

Экспериментальное исследование кинетики изотермического дегидроксилирования природного гетита

С. К. Грибов, А. В. Долотов

Геофизическая обсерватория «Борок» – филиал Института физики Земли им. О.Ю.Шмидта РАН, пос. Борок Ярославской обл.

gribov@borok.yar.ru; adolotov@borok.yar.ru

Исследованы изменения со временем намагниченности насыщения при изотермическом дегидроксилировании природного гетита. Определена энергия активации фазового перехода гетит→гематит, а также проведена оценка структурной устойчивости изученной гетитовой фракции в условиях земной поверхности.

Ключевые слова: гетит, гематит, изотермическая кинетика, намагниченность насыщения

Ссылка: Грибов, С. К., А. В. Долотов (2012), Экспериментальное исследование кинетики изотермического дегидроксилирования природного гетита, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Реакция дегидроксилирования гетита $\alpha\text{-FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ относится к распространенному процессу образования гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в осадочных породах. Однако кинетических исследований данного фазового перехода имеется все еще крайне недостаточно для получения ответа на вопросы, насколько растянут во времени этот процесс в природных условиях и как велика минералогическая устойчивость гетита. Между тем, все это очень важно знать для оценки возможностей возникновения и сохранности как первичной, так и вторичной химической намагниченности (CRM), прежде всего в красноцветных осадочных формациях в процессе диагенеза.

В данной работе кинетика $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ превращения изучалась на природной мономинеральной гетитовой фракции, представляющей собой плотные порошковые агрегаты, состоящие из частиц игольчатой формы (со средним размером 400x50 нм), вытянутых вдоль кристаллографической *c*-оси кристалла. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа исходная фракция описывается орторомбической (пр. гр. *Pbnm*, *Z* = 4) элементарной ячейкой с параметрами $a = 4.6095 \text{ \AA}$, $b = 9.9699 \text{ \AA}$, $c = 3.0250 \text{ \AA}$ и объемом $V = 139.02 \text{ \AA}^3$, близкими к указанным в базе данных дифрактограмм ICDD PDF-2 (выпуск 2008 года, карточка 00-029-0713). Средние размеры кристаллитов *L* (а точнее областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей по нормали к отражающим плоскостям (*hkl*), рассчитанных по уширению пиков на дифрактограммах) для первичного гетита составили ~34.8 нм, ~50.6 нм и >70 нм соответственно вдоль кристаллографических направлений [100], [010] и [001], что находится в соответствии с игольчатой морфологией частиц.

Исследование разложения искомой гетитовой фракции в атмосфере воздуха с помощью метода динамической термогравиметрии (скорость нагрева образца $\nu = 10$ град/мин) показало ~ 0.49 % потерю массы исходного вещества при нагреве до 150 °С (соответствующую выходу из минерала адсорбированной воды) и снижение ~ 9.62 % веса в интервале 240 – 370 °С (обусловленное удалением структурных гидроксидов (ОН) и отвечающее эндотермическому преобразованию гетитовой элементарной решетки в гематитовую). На последующее вплоть до 1000 °С постепенное удаление «следов» ОН-групп в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ пришлось еще ~ 0.96 % потери веса образца. Таким образом, общая потеря массы превысила величину (10.1 %), отвечающую стехиометрическому соединению. Исходя из представленных результатов, формула искомого гетита может быть записана в виде $\text{FeOOH}\cdot 0.0538\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным термомагнитного (по намагниченности насыщения J_s) анализа ($\nu = 4$ град/сек) исходных образцов температура Нееля (T_N) гетитовой фракции составила ~ 120 °С, температурный интервал фазового перехода гетит→гематит – (250 – 380) °С, температура Кюри (T_C) образованного гематита – ~ 673 °С. По рассчитанным рентгеноструктурным данным конечная гематитовая фаза (после разложения гетита при 250 °С в течение 312 часов) характеризовалась следующими параметрами: $a = 5.036$

\bar{A} , $c = 13.753 \text{ \AA}$, $V = 302.1 \text{ \AA}^3$ в гексагональной установке $R\bar{3}C$ при $L > 60$ нм в кристаллографическом направлении $[110]$, совпадающим с осью текстуры частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В настоящем исследовании кинетика дегидроксилирования гетита была изучена в атмосфере воздуха в изотермических условиях с помощью *in situ* измерения изменения со временем намагниченности насыщения $J_s(t)$ в постоянном магнитном поле 0.65 Тесла в ходе непрерывного в течение 312 часов нагрева образца при одной из одиннадцати заданных температур между $183 \text{ }^\circ\text{C}$ и $273 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом первая, достаточно низкая температура, отвечающая началу процесса дегидроксилирования, была выбрана для того, чтобы максимально приблизить лабораторные эксперименты к реальным природным условиям, но еще иметь возможность проведения их на выбранной лабораторной шкале времени; конечная же температура изотермического нагрева, согласно результатам термогравиметрического анализа исходных образцов, соответствует интервалу максимальной скорости реакции.

На рис. 1 представлены изотермические зависимости изменения намагниченности насыщения от времени индуцированного дегидроксилирования исходной гетитовой фракции. В поведении кинетических кривых $J_s(t)$ прослеживаются следующие закономерности: выраженное уменьшение величины J_s в течение первоначального отрезка времени (участок *A*), за которым следует период смены наклона падения; при этом в диапазоне температур ($198 - 273$) $^\circ\text{C}$ на кривой $J_s(t)$ проявляются один или два (соответственно *B* и *C*) участка экспоненциального снижения намагниченности насыщения, положения которых изменяются с температурой. Причем наклон *C* участка кривой $J_s(t)$ везде наиболее крутой, чем на предыдущих. Характерно также, что кинетические кривые $J_s(t)$, регистрируемые в ходе трехсот двенадцатичасового разложения гетитовой фракции при $T \geq 204 \text{ }^\circ\text{C}$, на завершающих этапах измерений $J_s(t)$ (участок *D*) показывают мало отличающиеся и стабильные (в пределах точности измерения) значения J_s , охватывающие наиболее существенный отрезок времени на этой стадии реакции (рис. 1). Важно отметить также, что в результате изотермического дегидроксилирования гетита максимальное падение намагниченности насыщения составило ~ 2 раза.

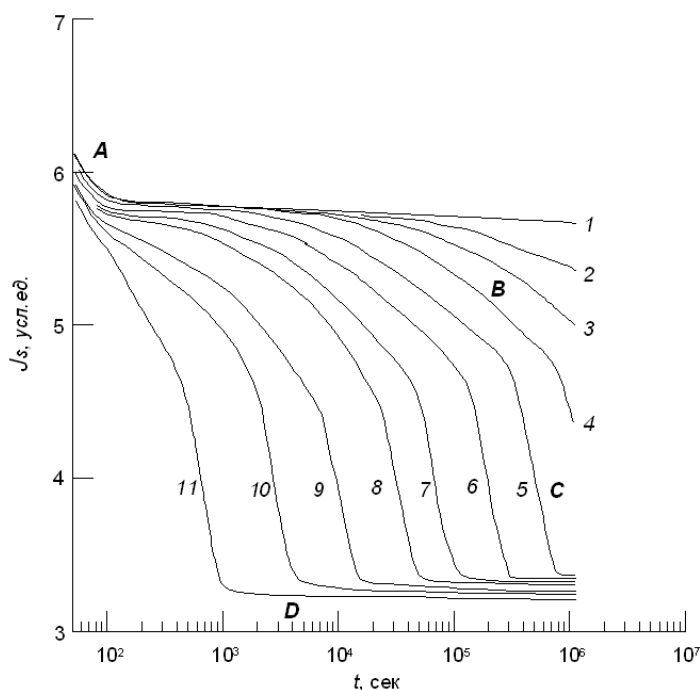


Рис. 1. Изменения намагниченности насыщения в зависимости от времени (логарифмическая шкала) и температуры дегидроксилирования исходной гетитовой фракции. Цифрами 1–11 отмечены кривые, соответствующие разным температурам реакции: 1 – $183 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 – $187 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 – $191 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 – $198 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 – $204 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 – $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 7 – $216 \text{ }^\circ\text{C}$, 8 – $223 \text{ }^\circ\text{C}$, 9 – $235 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 – $248 \text{ }^\circ\text{C}$, 11 – $273 \text{ }^\circ\text{C}$. A, B, C и D – характерные участки кривых, обсуждаемые в тексте.

По данным термомагнитного анализа отожженных образцов (рис. 2) установлено, что дегидроксилирование гетита в течение 312 часов при $T = 183\text{--}198 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к

сосуществованию гетитовой и гематитовой фаз. Причем обнаружено, что в процессе реакции (с увеличением температуры) T_N остаточного гетита монотонно увеличивается с 120 до 191 °С, максимальная температура фазового перехода монотонно снижается с 380 °С до 367 °С, тогда как T_C гематитовой компоненты составляет ~ 668–671 °С. При этом наблюдаемое при термомагнитном анализе увеличение $J_S(T)$ гематитовой составляющей, вероятно, обусловлено эффектом Гопкинсона – ростом слабого ферромагнитного момента магнитожесткого материала во внешнем магнитном поле, малом по сравнению с полями насыщения. Образцы же, подвергнутые за то же время дегидроксиляции при $T \geq 204$ °С, в ходе последующего терморазмагничивания всегда проявляют однофазность с $T_C \sim 673$ °С (рис. 2).

На основании проведенных рентгенографических исследований всех подвергнутых длительной изотермической дегидратации образцов [Грибов и Долотов, 2011] и анализа литературных данных можно сделать следующие предварительные заключения. Начальный участок A кинетической кривой $J_S(t, T)$ (рис. 1), очевидно, обусловлен проявлением слабого ферромагнетизма исходного гетита с $T_C > T_N$. Спад $J_S(t)$ на условно выделенных нами участках B и C отвечает реакции дегидроксилирования, приводящей к образованию гематита соответственно в приповерхностной и внутренней части гетитового зерна. Завершение спада $J_S(t)$ (участок D данной кривой) соответствует полному фазовому превращению гетит → гематит при указанной на графике температуре реакции.

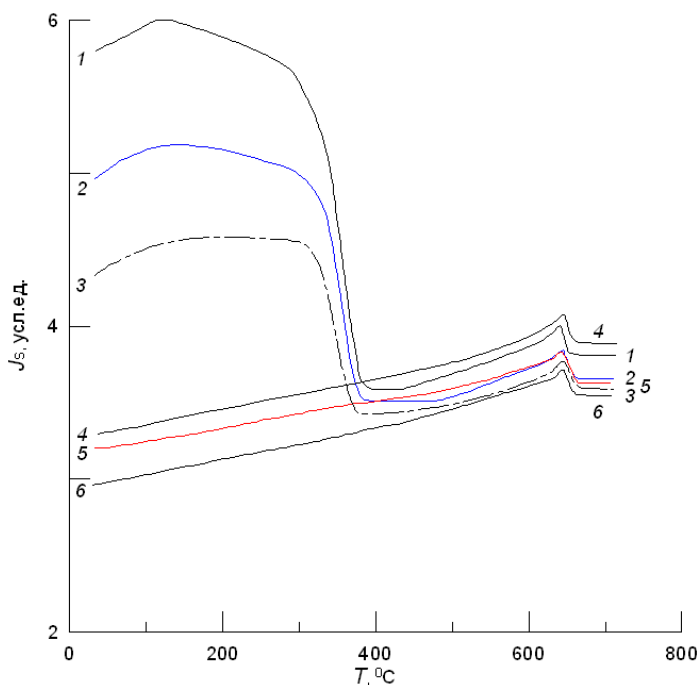


Рис. 2. Кривые терморазмагничивания намагниченности насыщения образцов, дегидратированных в течение 312 часов при разных температурах: 1 – 183 °С, 2 – 191 °С, 3 – 198 °С, 4 – 210 °С, 5 – 223 °С, 6 – 273 °С.

Для участков B и C преимущественно экспоненциального уменьшения намагниченности кривых $J_S(t)$ значения эффективной энергии активации (E) образования гематита из гетита, рассчитанные из линейных зависимостей $\ln(dJ_S/dt)$ от $1/T$ в температурном диапазоне 204 – 273 °С, оказались равными и составили ~ 201.48 кДж/моль. Этот факт указывает на то, что лимитирующей стадией процесса дегидроксилирования гетита является диффузия катионов Fe^{3+} . Следует заметить также, что данное значение очень близко к величине параметра $E \sim 205.14$ кДж/моль, полученного нами с использованием термогравиметрического метода в сопоставимой температурной области разложения исходных образцов [статья в печати]. Для сравнения укажем, что для структурного перехода гетит → гематит представленные в литературе значения энергии активации находятся в интервале 88 – 247 кДж/моль и в значительной мере зависят от размера гетитовых частиц [Cornell and Schwertmann, 2003].

Временная экстраполяция магнетрических кривых до значений J_S , соответствующих для искомых образцов полному переходу $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, позволила оценить время t^* ,

ГРИБОВ И ДР.: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ

необходимое для завершения фазового превращения в исследованном температурном интервале $T=204\text{--}273$ °С. Линейность полученной зависимости $\ln t^*(1/T)$ (рис.3) дает возможность ее экстраполяции на более низкие температуры, т.е. позволяет выйти на моменты времени, не доступные для лабораторных исследований. Оказалось, что самопроизвольная полная гематизация изученной гетитовой фракции в природных условиях может быть реализована за времена ~ 1 или ~ 10 млн. лет лишь в случае регионального прогрева вмещающих пород до температур соответственно ~ 85 и ~ 73 °С. Эти оценки дают основание утверждать, что в условиях земной поверхности в гетит-содержащей осадочной породе образование гематита с сопутствующими компонентами CRM происходит не в период формирования осадка или в скором времени после этого, а скорее всего осуществляется в течение длительного геологического времени (десятки миллионов лет), вполне достаточного для того, чтобы охватывать одну или более смен полярности геомагнитного поля. В таких случаях процесс спонтанной дегидратации гетита в гематит может играть определенную роль в химическом перематнивании красноцветных осадочных образований в зоне гипергенеза.

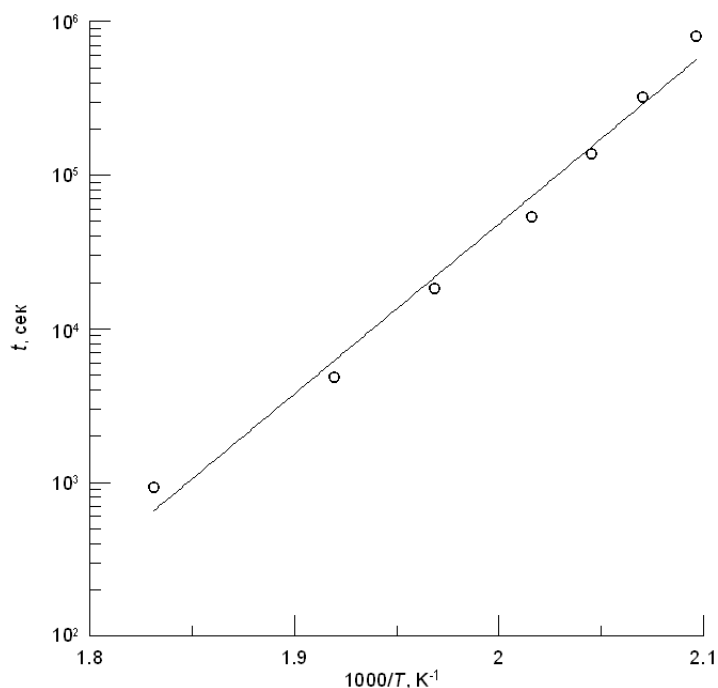


Рис. 3. Зависимость расчетного времени (логарифмическая шкала) полной гематизации исходной гетитовой фракции от обратной температуры ($1/T$). Сплошная линия соответствует линейной аппроксимации данных.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-05-00471.

Литература

Грибов, С. К., А. В. Долотов (2011). Особенности изотермической дегидратации природного гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$): рентгенографическое исследование, Сб. «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле». *Материалы конференции*, М., сс. 89–92.

Cornell, R. M., U. Schwertmann (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, 2nd ed. Wiley-VCH, p. 664.