

УДК 669.094.3+531.1+549.621.1

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ОЛИВИНА  $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$  ПРИ  $700^\circ C$ 

© 1993 г. Н. Р. Хисина, Д. А. Храмов, А. А. Клещев, В. Ю. Сафрошкин

Представлено академиком И.Д. Рябчиковым 21.05.93 г.

Поступило 25.05.93 г.

Предыдущими исследованиями [1] установлено, что окисление на воздухе высокомагнезильного оливина  $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$  при температурах  $\leq 700^\circ C$  протекает неравновесно с образованием ферриоливина  $Mg_{0.5}Fe_{0.5}SiO_4$  ( $v$  – катионные вакансии), который наблюдается в виде плоских выделений толщиной 0.6 нм, ориентированных параллельно плоскостям (001) оливиновой матрицы. Методом просвечивающей электронной микроскопии в участках оливина, окисленного при  $700^\circ C$  в течение 70 ч наблюдались наряду с ферриоливином также изометричные выделения размером 5 – 6 нм, образующие зернистую микроструктуру в промежутках между плоскими выделениями ферриоливина. С помощью электронной микродифракции было установлено, что изометричные выделения имеют структуру шпинели, а данные мёссбауэровской спектроскопии показали, что в отожженном образце помимо ферриоливина присутствует одна или несколько  $Fe^{3+}$ -содержащих оксидных фаз. Идентифицировать оксидную фазу (или фазы) со шпинельной структурой, которая может быть представлена магнетитом  $Fe_3O_4$ , магнезиоферритом  $MgFe_2O_4$  или маггемитом  $\gamma-Fe_2O_3$ , на основе мёссбауэровских данных не представлялось возможным, и идентификация оксидных фаз стала одной из задач настоящей работы. Другой задачей, решение которой потребовало проведения кинетических исследований, явилось выяснение механизмов и последовательности реакций окисления, приводящих к образованию ферриоливина и оксидных фаз. Кинетика окисления оливина на воздухе при температурах  $> 700^\circ C$  изучалась ранее методами обратного резерфордского рассеяния (RBS) на образцах фаялита [2] и методами сканирующей электронной микроскопии и микродифракции на образцах высокомагнезильного оливина  $Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4$  [3]. Детальных кинетических исследований низкотемпературного ( $T \leq 700^\circ C$ ) окисления оливина до сих пор не проводилось.

Скорость окисления может быть охарактеризована изменением во времени отношения  $Fe_{bulk}^{3+}/\Sigma Fe$ ,  $Fe_{fol}^{3+}/\Sigma Fe$ ,  $Fe_{oxi}^{3+}/\Sigma Fe$ , где  $Fe_{fol}^{3+}$  – ионы  $Fe^{3+}$  в ферриоливане,  $Fe_{oxi}^{3+}$  – ионы  $Fe^{3+}$  в оксидных фазах,  $Fe_{bulk}^{3+} = Fe_{fol}^{3+} + Fe_{oxi}^{3+}$ ,  $\Sigma Fe = Fe^{2+} + Fe_{fol}^{3+} + Fe_{oxi}^{3+}$  (суммарное количество ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в образце). Данные отношения представляют валовые характеристики, так как  $\Sigma Fe$  в знаменателях этих отношений характеризует суммарное количество железа во всем объеме зерна (образца). Поскольку окисление происходит не во всем объеме зерна, а только в приповерхностном слое ограниченной толщины, эти отношения при прочих равных условиях являются функцией размера и формы зерна. Для установления кинетических зависимостей на основе анализа отношений  $Fe_{fol}^{3+}/\Sigma Fe$ ,  $Fe_{oxi}^{3+}/\Sigma Fe$ ,  $Fe_{bulk}^{3+}/\Sigma Fe$  необходимо исключить влияние фактора размера и формы зерна. Чтобы избежать в опытах вариаций степени измельчения отжигаемого оливина, исходный образец, используемый далее во всех опытах, был растерт в пудру, а гранулометрический состав его проанализирован методом лазерного дифракционного микроанализа. Средний размер зерна в исходной шихте составил 70 мкм.

Отжиг оливина  $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$  проводился на воздухе в незапаянных платиновых ампулах при  $700^\circ C$  в течение 5 – 146 ч (табл. 1). Закалка производилась извлечением ампул с образцом из печи на воздух. Исходный и отожженные образцы исследовались методом мёссбауэровской спектроскопии. Мёссбауэровский спектр исходного образца не содержит линий  $Fe^{3+}$  (рис. 1а). Для отожженных образцов путем обработки полученных при комнатной температуре мёссбауэровских спектров определены отношения  $Fe_{bulk}^{3+}/\Sigma Fe$ ,  $Fe_{fol}^{3+}/\Sigma Fe$ ,  $Fe_{oxi}^{3+}/\Sigma Fe$ ; соответствующие величины приведены в табл. 1 и представлены на рис. 2.

Кинетические данные (рис. 2) обнаруживают две стадии процесса окисления. Первая стадия ( $\tau \leq 9.3$  ч) характеризуется более высокой скоростью окисления; возрастание степени окисления ( $Fe_{bulk}^{3+}/\Sigma Fe$ ) на этой стадии определяется вкладом возрастающего по величине отношения  $Fe_{fol}^{3+}/\Sigma Fe$ . Мёссбауэровский спектр, характеризу-

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского Российской Академии наук,  
Москва

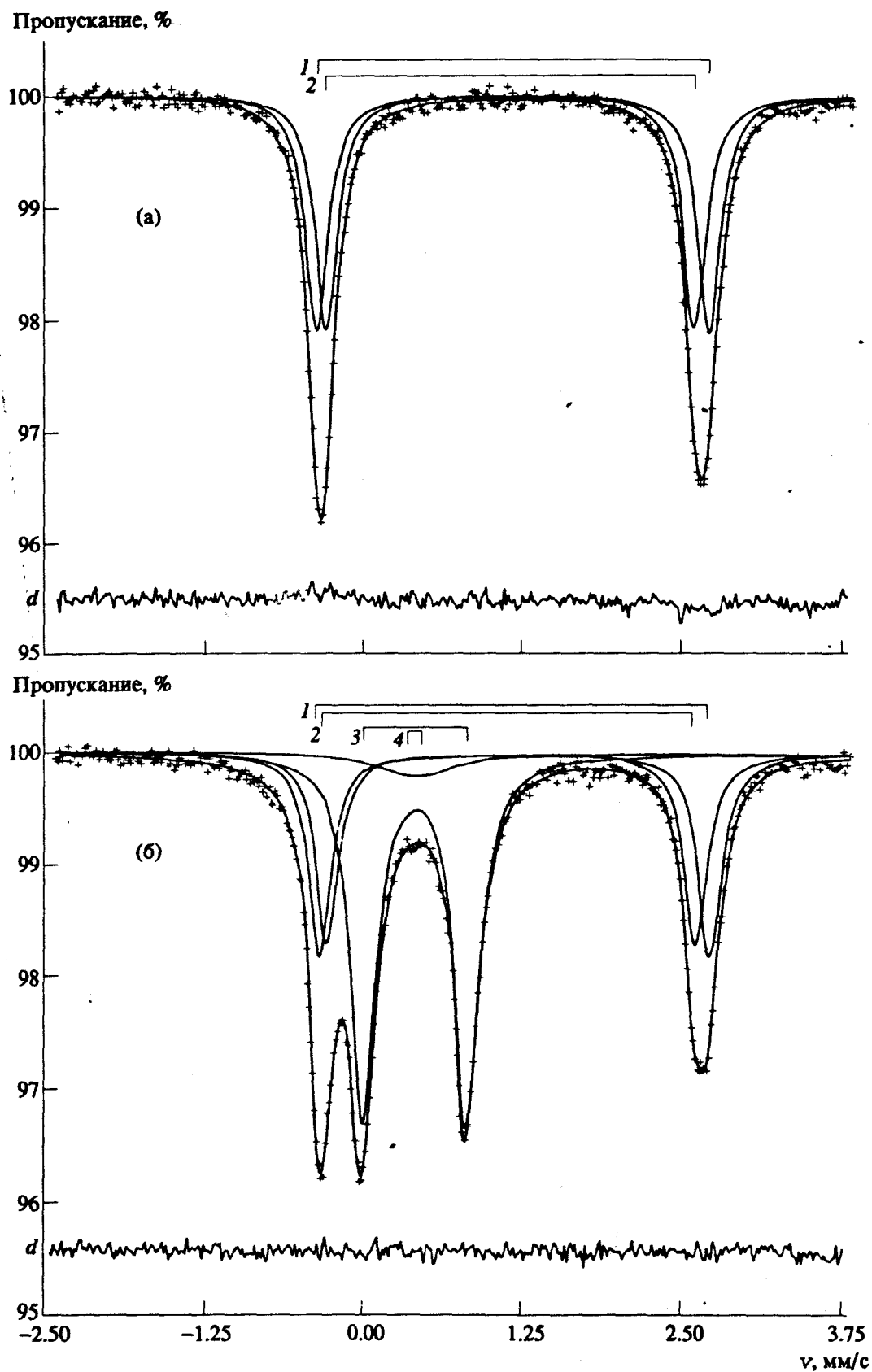


Рис. 1. Мёсбауэровские спектры оливина, полученные при комнатной температуре. а – исходный оливин; б – отжиг при 700°C, первая стадия окисления; 1 –  $\text{Fe}^{2+}$  (M2), 2 –  $\text{Fe}^{2+}$  (M1), 3 –  $\text{Fe}_{\text{Fo}}^{3+}$ , 4 –  $\text{Fe}_{\text{Ox}}^{3+}$ ; в – отжиг при 700°C, вторая стадия окисления; стрелками указаны положения 1-й, 2-й и 5-й, 6-й компонент магнитной сверхтонкой структуры оксидной фазы.

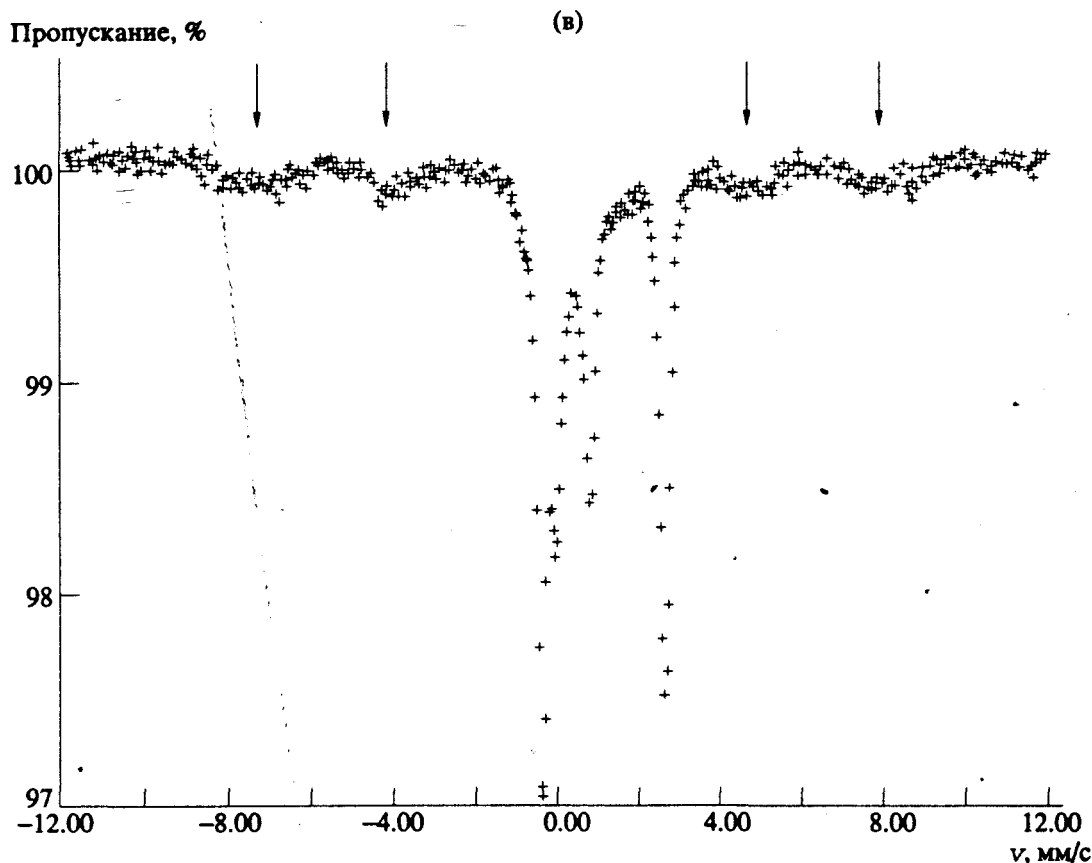
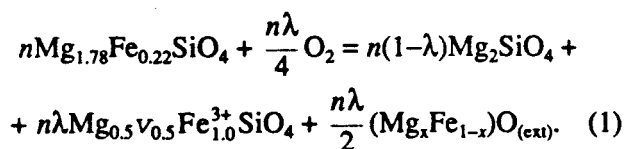


Рис. 1. Продолжение.

ющий эту стадию окисления, приведен на рис. 16. Соответствующая реакция может быть записана в следующей форме:



Данная запись показывает, что при окислении  $n$  молей исходного оливина во внутреннем окисленном слое образуется  $n\lambda$  молей ферриоливина с одновременным выносом из внутреннего окисленного слоя ионов магния и железа, формирующих внешний (ext) окисленный слой, состоящий из  $n\lambda/2$  молей оксидных фаз. Поступающие во внешний окисленный слой ионы магния и железа ( $x$  – доля магния) оставляют в оливиновой матрице  $n\lambda/2$  октаэдрических вакансий ( $v$ ), которые вместе с ионами  $\text{Fe}^{3+}$  участвуют в построении плоских выделений ферриоливина во внутреннем окисленном слое. В результате окисления оливин во внутреннем окисленном слое освобождается от железа и приобретает состав форстерита  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Из записи реакции (1) следует, что  $\lambda$  может принимать значения от 0.22 (при  $x = 1$ ) до 0.145 (при  $x = 0$ ).

Скорость увеличения отношения  $\text{Fe}_{\text{Fol}}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  близка к линейной, и зависимость степени окис-

ления от времени на первой стадии процесса подчиняется линейному закону

$$\text{Fe}_{\text{Fol}}^{3+} / \Sigma\text{Fe} = k_{\text{Fol}}\tau$$

с константой скорости  $k_{\text{Fol}} = 1.23 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Линейный закон скорости окисления ранее экспериментально установлен для реакций окисления фаялита [2] и вюститита [4, 5], осуществлявшихся в условиях поля стабильности магнетита (буфер  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ). Линейная скорость характерна для процессов окисления, которые контролируются не диффузией ионов сквозь окисленный слой, а скоростями реакции на поверхности раздела слоев газ-оксид или оксид-неокисленная матрица [2].

На второй стадии окисления ( $\tau > 9.3$  ч) увеличение количества  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Fe}_{\text{bulk}}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ) целиком обусловлено ростом отношения  $\text{Fe}_{\text{oxi}}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  при постоянстве величины  $\text{Fe}_{\text{Fol}}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (рис. 2). Скорость окисления на этой стадии процесса подчиняется параболическому закону

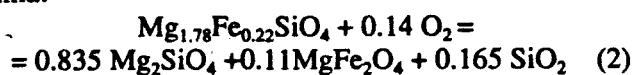
$$(\text{Fe}_{\text{oxi}}^{3+} / \Sigma\text{Fe})^2 = k_{\text{oxi}}\tau$$

с параболической константой скорости  $k_{\text{oxi}} = 3.28 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Ранее параболический закон скорости окисления установлен для реакций окисления на воздухе оливина  $\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$  [3], фаялита  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  [2], вюститита  $\text{Mg}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$  [6] и является типичным для процессов окисления, скорость которых контролируется диффузией

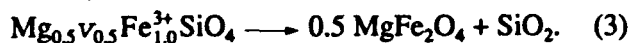
катионов и катионных вакансий через окислительный слой вещества [7]. Соответствующий этой стадии процесса мёссбауэровский спектр приведен на рис. 1в.

Идентификация оксидных фаз, образующихся на второй стадии окисления, проведена методом спектрального термоманитного анализа, основанного на расчете спектральной функции  $S(\theta) = \Phi(\theta)/S_0(\theta)$  ( $\Phi(\theta)$  – плотность распределения магнитных фаз) и позволяющего определять температуры Кюри ( $\theta_K$ ) присутствующих в образце магнитных фаз [8]. Полученный расчетный спектр  $S(\theta)$  для образца, отожженного при 700°C в течение 50 ч, показал присутствие магнетита  $Fe_3O_4$  ( $\theta_K = 570^\circ C$ ), магнезиоферрита ( $\theta_K = 350^\circ C$ ) и неидентифицированной фазы, обладающей ферримагнитными свойствами при температурах ниже комнатной. Решение вопроса о том, можно ли соотносить максимум в области комнатных температур с присутствием в образце ферриоливина, требует специального исследования. Магнезио-феррит является доминирующей в количественном отношении оксидной фазой; соотношение магнезиоферрита и магнетита оценивается как 10 : 1. Температура Кюри  $\theta_K = 330^\circ C$  соответствует, согласно данным [9], магнезиоферриту со степенью обращенности  $x = 0.811$ ; данное катионное распределение в магнезиоферрите отвечает равновесию при 700°C [9].

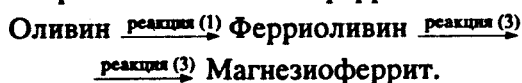
Реакция образования магнезиоферрита может быть представлена как результат окисления оливина:



или как результат разложения ферриоливина:



В случае, если магнезиоферрит образуется по реакции (3), ферриоливин следует рассматривать как промежуточную фазу в двухступенчатой реакции образования магнезиоферрита:



В качестве продукта такого двухступенчатого превращения мы должны наблюдать ферриоливин, если скорость реакции (1) выше скорости реакции (3), магнезиоферрит + ферриоливин, если скорость реакции (3) равна или выше скорости реакции (1). При равенстве скоростей реакций (1) и (3) количество ферриоливина не должно уменьшаться по мере увеличения количества магнезиоферрита; если скорость реакции (3) выше, чем реакции (1), увеличение количества магнезиоферрита должно сопровождаться уменьшением количества ферриоливина. Хотя полученные значения  $k_{Fol}$  и  $k_{oxi}$  оказываются близкими, количества  $Fe_{Fol}^{3+}$  и  $Fe_{oxi}^{3+}$ , образующиеся за одинаковое время,

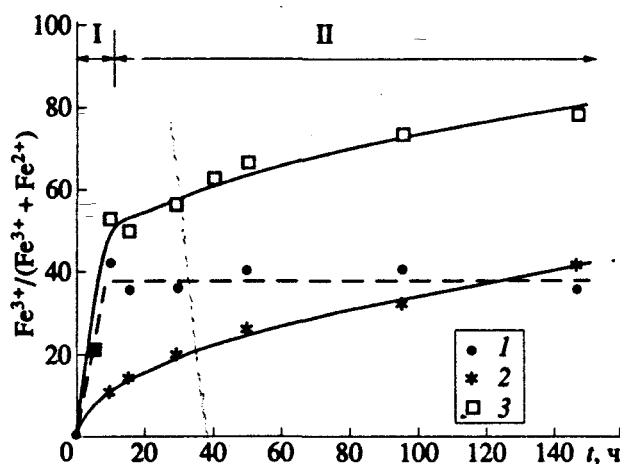


Рис. 2. Зависимость степени окисления ( $Fe^{3+} / \Sigma Fe$ ) от времени отжига на воздухе при 700°C оливина  $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$ . Средний размер зерна 70 мкм. 1 –  $Fe_{Fol}^{3+} / \Sigma Fe$ , 2 –  $Fe_{oxi}^{3+} / \Sigma Fe$ , 3 –  $Fe_{bulk}^{3+} / \Sigma Fe$ ; I – первая стадия окисления (реакция образования ферриоливина), II – вторая стадия окисления (реакция образования магнезиоферрита).

будут различаться из-за разных законов скоростей окисления; при этом количество образующегося в единицу времени ферриоливина превышает количество образующегося магнезиоферрита. Это означает, что установленное экспериментально для второй стадии процесса окисления (рис. 2) условие постоянства величины  $Fe_{Fol}^{3+} / \Sigma Fe$  при одновременном росте  $Fe_{oxi}^{3+} / \Sigma Fe$  не может выполняться в том случае, если магнезиоферрит образуется по реакции (3). Таким образом, кинетика

Таблица 1. Данные мёссбауэровской спектроскопии по содержанию  $Fe^{3+}$  в оливине  $Mg_{1.78}Fe_{0.22}SiO_4$ , окисленном на воздухе при 700°C

| $t, ч$ | $Fe_{Fol}^{3+} / \Sigma Fe, \%$ | $Fe_{oxi}^{3+} / \Sigma Fe, \%$ | $Fe_{bulk}^{3+} / \Sigma Fe, \%$ | $Fe^{2+} / \Sigma Fe, \%$ |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 5      | 21.1(0.9)                       | Не обн.                         | 21.1                             | 78.9(5.0)                 |
| 9.5    | 41.9(0.3)                       | 10.3                            | 52.2                             | 47.8(1.3)                 |
| 15     | 35.5(0.4)                       | 14.0                            | 49.5                             | 50.5(0.9)                 |
| 29.6   | 36.5(0.4)                       | 19.7                            | 56.2                             | 43.8(1.2)                 |
| 40     | Не опр.                         | Не опр.                         | 62.7                             | 37.3                      |
| 50     | 40.3(0.4)                       | 25.9                            | 66.3                             | 33.7(1.2)                 |
| 95     | 40.7(0.5)                       | 32.9                            | 73.7                             | 26.3(3.0)                 |
| 146    | 36.5(0.2)                       | 42.0                            | 77.5                             | 22.5(0.5)                 |

Примечание. Погрешность приведена как погрешность определения площадей компонентов мёссбауэровских спектров, отвечающих различному состоянию железа в исследованных образцах.  $Fe_{bulk}^{3+} / \Sigma Fe$  вычислен как  $100 - Fe^{2+} / \Sigma Fe$ .

тические данные доказывают сделанное ранее [1] на основе электронно-микроскопических наблюдений предположение о том, что магнезиоферрит образуется не по механизму разложения ферри-оливина, а в результате независимой реакции окисления оливина (2).

Авторы благодарят М.А. Комарову за проведение гранулометрического анализа исходной шихты, В.А. Жилиеву и Д.М. Печерского за полезную дискуссию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хисина Н.Р., Храмов Д.А., Колосов М.В., Мешалкин С.С. // ДАН. 1992. Т. 324. № 4. С. 866 - 870.
2. Mackwell J. // Phys. Chem. Miner. 1992. V. 19. P. 220 - 228.
3. Wu T., Kohlstedt D.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 71. № 7. P. 540 - 545.
4. Dieckmann R., Schmalzried H., Mason T.O. // Arch. Eisenhüttenw. 1981. B. 51, S. 211 - 218.
5. Backhaus-Ricoult M., Dieckmann R. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. B. 90. S. 690 - 698.
6. Luecke W., Kohlstedt D.L. // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 71. № 3. P. 189 - 196.
7. Schmalzried H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. B. 87. S. 551 - 558.
8. Иванов А.П., Сафрошкин В.Ю., Трухин В.М., Некрасов А.Н. // Изв. Академии наук. Физика Земли. 1992. № 3. С. 62 - 71.
9. O'Neil H.St.C., Annersten H., Virgo D. // Amer. Miner. 1992. V. 77. № 9/10. P. 722 - 740.