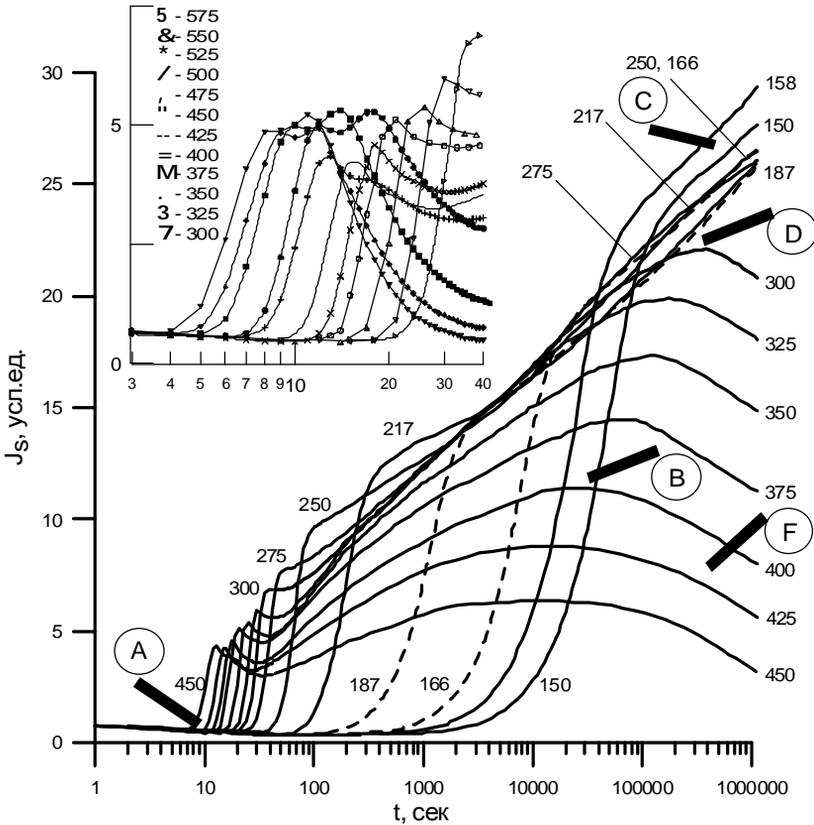
*Ганеев А.К., Грибов С.К., Косарев С.И.*

*ГО «Борок» филиал ИФЗ РАН, п. Борок, Ярославская обл.*

Настоящая работа является продолжением ранее начатого исследования кинетики реакции дегидратации лепидокрокитов ( $\gamma$ -FeOОН) [1]. В сравнимом температурном интервале ( $T=150\text{--}450^{\circ}\text{C}$ ), но при существенно более длительных временах ( $t$ ) изотермического отжига (312 часов против 5 часов) в постоянном магнитном поле 0.65Тл изучена динамика изменения намагниченности насыщения  $J_S(T, t)$  в ходе разложения на воздухе синтетического порошкообразного  $\gamma$ -FeOОН, представленного в работе [2] как образец №1. Выбор синтетического аналога лепидокрокита определялся необходимостью исключить влияние на кинетику дегидратации других оксигидроокисей (например, гетита), а также примесных катионов, характерных для природных образцов.

Полученные зависимости  $J_S(T, t)$  приведены на рис.1, из которого прослеживаются следующие их закономерности: незначительное уменьшение величины  $J_S$  в течение первоначального отрезка времени (участок А), за которым следует период роста. При этом в диапазоне температур  $150\text{--}250^{\circ}\text{C}$  на кривой  $J_S(t)$  достаточно отчетливо проявляются два или три (соответственно В, С и D) участка экспоненциального увеличения намагниченности насыщения. В случае дегидратации при  $T \geq 300^{\circ}\text{C}$  зависимость  $J_S(t)$  еще сложнее: на интегральной кривой имеются два или три максимума и соответственно два или три минимума, амплитуда, форма и положение которых изменяются с температурой. Характерно также, что все кинетические кривые  $J_S(t)$ , полученные в ходе трехсотчасового

высокотемпературного разложения лепидокрокитовой фракции, на завершающих этапах измерений  $J_S(t)$  (участок F) показывают экспоненциальное уменьшение величины  $J_S$ , охватывающее существенный отрезок времени на этой стадии реакции (рис.).



**Рис.** Изменение намагниченности насыщения  $J_S$  в зависимости от времени (логарифмическая шкала) и температуры дегидратации исходной лепидокрокитовой фракции. А, В, С, D, F – участки выраженного экспоненциального изменения кривой  $J_S(t)$ . Цифры у кривых соответствуют температуре (в градусах Цельсия) реакции дегидратации. На вставке – поведение  $J_S(T, t)$  в течение первых 40 секунд реакции.

В виду сложности термической структурной перестройки  $\gamma$ -FeOОН вопрос выбора соответствующей геометрической модели диффузионной задачи (равно как и удовлетворительного математического описания кинетики процесса дегидратации лепидокрокита) до сих пор остается не

решенным, поэтому результаты данного эксперимента пока оказались использованными далеко не полностью. Однако для выделенных нами линейных участков кривой скорости ( $dJ_S/dt$ ) процесса были проведены оценки величины энергий активации  $E$ .

Для дополнения данных кинетического анализа были также использованы методы дифференциального термогравиметрического анализа исходного реагента, порошковой рентгеновской дифрактометрии и термомагнитного (по  $J_S$ ) анализа продуктов его дегидратации на разных этапах процесса.

На основании полученных экспериментальных результатов и анализа литературных данных можно сделать некоторые предварительные заключения.

1. Начальный участок А кинетической кривой  $J_S(T, t)$ , очевидно, следует рассматривать как «инкубационный период», когда структура лепидокрокита должна «подготовиться» к переходу в маггемит. Скорость реакции на данном этапе дегидратации, вероятно, контролируется как скоростью разрыва Н-связи О–Н...О и Fe–ОН, так и скоростями последующего диффузионного удаления образующихся молекул воды и миграции катионов железа относительно сохраняющегося анионного каркаса с образованием суперпарамагнитных маггемитовых кластеров. Энергия активации  $E$  для «индукционного периода» составила ~6 ккал/моль в температурном интервале 150–450<sup>0</sup>С.

2. Последующий возрастающий участок кривой зависимости  $J_S(t)$  связан с кинетикой роста маггемитовой фазы и отражает скорость увеличения ее концентрации и размерности на стадии перехода  $\gamma$ -FeOOH →  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для участков В, С и D периода экспоненциального увеличения  $J_S(t)$  полученные значения  $E$  равны соответственно ~33.5 (при 150–225<sup>0</sup>С), ~34.8 (150–225<sup>0</sup>С) и ~37.7 ккал/моль (187–217<sup>0</sup>С).

По данным термомагнитного анализа низкотемпературное дегидроксилирование лепидокрокита приводит к появлению двух разновидностей маггемита, характеризующихся разной устойчивостью к термическим воздействиям: «основной» не стабильной с температурой Кюри  $T_C \sim 225^0\text{C}$  и устойчивой к нагреву с  $T_C \sim 520\text{--}540^0\text{C}$ . Предполагается, что первая из них – маггемит с примесями водорода в кристаллической решетке. При высоких температурах и временах дегидратации лепидокрокита сохраняется лишь термоустойчивая фаза с  $T_C \sim 543^0\text{C}$  (рис.2).

3. «Аномалии» в поведении  $J_S(t)$  охватывают временной и температурный интервалы сосуществования данных маггемитовых разновидностей, и, следовательно, полученные результаты, скорее всего,

должны отражать магнитные свойства этой «двухфазной» ассоциации. К сожалению, по имеющимся сегодня данным однозначно

32  
интерпретировать обнаруженные изменения  $J_S(T, t)$  на данном этапе термического разложения  $\gamma\text{-FeOOH}$  не представляется возможным. Требуется проведение дополнительных специальных экспериментов.

4. Спад намагниченности насыщения (обозначенный как участок F кривой  $J_S(t)$ ) отвечает стадии реакции дегидратации  $\gamma\text{-FeOOH}$ , приводящей к образованию  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Временная экстраполяция полученных кинетических кривых до значений  $J_S$ , соответствующих для данных образцов сто процентному переходу лепидокрокит-гематит, позволила оценить время, необходимое для завершения данного превращения для широкого температурного интервала, в том числе и в области «низких» температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 06-0564692.

1. Гапеев А.К., Грибов С.К., Косарев С.И. Кинетика дегидратации лепидокрокита / Сб. "Палеомагнетизм и магнетизм горных пород: теория, практика, эксперимент". Тезисы докладов. М.: ГЕОС. 2006. С.199-200.
2. Гапеев А.К., Грибов С.К., Косарев С.И. К вопросу о синтезе и особенностях термического разложения лепидокрокитов / Сб. "Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле". Материалы конференции. М. 2006. С. 10-12.