

УДК 550.38

КИНЕТИКА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ЛЕПИДОКРОКИТОВ

© 2010 г. А.К. Гапеев, С.К. Грибов, А.В. Долотов

*Геофизическая обсерватория “Борок” – филиал ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН,
пос. Борок (Ярославская обл.), Россия*

Изучено изменение намагниченности насыщения образцов природных лепидокрокитов при дегидратации в изотермических условиях. Показано, что ее динамика отражает особенности фазовых переходов исходного соединения. Определены параметры кинетики температурных превращений, получена оценка времени структурной устойчивости исследованных лепидокрокитовых фракций в условиях земной поверхности.

Ключевые слова: дегидратация, дегидроксилирование, лепидокрокит, маггемит, гематит, намагниченность, кинетика.

Введение

Лепидокрокит (γ -FeOОН) уже много лет является предметом многочисленных исследований, проводимых специалистами в области магнетизма горных пород и палеомагнетизма. Подобный интерес вполне закономерен. Во-первых, данный минерал широко распространен в природе, особенно в коре выветривания, в красноцветных осадочных горных образованиях [Чухров, Ермилова, Горшков, 1975], а также в почвах [Бодяницкий, 1992; Cornel, Schwertmann, 2003]. Во-вторых, образующиеся в результате его дегидратации окисные соединения железа – маггемит (γ -Fe₂O₃) и гематит (α -Fe₂O₃), – как известно [Dunlop, Özdemir, 1997], играют важную роль в магнетизме горных пород, принимая участие в процессах намагничивания. В-третьих, при фазовом превращении лепидокрокит–гематит обнаружено такое интересное явление, как самообращение остаточной намагниченности [Hedley, 1968; McClelland, Goss, 1993]. Это явление занимает особое место в палеомагнетизме, имея большое значение для решения проблемы обратного намагничивания горных пород, одной из наиболее важных проблем геофизики.

Хотя реакция дегидратации лепидокрокита в ходе лабораторных нагревов изучена достаточно хорошо, полученные к настоящему времени результаты не представляют всей многогранности этого процесса. До сих пор сравнительно мало работ по кинетике разложения лепидокрокита [Giovanoli, Brüttsch, 1975; Keller, 1976; Koga et al., 1995], отсутствуют систематические исследования влияния примесей на его реакционную способность [Власов, Горнушкина, Юдин, 1973; Жесткова, Попова, Чухачев, 1973; Cornel, Schwertmann, 2003]. Вместе с тем, эти данные имеют принципиальное значение в практике магнетизма горных пород и палеомагнетизма. Знание эффекта влияния изоморфного замещения железа на устойчивость как самого оксигидроокисла, так и продуктов его преобразования может быть основой для оценки влияния элементов-примесей на интенсивность и стабильность остаточной намагниченности данных соединений, а, следовательно, и на характер ее закрепления на любой стадии их самопроизвольного преобразования в природных условиях.

Свою задачу авторы видели в представлении результатов динамических и статических магнитных экспериментов по изучению температурных фазовых превращений лепидокрокитов с изоморфной примесью марганца в структуре (наиболее распространенный вариант в природе).

Объекты, методы и аппаратура исследований

В качестве объекта исследований были выбраны две группы природных образцов: группа I – мономинеральная фракция γ -FeOOH, содержащая в своей структуре, согласно данным спектрального анализа, до ~1 вес.% Mn; группа II – двухфазная смесь лепидокрокита с изоморфной примесью ~2 вес.% Mn и гетита (α -FeOOH). Как показало электронно-микроскопическое исследование, в обеих группах лепидокрокит имеет игольчатое строение с явно выраженной текстурой. Надо сказать, что природные образцы обладают одним важным преимуществом – минеральные частицы в них, скорее всего, характеризуются достаточно совершенной кристаллической структурой, в значительной мере предопределяющей высокую исходную степень их термической стабильности. Однако обычная в природе ассоциация полиморфных модификаций оксигидроокислов железа (α -FeOOH, γ -FeOOH) [Cornel, Schwertmann, 2003] может приводить к “наложенности” химических реакций при лабораторном нагреве таких многофазных образцов. Последнее обстоятельство, к сожалению, значительно усложняет получение достоверных кинетических параметров. По-видимому, это является одной из причин, объясняющих сравнительно малое число работ по исследованию кинетики разложения рассматриваемых веществ.

Кинетика дегидратации лепидокрокита исследовалась в ходе изотермического нагрева образцов при температурах от 150 °C до 450 °C, продолжавшегося в течение 312 ч. При этом фиксировались изменения намагниченности насыщения во времени – $J_S(t)$. Использование именно этого параметра, весьма контрастного для полиморфных модификаций гидроксидов и оксидов железа, не только позволило выделить последовательные кинетические стадии термического разложения γ -FeOOH, но также дало возможность для каждой из этих стадий провести оценку энергии активации (а следовательно, и скорости) фазовых превращений искомым лепидокрокитов на основе анализа экспериментально измеренных скоростей соответствующего изменения (роста или снижения) dJ_S/dt при разных температурах. Вместе с тем, измерение J_S было надежным, хотя и косвенным, способом изучения особенностей структурного превращения в лепидокроките.

Данные изотермического кинетического эксперимента были дополнены результатами исследований, проведенных методами термогравиметрии исходных образцов, а также порошковой рентгеновской дифрактометрии и термомагнитного (по J_S) анализа как исходного реагента, так и продуктов его дегидратации на разных этапах процесса.

Термический анализ проводился в условиях непрерывного нагрева с использованием ТГ-ДСК сенсора синхронного термического анализатора *NETZSCH STA 449C* (стандартный платиновый держатель образца, скорость нагревания 10 °C/мин и 40 °C/мин, навеска вещества $m \sim 5$ –10 мг). Для каждой навески одновременно регистрировались четыре кривые – температурная (Т), термогравиметрическая (ТГ), дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) и кривая дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Рентгеноструктурные исследования, включавшие анализ фазового состава, текстуры, определения размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и уровня микродеформаций (ϵ), осуществлялись при комнатной температуре ($T_0=20$ °C) на дифрактометре *STOE STADI MP* с использованием $\text{CoK}\alpha_1$ -излучения при съемке на просвет в интервале углов $2\Theta = 10$ –110° с шагом 0.02° и временем набора импульсов в каждой точке до 20 с. Для набора необходимой статистической базы было произведено по восемь последовательных сканирований каждого образца. Обработка результатов эксперимента проводилась с использованием пакета программ *POWDER*.

Термомагнитный анализ проводился на “магнитных весах” (установка ТАФ-1 конструкции Ю.К. Виноградова) при скоростях нагрева $0.4\text{--}4\text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ в интервале $20\text{--}710\text{ }^\circ\text{C}$ в постоянном магнитном поле $H_0=0.65\text{ Тл}$. В том же поле H_0 на этой установке были проведены все кинетические измерения $J_S(t)$. При этом исходный образец с $m < 1$ мг всегда быстро вносился в печь прибора, предварительно нагретую до температуры изотермической выдержки, которая в течение всего эксперимента поддерживалась постоянной ($\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$).

Элементный состав и морфология исходных веществ определялись на электронномикроскоповом анализаторе *TESCAN VEGA II*.

Все перечисленные выше измерения выполнялись на воздухе с использованием только порошкообразных образцов.

Результаты исследований

Результаты термического анализа исходных образцов. Совмещенные термограммы (кривые нагрева) для образцов группы I (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) представлены на рис. 1. На кривой ДСК (сплошная линия) четко выражены два низкотемпературных эндотермических эффекта и один более высокотемпературный экзотермический. Обе эндотермические реакции, сопряженные с соответствующими минимумами на кривой ДТГ (не показана на рис. 1), связаны с потерей молекул воды, происходящей поэтапно в связи с их различным состоянием в лепидокроките – сначала удаляется адсорбированная вода, а при более высокой температуре – структурная, входящая в решетку исходного $\gamma\text{-FeOOH}$ в виде гидроксильных ионов OH^- ; при этом на кривой ТГ фиксируется потеря исходной массы ($< 1\%$ и $\sim 11\%$, соответственно). Выделение гидроксильной воды в небольшом температурном интервале отвечает преобразованию лепидокрокитовой элементарной решетки в маггемитовую, а последующая экзотермическая реакция обусловлена структурным превращением маггемита в гематит, что подтверждено рентгенограммами.

Данный экзотермический эффект сопровождался незначительной постепенной потерей веса. Это согласуется с литературными данными о возможном сохранении следов OH -групп при разложении оксигидроксидов Fe вплоть до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [Wolska, 1981; Wolska, Szajda, 1985]. Суммарная потеря массы лепидокрокитовых образцов группы I в интервале $20\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ составила $\sim 12.5\%$, что несколько выше теоретически возможного

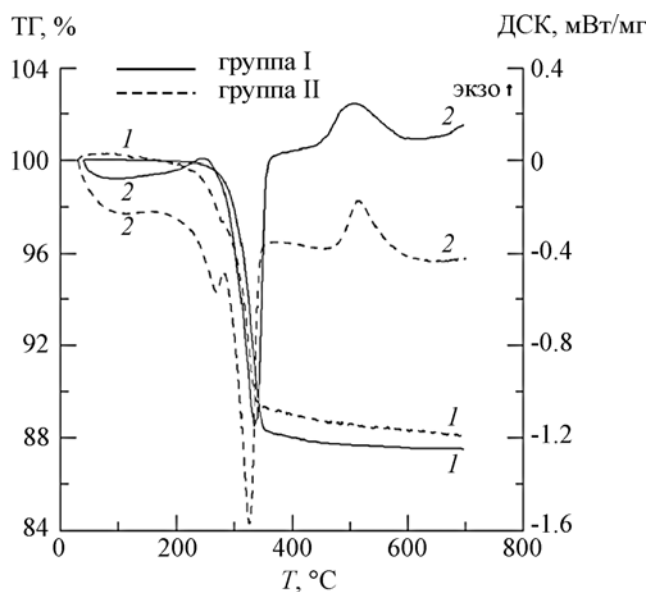


Рис. 1. Температурная зависимость изменения массы (ТГ, кривые 1, шкала слева) и скорости теплового потока (ДСК, кривые 2, шкала справа) для образцов группы I (сплошная линия) и группы II (штриховая линия). Скорость нагрева – $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

для данного минерала значения (10.14%). Увеличение скорости нагрева сдвигает области проявления рассмотренных эффектов в сторону более высоких температур.

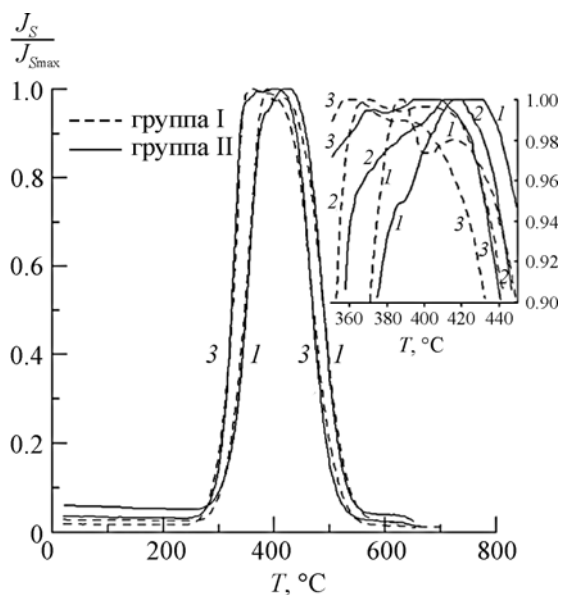
Термический анализ в сопоставимых режимах нагрева образцов группы II показал, что на кривой ДСК (см. рис. 1, штриховые линии) резкая эндотермическая реакция отмечена раздвоенным пиком, сопровождаемым соответствующими минимумами на кривой ДТГ, а также дополнительным выступом на термогравиметрической кривой. По-видимому, первый и наименее ярко выраженный “дополнительный” эндопик связан с фиксацией процесса дегидроксилирования гетита. Общая потеря массы последнего при термическом анализе соответствует содержанию гетитовой компоненты в образцах группы II, определенному по результатам рентгеноструктурного анализа. На полученных термограммах различия между образцами разных групп проявились также и в температуре фазовых переходов собственно лепидокрокита при общем для всех исследованных образцов характере разложения данного соединения. Так, образцы группы I являются более стабильными на начальном этапе дегидроксилирования $\gamma\text{-FeOOH}$ (их температура максимальной потери веса сдвинута почти на 10° в сторону больших значений T); образцы же группы II оказались более устойчивы на конечном этапе реакции, если судить по температуре максимума эффекта. Однако для образцов группы I экзотермическая реакция проявляется в большем температурном интервале и характеризуется большей площадью под экзопиком разложения. Основные кинетические параметры перехода $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученные по термограммам при двух режимах нагрева исходных образцов обеих групп ($v_1=10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и $v_2=40^\circ\text{C}/\text{мин}$), представлены в таблице.

Параметры калориметрических эффектов термического разложения лепидокрокитовой фракции при разных режимах нагрева образцов групп I и II (T , $^\circ\text{C}$ – температура начальная, пиковая, конечная; ΔH – энтальпии фазовых переходов)

Группа	v , $^\circ\text{C}/\text{мин}$	Эндопик				Экзопик			
		T , $^\circ\text{C}$			ΔH , Дж/г	T , $^\circ\text{C}$			ΔH , Дж/г
		начало	пик	конец		начало	пик	конец	
I	10	293.6	336.6	353.3	-286.3	452.0	508.7	586.0	88.50
II	10	293.4	326.8	340.1	-333.3	483.6	515.3	572.1	78.74
	40	321.3	364.4	385.9	-244.5	494.3	544.3	597.5	59.73

Результаты термомагнитного анализа. На рис. 2 представлены кривые термомагнитного анализа исходных образцов двух групп при различных режимах нагрева. Температурные зависимости изменения относительных значений $J_S / J_{S_{\max}}$ ($J_{S_{\max}}$ – максимальная намагниченность насыщения, достигаемая в процессе реакции) для образцов группы I представлены штриховыми линиями. Можно видеть, что после начавшегося постепенного спада величины $J_S(T)$ происходит ее существенное увеличение до значения абсолютного максимума. Этот рост происходит в относительно узком интервале температур, с которым можно соотнести переход исходного парамагнитного вещества в ферримагнитное состояние. При более высокой температуре нагрева кривые $J_S / J_{S_{\max}}(T)$ обнаруживают незначительное уменьшение величины $J_S(T)$, а затем рост с достижением локального максимума. По данным рентгеноструктурного анализа, основной магнитной фазой на данном этапе разложения лепидокрокита является маггемит.

Рис. 2. Кривые терромагнитного анализа исходных образцов двух групп при различных режимах нагрева. Штриховая линия – группа I; сплошная – группа II. Цифрами 1–3 отмечены кривые, полученные при разных режимах нагрева: $v_1=4$ °C/c, $v_2=1$ °C/c, $v_3=0.4$ °C/c



Дальнейшее увеличение температуры ведет к резкому (на ~90%) спаду намагниченности насыщения, а затем к монотонному снижению $J_S(T)$ вплоть до температуры ~656 °C (T_C), близкой к “гематитовым” точкам Кюри (T_C). Повторные кривые $J_S(T)$ показывают лишь непрерывное снижение значения J_S во всем температурном диапазоне от 20 °C до T_C ; при этом величина $J_S(T_0)$ превышает исходную на ~10%.

На рис. 2 хорошо видно, что уменьшение скорости первичного нагрева приводит, с одной стороны, к снижению температуры, соответствующей началу перехода лепидокрокита в маггемит, и уменьшению температурного интервала устойчивости последнего; с другой, – к изменению формы кривых $J_S(T)$ в области промежуточных температур реакции, что проявляется в большей выраженности высокотемпературного “пика” намагниченности. Вместе с тем, независимо от режима первичной термообработки образцов намагниченность насыщения всегда исчезает при температурах, несколько меньших, чем T_C гематита.

Тенденция сдвигов температур фазовых переходов γ -FeOОН, установленная для образцов группы I, прослеживается и по кривым терромагнитного анализа образцов группы II (см. рис. 2, сплошная линия), на которых обнаруживается и изменение самого вида зависимости $J_S(T)$ при промежуточных температурах дегидратации – в зависимости от скорости съемки кривой $J_S(T)$ ее “двугорбость” (с выраженностью высокотемпературного “плеча” намагниченности) проявляется в большей или меньшей степени (см. рис. 2, вставка).

Ясно, что особенность поведения кривых $J_S(T)$ внутри области промежуточных температур реакции должна быть отнесена к метастабильной маггемитовой фазе. Для получения более полной информации о таком “аномальном” изменении магнитных свойств данной фазы в ходе разложения γ -FeOОН образцы обеих групп дополнительно были подвергнуты циклическому терромагнитному анализу, выполненному по следующей схеме.

Исходный образец со скоростью 4 °C/c нагревался в поле H_0 до заданной температуры в интервале 250–700 °C, затем быстро выдвигался из печи и охлаждался до комнатной температуры. При каждом новом нагреве температура повышалась на 25 °C. Кривые терморазрушения $J_S(T_0)$, созданные таким образом для образца из группы I, представлены на рис. 3.

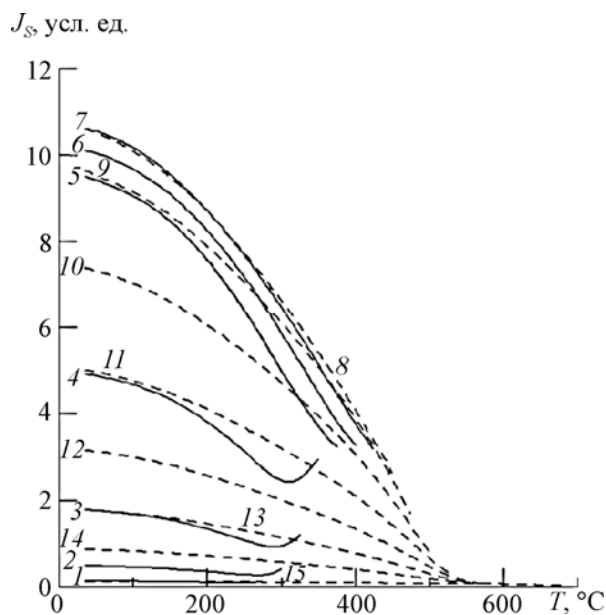


Рис. 3. Кривые терморазрушения J_S , построенные по результатам циклического намагничивания образца группы I с последовательным его охлаждением от разных температур: 1 – $T=250$ °С, 2 – $T=275$ °С, 3 – $T=300$ °С, 4 – $T=325$ °С, 5 – $T=350$ °С, 6 – $T=375$ °С, 7 – $T=400$ °С, 8 – $T=425$ °С, 9 – $T=450$ °С, 10 – $T=475$ °С, 11 – $T=500$ °С, 12 – $T=525$ °С, 13 – $T=550$ °С, 14 – $T=575$ °С, 15 – $T=675$ °С

Можно видеть, что сопутствующее превращению γ -FeOОН образование ферри-магнитной маггемитовой фазы отчетливо проявляется в приращении намагниченности как непосредственно при температурах реакции (в диапазоне 275–350 °С), так и при комнатной температуре после охлаждения образца. При дальнейшем повышении температуры последовательных нагревов ($T > 350$ °С) по перегибам кривых $J_S(T)$ фиксируется сосуществование двух фаз с разной устойчивостью к термическим воздействиям. Одна из этих фаз имеет температуру Кюри T_{C_2} , изменяющуюся лишь в интервале 535–557 °С, причем, судя по характеру зависимости $J_S(T)$ на данном этапе превращения, ее количество относительно постоянно и обуславливает намагниченность образца при комнатной температуре порядка 30% от величины $J_{S_{\max}}(T_0)$. Другая фаза, наоборот, менее устойчива к повторным нагревам: ее точка Кюри по мере повышения температуры прогрева постепенно увеличивается от 358 °С до 557 °С, что выражается в смещении соответствующего перегиба на кривых $J_S(T)$ и сопровождается ростом величины $J_S(T_0)$ образца вплоть до значения $J_{S_{\max}}(T_0)$. При температурах последовательных нагревов в интервале 525–625 °С кривые терморазмагничивания $J_S(T_0)$ указывают на присутствие в образце лишь фазы с $T_{C_2} = 557$ °С и фиксируют непрерывное падение величины $J_S(T_0)$, очевидно, связанное с уменьшением количества этой фазы в результате ее превращения в гематит. Последний является единственной (и конечной) фазой разложения исследуемого лепидокрокитового образца, согласно циклическим термомагнитным кривым, начиная с температуры нагрева выше 650 °С.

Таким образом, проведенный циклический термомагнитный анализ лепидокрокитового образца группы I свидетельствует, что на стадии перехода γ -FeOОН \rightarrow γ -Fe₂O₃ при температурах выше 325 °С (при скорости нагрева 4 °С/с) в образце наряду с термически неустойчивой фазой с низкой температурой Кюри ($T_{C_1} \sim 358$ °С) успевает сформироваться фаза с высокой температурой Кюри ($T_{C_2} \sim 535$ °С); при температурах от 350 °С до 557 °С эта фаза, видимо, находится в относительно стабильном состоянии. Увеличение намагниченности образца в ходе реакции при $T > 350$ °С, очевидно, является следствием постепенного перехода промежуточного маггемита в относительно более устойчивое состояние. Именно с этим переходом определенно сопряжена “аномалия”

кривой $J_S(T)$ в области промежуточных температур реакции, обнаруженная в ходе непрерывного термомагнитного анализа исходных образцов.

Аналогичные зависимости $J_S / J_{S_{\max}}(T)$, полученные для лепидокрокита группы II, повторяют основные особенности поведения $J_S(T)$ в температурном интервале относительной устойчивости возникающей маггемитовой фазы, выявленные для образцов группы I. При этом менее стабильная фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет температуру Кюри $T_{C_1} \sim 354$ °С, а у более термоустойчивой маггемитовой фазы $T_{C_2} \sim 530\text{--}552$ °С.

С учетом сказанного на основании данных, приведенных на рис. 2 и 3, можно заключить, что при высокой скорости термомагнитного анализа результаты, по-видимому, не отражают свойств промежуточного маггемита в его относительно устойчивых высокотемпературных состояниях. Поэтому измерения $J_S(T)$, проведенные с разной скоростью изменения температуры, характеризуют различные промежуточные состояния образца. Данное обстоятельство является наиболее вероятным объяснением существенного различия термомагнитных кривых в области перехода лепидокрокит–маггемит, полученных в разных работах, включая наши исследования [Лосева, 1972; Лосева и др., 1972; Özdemir, Dunlop, 1993; Gehring, Hofmeister, 1994; Morris et al., 1998; Gendler et al., 2005; Ganeev, Грибов, Косарев, 2006; Hanesch, Stanjek, Pedersen, 2006]. Таким образом, кинетический аспект приобретает самостоятельное значение и должен учитываться при интерпретации результатов магнитных измерений.

В подобных динамических экспериментах очень сложно оценить “время жизни” возникающих метастабильных фаз. Однако “затянуть” переход маггемита из его менее устойчивого состояния в наиболее стабильное все же оказалось возможным в условиях изотермического магнитного эксперимента, поставленного при относительно низких температурах реакции. Особенно важно, что в таком эксперименте возможен контроль фазового состава образца на любой стадии измерений.

Результаты изотермического эксперимента. Полученные временные зависимости намагниченности насыщения при заданных температурах отжига исходных образцов обеих групп приведены на рис. 4 (образцы группы I – рис. 4, а; образцы группы II – рис. 4, б). Для более удобного сопоставления внутри каждой группы кривые изображены разными линиями (сплошные и штриховые); обсуждаемые в тексте участки кривых J_S обозначены буквами A, B, C, D, E.

На приведенных графиках отчетливо проявляется ряд закономерностей поведения J_S в зависимости от времени (t) и температуры (T).

1. Незначительное уменьшение J_S на первоначальном отрезке времени t_0 (участок A кривой $J_S(t)$), за которым следует период роста; значение t_0 быстро уменьшается с повышением температуры реакции.

2. В интервале температур 200–300 °С (кривые 6–11) на графике $J_S(t)$ достаточно отчетливо видны два участка преимущественно экспоненциального увеличения намагниченности насыщения (участки B и C). Промежуток времени t_1 , разделяющий эти участки, сокращается с увеличением температуры изотермических отжигов.

3. В случае дегидратации при $T \geq 250$ °С (кривые 9–16) зависимость $J_S(t)$ в ходе реакции достигает максимального значения при каждой заданной температуре, после чего отмечается снижение J_S . При этом максимальный уровень намагничивания и время его достижения t_2 уменьшаются с увеличением температуры дегидратации исходного образца.

4. При $T \geq 300$ °С (кривые 11–16) период последующего спада величины $J_S(t)$ также условно можно разделить на два участка: с более выраженным уменьшением намагниченности насыщения и последующим постепенным ее снижением (соответственно участки D и E) (рис. 4, б).

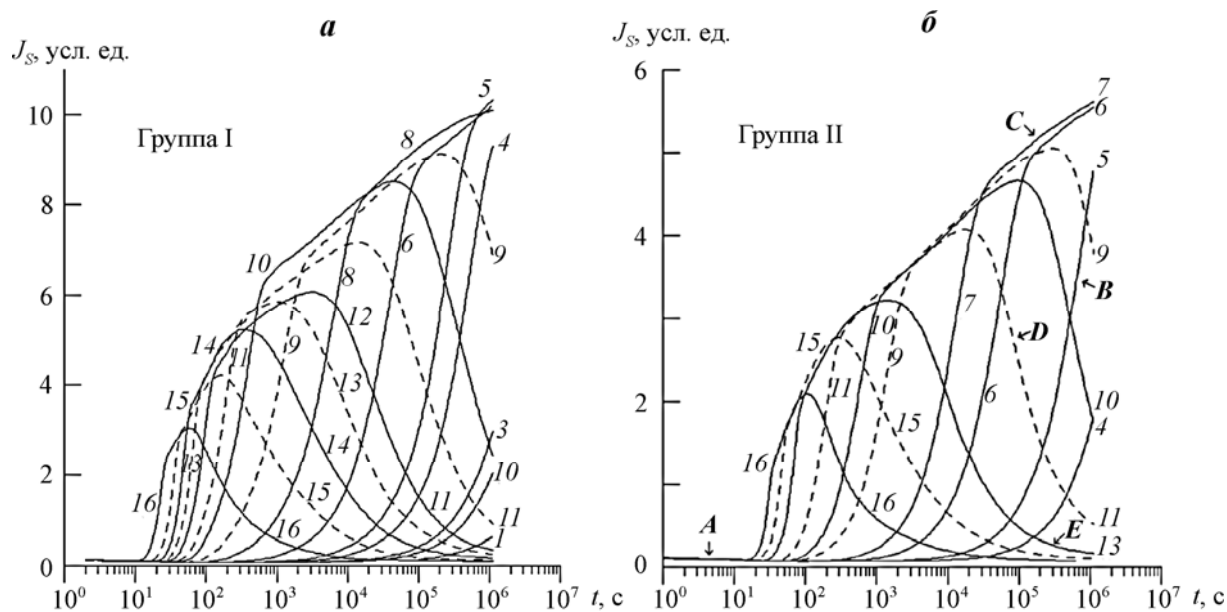


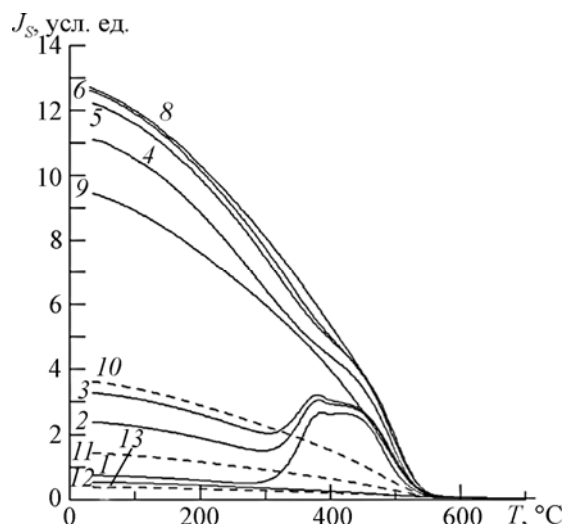
Рис. 4. Зависимость намагниченности насыщения J_S исходных образцов группы I (а) и группы II (б) при заданных температурах отжига от времени дегидратации (t , с). Цифрами 1–16 отмечены кривые, соответствующие разным температурам реакции (T , °C): 1 – $T=150$ °C, 2 – $T=162$ °C, 3 – $T=168$ °C, 4 – $T=175$ °C, 5 – $T=187$ °C, 6 – $T=200$ °C, 7 – $T=217$ °C, 8 – $T=225$ °C, 9 – $T=250$ °C, 10 – $T=275$ °C, 11 – $T=300$ °C, 12 – $T=325$ °C, 13 – $T=350$ °C, 14 – $T=375$ °C, 15 – $T=400$ °C, 16 – $T=450$ °C. A, B, C, D, E – характерные участки кривых, обсуждаемые в тексте

Наблюдаемое различие во временном поведении J_S между образцами разных групп (см. рис. 4, а, б) полностью соответствует рассмотренным выше результатам циклического терромагнитного анализа (ЦТА): по сравнению с образцами группы II скорость протекания реакции у образцов группы I выше на начальном этапе дегидроксилирования γ -FeOОН, но ниже на конечной стадии процесса.

По окончании температурной выдержки каждый образец охлаждался до комнатной температуры, после чего подвергался непрерывному терромагнитному анализу (НТА) при скорости нагрева $v = 4$ °C /с. Соответствующие зависимости $J_S(T)$ продуктов изотермической дегидратации лепидокрокитовых образцов группы I представлены на рис. 5. Его сопоставление с рис. 3 показывает, что характер изменения $J_S(T)$ совпадает с таковым, наблюдавшимся в ходе ЦТА, с той разницей, что перегибы на кривых начального этапа дегидратации смещены в сторону более высоких температур.

Последнее, очевидно, отражает, как и предполагалось при постановке изотермического эксперимента, факт достижения более высокой степени фазового превращения образцов в ходе длительного прогрева при относительно низких температурах. Действительно, рост намагниченности насыщения, характеризующий образование маггемитовой фазы, наблюдается в ходе дегидратации уже при 150 °C, хотя зафиксировать увеличение J_S при такой температуре удалось только после сравнительно продолжительного времени ($t_0 \sim 40$ мин) реакции. Однако изотермической выдержки образцов в течение 312 ч при температурах дегидратации 162–168 °C оказалось все же недостаточно для завершения перехода γ -FeOОН \rightarrow γ -Fe₂O₃. В этих случаях при последующем терромагнитном анализе образцов фиксировался продолжающийся рост J_S , отражающий превращение сохранившейся части исходной лепидокрокитовой фазы в маггемитовую в области температур 280–380 °C, что примерно на 5 °C выше интервала перехода лепидокрокит–маггемит, зарегистрированного при циклическом терморазмагничивании.

Рис. 5. Кривые терморазрушения J_S , созданных при дегидратации образцов группы I в течение 312 ч при разных температурах реакции (T , °C). Значения T , соответствующие разным номерам кривых, см. на рис. 4



После изотермического эксперимента “маггемитовая” ассоциация проявляется у образцов, дегидратированных в интервале 175–225 °C (вместо 350–400 °C по данным ЦТА). Отметим, что для устойчивой к нагреву фазы термомагнитный анализ показывает максимальную температуру Кюри $T_{C_2} \approx 558$ °C, что всего на 1° выше значения, зафиксированного при циклическом анализе. В то же время для промежуточных маггемитов температура Кюри по данным этого анализа начинает увеличиваться от 361 °C (по данным ЦТА от 358 °C). При этом, судя по величине $J_S(T_0)$, вклад возникшего промежуточного маггемита в намагниченность насыщения образцов достигает ~70%. Следует подчеркнуть также, что образование в образцах единой маггемитовой фазы с максимальной температурой Кюри $T_{C_2} \approx 558$ °C по времени соответствует достижению экстремальных значений зависимостей $J_S(T, t)$. Последующее снижение величины $J_S(T_0)$, отражающее потерю устойчивости маггемитовой структуры и ее переход в гематитовую, для дегидратированных в течение 312 ч образцов приходится на температуры реакции, превышающие 225 °C, что на 200 °C ниже по сравнению с данными ЦТА. Причем кривые непрерывного терморазмагничивания $J_S(T)$ также показывают несколько большие (на 2–5 °C) величины T_{C_3} , не достигающие, тем не менее, температуры Кюри гематита.

Согласно анализу результатов изотермического отжига образцов группы II, наименее стабильная маггемитовая фаза имеет $T_{C_1} \sim 354$ °C, а более термоустойчивая фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется $T_{C_2} \sim 523\text{--}553$ °C, что также очень близко к данным, полученным в ходе циклического нагревания этих соединений.

Таким образом, совокупность результатов свидетельствует о том, что в ходе длительного изотермического эксперимента удалось “до конца” сформировать наиболее стабильную маггемитовую фазу через промежуточные ее состояния, оказавшиеся сравнительно долгоживущими при относительно низких температурах дегидратации исследованных лепидокрокитов. При этом увеличение времени реакции до 312 ч не привело к существенному изменению температур Кюри продуктов разложения данных соединений.

Результаты рентгеноструктурных исследований. Дифрактограммы всех изученных образцов в исходном состоянии дают достаточно полную систему четких рефлексов, что свидетельствует о хорошей степени окристаллизованности природных оксигидроокислов железа рассматриваемой коллекции. Кроме этого для образцов коллекции наиболее интенсивными являются отражения типа $hk0$, что является показателем

проявления текстуры вдоль оси \bar{C} кристалла и согласуется с игольчатым строением исходного вещества.

По результатам обработки дифракционных профилей установлено, что исходный образец группы I по всему набору зарегистрированных рентгеновских линий хорошо описывается ортогональной элементарной ячейкой (пространственная группа $Cmcm$, $Z=4$) с параметрами $a = 3.071 \text{ \AA}$, $b = 12.531 \text{ \AA}$, $c = 3.872 \text{ \AA}$ и $V = 148.97 \text{ \AA}^3$, близкими лепидокрокиту [Oles, Szytula, Wanic, 1970; Christensen, Christensen 1978; Christensen, Lehmann, Corvert, 1982; Laberty, Navrotsky, 1998; Жухлицов, 2001; Majzlan et al., 2003; Majzlan, Mazeina, Navrotsky, 2007]. (Далее для краткости “пространственная группа” обозначается “пр. гр.”). Рентгенограмма исходных образцов группы II может быть удовлетворительно рассчитана только в случае двух фаз. При этом во всем изученном диапазоне углов 2Θ эти фазы задаются следующим образом. Лепидокрокитовая фаза описывается орторомбической (пр. гр. $Cmcm$, $Z=4$) элементарной ячейкой с параметрами $a = 3.073 \text{ \AA}$, $b = 12.552 \text{ \AA}$, $c = 3.874 \text{ \AA}$ и $V = 149.45 \text{ \AA}^3$; гетитовая – гексагональной (пр. гр. $P6_3/mc$, $Z=4$) элементарной ячейкой с параметрами $a = 4.626 \text{ \AA}$, $b = 9.962 \text{ \AA}$, $c = 3.027 \text{ \AA}$, $V = 139.5 \text{ \AA}^3$. Оценка количественного состава смеси исходных образцов группы II, проведенная с использованием корундового числа RIR (*Reference Intensity Ratio*) по методу Чанга [Chung, 1974], показала, что в них содержится до ~27% α -FeOOH. Параметры кристаллической решетки исходных лепидокрокитовых фракций образцов групп I и II различны, что, очевидно, можно отнести на счет разной степени изоморфного замещения окисного железа в структуре γ -FeOOH ионами Mn^{3+} . Последние, имеющие радиус, практически равный радиусу иона Fe^{3+} [Shannon, 1976], тем не менее, в силу проявления эффекта Яна–Теллера могут приводить к тетрагональным искажениям кислородных октаэдров и, соответственно, к расхождению в постоянных решетки относительно беспримесного соединения, что наблюдается в действительности для гидроксидов железа [Stiers, Schwertmann, 1985; Ebinger, Schulze, 1989, 1990; Scheinost et al., 2001; Alvarez, Ruedo, Sileo, 2006; Gomez et al., 2009].

После выделения вкладов инструментальных функций в уширение дифракционных максимумов с использованием эталонного образца (кварц SiO_2) был проанализирован характер угловых зависимостей физического уширения рефлексов исходных фаз. Установлено, что изменение полуширины ряда пар рентгеновских линий (разного порядка отражений) от угла Θ хорошо описываются формулой Шеррера [Klug, Alexander, 1974, p.687]. Это свидетельствует о том, что физическое уширение рефлексов, в основном, связано с малыми размерами ОКР, а микродеформации пренебрежимо малы. Средний размер ОКР (D) лепидокрокитовых фаз образцов в исходном состоянии по отражениям (002), (200), (020) составил $(10750 \times 6070 \times 3300) \text{ \AA}$ для образцов группы I и $(6080 \times 5800 \times 2050) \text{ \AA}$ для образцов группы II. Для гетитовой составляющей исходных образцов группы II величина D , рассчитанная для пар линий (120–240), (020–040), равна около 600 \AA . К сожалению, по другим направлениям вычислить размер первичных ОКР невозможно из-за отсутствия соответствующих им пар четких рефлексов. Тем не менее, установленное для разных отражений нарушение зависимости обратной пропорциональности ширины рефлексов от $\cos\Theta$ свидетельствует о неравноосности ОКР исходных соединений. Отметим также, что наблюдаемая тенденция в изменении параметра D между группами исходных образцов согласуется с литературными данными об уменьшении размерности лепидокрокитовой фракции с увеличением концентрации Mn [Karim, 1984].

Рентгеноструктурное исследование продуктов реакции дегидратации осуществлялось при комнатной температуре после соответствующей термообработки образцов, проведенной параллельно с рассмотренными выше магнитными кинетическими измерениями. Примеры дифрактограмм образцов группы I в исходном состоянии и после

дегидратации разной длительности (t) при разных температурах (T) приведены на рис. 6. На фрагменте *a* этого рисунка представлены участки дифрактограмм, демонстрирующие изменение во времени фазового состояния образцов при $T = 275\text{ }^\circ\text{C}$. На фрагменте *б* для сравнения приведены участки дифрактограмм образцов той же группы с пятичасовой выдержкой при разных температурах разложения исходной γ -окси-гидроокиси железа. Детальный анализ этих и других полученных дифрактограмм

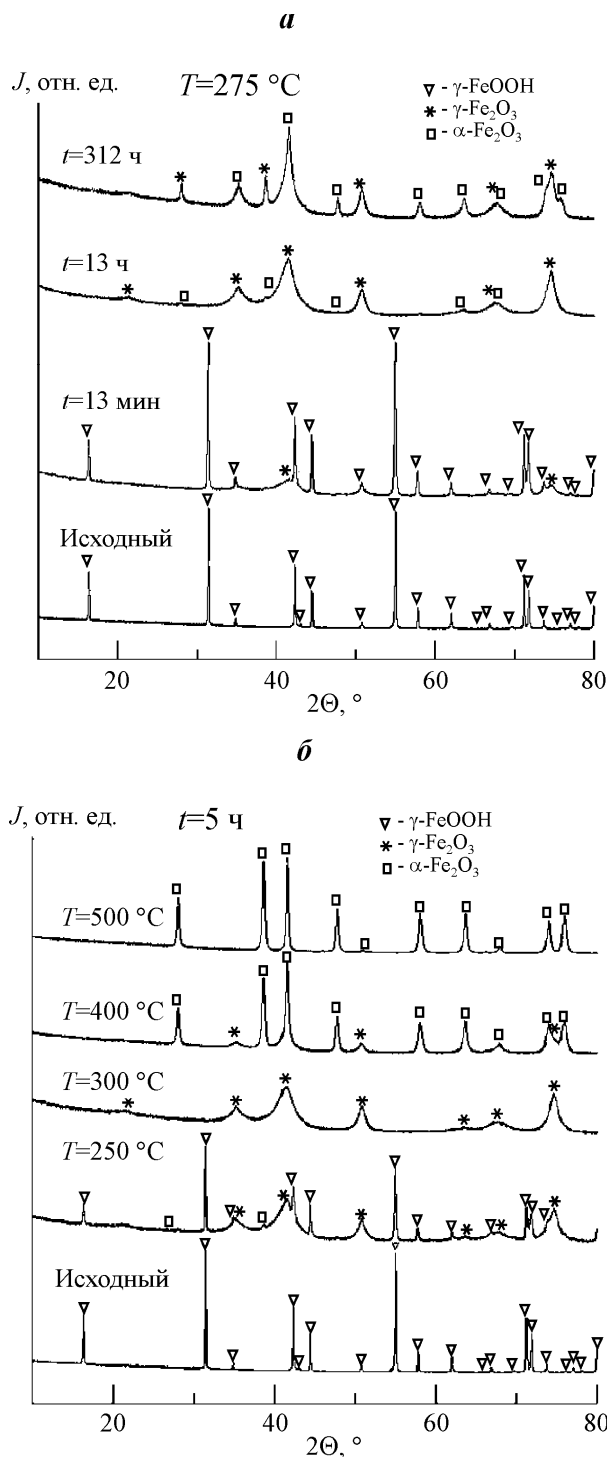


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм образцов группы I в исходном состоянии и после дегидратации разной длительности при одной температуре $T = 275\text{ }^\circ\text{C}$ и разном времени выдержки (*a*) и при выдержке в течение 5 ч при разных температурах (*б*). Горизонтальная ось – двойной брегговский угол дифракции

образцов группы I позволил при данной постановке экспериментов напрямую соотнести закономерности изменения $J_S(T, t)$ с особенностями структурной перестройки лепидокрокита. Так, в течение начального отрезка времени дегидратации t_0 , соответствующего выделенному нами участку A снижения первичной величины $J_S(T, t)$ (см. рис. 4), методом рентгеноструктурного анализа регистрируются только рефлексы кристаллической решетки γ -FeOОН. С увеличением времени реакции ($t > t_0$) интенсивность рефлексов исходного лепидокрокита начинает падать, а в анализируемом интервале углов формируется новая система рентгеновских линий, число и положение которых указывает на гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру шпинели (пр. гр. $Fd\bar{3}m$).

Как хорошо видно на рис. 6, новая фаза дает значительное уширение рефлексов. По этой причине, а также из-за их относительно низкой интенсивности и перекрытия с базисными отражениями исходного минерала, корректное выделение угловых характеристик данной фазы на начальных этапах структурного превращения γ -FeOОН не представляется возможным (на временном отрезке $t_1 - t_0$ на дифракционной кривой отмечается лишь значительная модуляция фона в области данного фазового проявления). По завершению же времени t_2 , т.е. в конце C-периода роста зависимости $J_S(t)$, параметр шпинельной кристаллической решетки a составил 8.348 Å после отжига в течение 64 ч при 250 °С и 8.346 Å после отжига в течение 5 ч при 300 °С. Отметим, что с повышением температуры и времени прогрева образцов величина a снижается до 8.340 Å при одновременном уменьшении интегральной ширины дифракционных пиков и приближается к значениям периода решетки, характерным для γ -Fe₂O₃ [Dunlop, Özdemir, 1997; Cornel, Schwertmann, 2003].

Согласно дифрактограммам образцов, еще до достижения момента времени t_2 , отвечающего области экстремальных значений $J_S(t)$, при температуре дегидратации $T > 250$ °С лепидокрокит без остатка переходит в маггемит. На этой стадии дегидратации анализ угловой зависимости уширения рентгеновских линий образовавшегося маггемита показал, что наиболее уширенными являются рефлексы от плоскостей, “заселенных” атомами Fe, что указывает на неупорядоченность характерных положений ионов Fe³⁺ в решетке. Кроме этого, при оценке размеров областей когерентного рассеяния и микронапряжений по уширению рефлексов данной фазы было показано также, что ОКР неравносны, а микронапряжения анизотропны. При этом по результатам расчетов по рефлексам (220) и (440) размер ОКР не превышает 70 Å, а уровень микродеформаций ε составляет ~0.013 (другие пары “маггемитовых” рефлексов на полученных рентгенограммах выделить невозможно).

Важно подчеркнуть, что уже на этапе перехода γ -FeOОН → γ -Fe₂O₃, соотнесенного в условиях кинетического эксперимента с участком B периода роста $J_S(t)$ (см. рис. 4), на дифрактограммах образцов группы I появляются рефлексы гематита, по которым определяется его гексагональная симметрия (пр. гр. $R\bar{3}C$, $Z = 6$). Причем с самого начала формирования рефлексы данной фазы существенно уже маггемитовых (см. рис. 6), что свидетельствует о ее больших размерах и упорядоченности. В частности, после дегидратации при $T = 250$ °С к моменту времени t_1 гематит характеризовался следующими параметрами: $a = 5.037$ Å, $c = 13.750$ Å, $V = 302.3$ Å³, $D \sim 300$ Å, $\varepsilon \sim 0.003$ (последние два значения определены по отражениям (012–024)). На отрезке времени дегидратации $t_2 - t_1$ данные величины несколько изменяются. Например, после отжига в течение 64 ч при $T = 250$ °С оценка размеров ОКР α -Fe₂O₃ по парам линий 110–220 и 113–226 показала, что $D \approx 400$ Å, а ε не превышает 0.002.

При временах реакции $t > t_2$, начиная с отжигов при $T > 250$ °С, на рентгенограммах начинает наблюдаться заметное уменьшение интенсивности дифракционных отражений маггемитовой фазы при параллельном усилении рефлексов α -Fe₂O₃, что на зависи-

мости $J_S(T, t)$ проявилось спадом намагниченности (участок D кривой $J_S(t)$ на рис. 4) после достижения ею максимального значения при указанных температурах реакции. При этом данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют, что рост температуры дегидратации увеличивает средний размер ОКР гематита, который для $T = 600$ °C и $t = 50$ ч достигает ~ 700 – 1400 Å при $\varepsilon \sim 0.001$. Одновременно с увеличением размера частиц α -Fe₂O₃, судя по уменьшению искажения дифракционных линий, происходит также совершенствование ее кристаллической решетки. Вместе с тем, на данной стадии фазового превращения с увеличением температуры и времени отжига параметры элементарной ячейки гематита изменяются незначительно ($a = 5.035$ Å, $c = 13.747$ Å после дегидратации при $T = 600$ °C и $t = 50$ ч).

Аналогичная картина разложения лепидокрокита наблюдается для образцов группы II, когда исходной была двухфазная ассоциация γ -FeOOH + α -FeOOH. Основное очевидное отличие состоит в том, что в результате наложенной дегидратации гетитовой составляющей четкий рефлекс гематитовой фазы проявляется, например, на дифрактограммах уже начиная с отжига при $T = 250$ °C и $t = 55$ мин. Размеры кристаллитов этой фазы, оцененные по величинам ОКР (по паре рефлексов (012)–(024)), составляли около 80 Å при $\varepsilon \sim 0.006$ и параметрах кристаллической решетки с $a = 5.038$ Å, $c = 13.79$ Å. Что же касается продуктов термического разложения собственно лепидокрокитовой фракции данной группы образцов, то, согласно полученным оценкам, они характеризуются по всем рассматриваемым параметрам заниженными значениями по сравнению с образцами группы I. Так, для маггемитовой фазы размер ОКР не превышает 50 Å при $\varepsilon \sim 0.012$, для гематитовой составляющей D достигает ~ 500 Å, а $\varepsilon < 0.001$.

Обсуждение результатов

Анализ результатов кинетического эксперимента позволил установить общие закономерности в изменении намагниченности насыщения в ходе дегидратации исследованных природных лепидокрокитов в изотермических условиях. Это дает возможность связать особенности поведения $J_S(t)$ с последовательными стадиями развития реакции. В связи со своеобразием полученных зависимостей имеет смысл обсудить их более подробно.

Начальный участок A кинетической кривой $J_S(t)$ (см. рис. 4), очевидно, следует рассматривать как “инкубационный период”, когда структура лепидокрокита должна “подготовиться” к переходу в маггемит, “избавившись” от структурных ОН-групп и исходного распределения катионов железа. На подобную временную задержку, предшествующую началу основной реакции в случае низкотемпературной дегидратации γ -FeOOH, обращалось внимание и ранее в некоторых исследованиях. Например, в работе [Gehring, Hofmeister, 1994] на основе анализа инфракрасных (ИК) спектров поглощения было установлено, что перемещение гидроксильных групп в лепидокрокитовой структуре начинается при 142–152 °C. После получасового отжига образцов именно в этом температурном интервале авторам удалось зафиксировать монотонное уменьшение интенсивности полос поглощения (с максимумами при 739, 1015 и 1159 см⁻¹), обусловленных деформационными колебаниями О–Н-связей, что свидетельствовало о нарушении как Н-связи ОН...О, так и Fe–ОН. Вместе с тем, изменения в характере пиков ИК-спектров, отвечающих собственно решеточным колебаниям γ -FeOOH, были зарегистрированы лишь у образцов, подвергнутых отжигу при температуре выше 199 °C. Иначе говоря, это означало, что потеря кристаллизационной воды в ходе реакции дегидратации лепидокрокита начиналась до его структурного преобразования.

Согласно сделанным в работе выводам, подобная задержка перестройки кристаллической решетки γ -FeOOH, очевидно, соответствует времени, необходимому для миграции и объединения протонов из соседних OH-групп с образованием молекул воды (реакция $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$) и ее последующего диффузионного эндотермического удаления из решетки.

Можно также сослаться и на работу [Gehring, Kartheim, Reller, 1990], в которой начальная стадия температурного разложения лепидокрокитов изучалась методами электронного парамагнитного резонанса, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной дифракции. Первые признаки псевдоморфного маггемита были обнаружены авторами этого исследования еще до выхода молекул воды, образованных из структурных гидроксидов. Анализируя на атомарном уровне механизм начальной стадии дегидратации γ -FeOOH, авторы даже ввели понятие “активированного состояния в лепидокрокитовой структуре, инициирующего образование суперпарамагнитных маггемитовых кластеров”. Примечательно, что образование данных маггемитовых кластеров как раз приходилось на температурный и временной интервалы, в которых, согласно работе [Gehring, Hofmeister, 1994], было зафиксировано начало изменений деформационных колебаний OH-связей лепидокрокита в ходе его термического дегидроксилирования.

Таким образом, основываясь на литературных данных [Gehring, Kartheim, Reller, 1990; Gehring, Hofmeister, 1994], можно предположить, что зафиксированный нами при изотермическом отжиге образцов индукционный период (участок *A* кривой $J_S(t)$ на рис. 4), очевидно, связан с начальной стадией дегидроксилирования γ -FeOOH, а скорость реакции, по-видимому, контролируется скоростью разрыва H-связи OH...O и Fe-OH с последующей диффузией молекул воды и началом перераспределения катионов железа из “лепидокрокитовых” позиций к “маггемитовым”.

Последующее возрастание зависимости $J_S(t)$ на участках *B* и *C* (см. рис. 4), безусловно, связано с образованием маггемитовой фазы и отражает увеличение ее относительного содержания и размера выделений на этой промежуточной стадии изотермического разложения γ -FeOOH, что подтверждается данными проведенного рентгеноструктурного анализа. Судя по результатам последнего, возникновение маггемита – плавный процесс, а рефлекс данной фазы существенно уширены из-за несовершенства структуры и высокой дисперсности. Эти факты соответствуют современным представлениям о специфике рассматриваемого фазового перехода. Действительно, с точки зрения кристаллографии, твердофазная реакция γ -FeOOH \rightarrow γ -Fe₂O₃ протекает по топотаксическому механизму, включающему минимальное перемещение катионов железа относительно сохраняющегося анионного каркаса [Ervin, 1952; Bernal, Dasgupta, Mackay, 1957; Takada, Kiyama, Shimizu, 1964; Cudennec, Lecerf, 2005]. В результате образуется псевдоморфоза исходного вещества, внутри которой вследствие удаления гидроксил-ионов регулярным способом распределены поры [Naono, Nakai, 1989]. Причем из-за несоответствия параметров решеток лепидокрокитовой и маггемитовой фаз на границе раздела генерируются значительные внутренние напряжения, что и приводит к характерной (порядка 50–70 Å) фрагментации исходных частиц [Giovanoli, Brüttsch, 1975], хорошо согласующейся с нашими оценками размеров ОКР шпинельной фазы. В этом случае выявленная нами в ходе анализа разупорядоченность в положениях ионов железа в решетке маггемита может быть обусловлена как упругими напряжениями, индуцируемыми в процессе реакции и приводящими к образованию и размножению дефектов решетки, так и вхождением в структуру остаточных гидроксильных групп, подтверждаемым результатами термогравиметрии образцов.

Как известно, химическая связь Fe–ОН является менее ковалентной, чем связь Fe–О, так как электроотрицательность гидроксил-иона выше, чем иона O^{2-} [Sherman, 1985]. Как показано в работе [Sherman, 1985], это соответствует меньшей спиновой поляризации ОН-лигандов по сравнению с O^{2-} -лигандами. Данное обстоятельство объясняет ослабление косвенного обменного взаимодействия между атомами железа при замещении кислорода на группы ОН в структуре шпинели, а, следовательно, и понижение температуры Кюри вещества в этом случае. Последнее, безусловно, объясняет и низкие значения T_C маггемитовой фазы, которая формируется в результате дегидратации γ -FeOOH. В таком случае зафиксированное нами в анализируемом кинетическом эксперименте возрастание T_C по мере повышения температуры и/или продолжительности реакции может быть связано с уменьшением количества ОН-групп в шпинельной кристаллической решетке в ходе актов термического обезвоживания.

С учетом сказанного довольно быстрое образование маггемитовой фазы, характеризующейся повышенным значением T_C и предположительно относительно низким содержанием гидроксил-ионов в структуре, объясняется возможностью легкого удаления молекул воды с реакционной границы, что, очевидно, обусловлено развитием ориентированной открытой субмикropористости и фрагментацией исходных частиц на начальном этапе рассматриваемого фазового перехода. С другой стороны, как показал анализ полученных результатов, формирование промежуточных маггемитов с пониженными значениями T_C происходит за счет термического разложения оставшейся части исходной лепидокрокитовой фазы и по времени сопряжено с уменьшением скорости реакции, которое отмечается изменением наклона восходящей ветви зависимости $J_S(t)$ (участок С на рис. 4). Предположительно этот факт можно связать с последующим торможением в удалении структурных гидроксильных групп, которое сопровождается снижением общей открытой пористости вследствие коалесценции и залечивания пор, а также возможного параллельного процесса рекристаллизации и спекания частиц в ходе разложения γ -FeOOH при повышенных температурах реакции, что, в конечном счете, приводит к уменьшению полной поверхностной энергии системы. На определяющую роль этих физических факторов в контроле термического разложения лепидокрокита указывают и другие исследования данной реакции [Gómez-Villacieros et al., 1984; Cornejo, Hermosin, 1988; Balek, Šubrt, 1995; Chopra et al., 1999; Dinesen, Pedersen, Koch, 2001].

Приведенные рассуждения делают понятной и выявленную в ходе эксперимента важную особенность термического разложения лепидокрокита до маггемита – факт существования во время данного структурного перехода маггемитовых фаз с существенно различными температурами Кюри.

Таким образом, результаты кинетического магнитного эксперимента указывают на то, что реакция дегидроксилирования лепидокрокита на стадии перехода γ -FeOOH \rightarrow γ -Fe₂O₃ развивается во времени крайне неоднородно по объему частиц: она характеризуется быстрым и, возможно, полным превращением в приповерхностных частях зерна, в результате чего, вероятно, образуется сплошная граница раздела. После этого происходит замедленный фазовый переход вглубь объема частиц исходного реагента.

Участки D и E кривой $J_S(t)$, соответствующие снижению величины намагниченности насыщения в ходе реакции, однозначно отражают превращение маггемита в гематит, что подтверждается результатами всех использованных методов анализа. При обсуждении характера изменения $J_S(t)$ на завершающей стадии разложения лепидокрокита необходимо учитывать три важных положения. Во-первых, как хорошо известно, в шпинельной структуре потенциальными центрами зародышеобразования гематитовой фазы являются микрообласти локальной неравновесности как концентрационного, так

и напряженного характера. Во-вторых, общепринятым также считается утверждение, что рост $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ происходит когерентно, поскольку плотноупакованные кислородные плоскости (0001) этой фазы являются диагональными анионными плоскостями (111) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В-третьих, фазовый переход $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ требует структурных изменений как в катионной, так и в анионной подрешетках. С этих позиций, механизм преобразования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наиболее хорошо объясняется дислокационной моделью [Kachi, Momiyama, Shimizu, 1963]. Согласно этой модели, наличие частичной дислокации в кислородных плоскостях (111) маггемитовой фазы предопределяет смену типа укладки анионных слоев с кубической на гексагональную в результате кристаллографического сдвига в данной плоскости. Одновременно создаются условия для изменения порядка заполнения катионной подрешетки. В результате благодаря кооперативным процессам распределение ионов железа сменяется однотипным – по октаэдрическим пустотам кислородной подрешетки [Kachi, Momiyama, Shimizu, 1963], что также свойственно гематиту. В соответствии с рассматриваемой моделью число зародышей новой фазы, очевидно, определяется количеством дислокаций в кислородных плоскостях (111) шпинели, а скорость их роста – закономерностями диффузионных процессов.

В реакции разложения лепидокрокита основным фактором, влияющим на плотность дислокаций, вероятно, является напряженное состояние, индуцируемое при образовании маггемитовой фазы с низким содержанием в структуре остаточных гидроксильных групп. Именно с релаксацией этого существенно напряженного состояния, очевидно, следует связывать появление дислокаций несоответствия в маггемитовой матрице. Это, в частности, объясняет зафиксированное на рентгенограммах образование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уже на этапе быстрого формирования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (с высокими значениями T_C), т.е. в условиях высокой пористости, когда напряженное состояние сильно неоднородно по объему. Естественно, уменьшение во времени этих потенциальных центров зарождения гематита в данной фазе должно свести на нет и его прирост, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Судя по результатам последнего, второй этап образования гематита также связан со структурным переходом γ -модификации, но уже образованной во внутренней (“запечатанной”) части зерна и опять-таки характеризующейся высокими значениями T_C , а значит относительно низким содержанием гидроксил-ионов в кислородной подрешетке. В связи с этим можно предположить, что замещение кислорода на группы ОН в структуре маггемитовой фазы делает ее более устойчивой к структурному переходу $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Предположение этой качественной взаимосвязи позволяет соотнести более быстрое и выраженное во времени уменьшение J_S (участок D , см. рис. 4) с преобразованием $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с наименьшим анионным замещением, а последующее постепенное снижение $J_S(t)$ (участок E) связать с перестройкой структуры маггемитовой фазы с более высоким содержанием остаточных гидроксил-ионов.

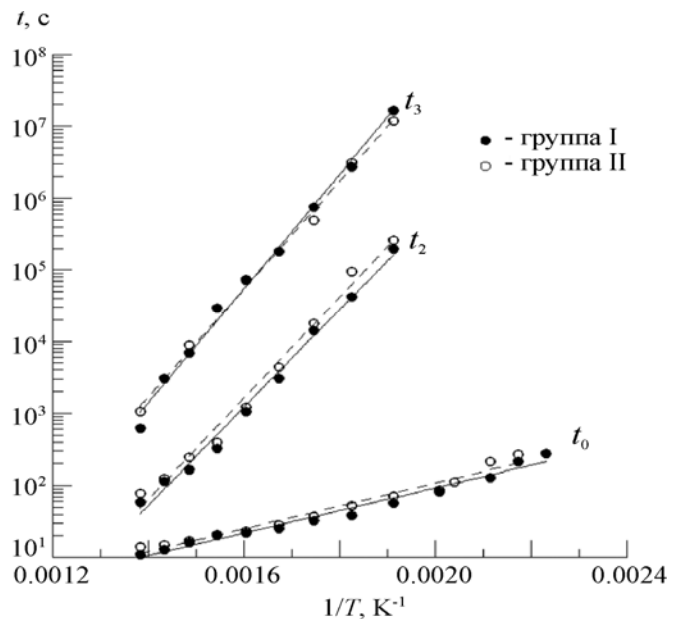
Перейдем теперь непосредственно к оценке кинетических параметров реакции дегидратации исследованных лепидокрокитов. Сразу отметим, что в связи со сложностью термической структурной перестройки $\gamma\text{-FeOOH}$ и варьированием сопутствующих физических факторов вопрос выбора соответствующей геометрической модели диффузионной задачи (равно как и удовлетворительного математического описания кинетики процесса дегидратации лепидокрокита) до сих пор остается не решенным. В частности, на невозможность удовлетворительного описания кинетики данной реакции с использованием простого кинетического выражения указывали авторы работы [Giovanoli, Brüttsch, 1975], исходя из результатов термогравиметрического изучения дегидроксилирования $\gamma\text{-FeOOH}$ до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в вакууме.

Нами по наклону кривых $J_S(T, t)$ на участках преимущественно экспоненциального изменения во времени намагниченности насыщения образцов были определены мак-

симальные скорости (k) их термического фазового разложения. Спрямление полученных зависимостей в осях координат $\ln k - 1/T$ позволило рассчитать энергию активации (E) реакции дегидратации искомым лепидокрокитовых фракций на разных этапах процесса. В результате для индукционного периода в температурном интервале 175–450 °С энергия активации E составила для образцов группы I около 7.1 ккал/моль, для образцов группы II – ~7.2 ккал/моль. Процесс перехода $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, соотношенный в проведенном нами кинетическом эксперименте с периодом экспоненциального роста $J_S(t)$ (участки B и C), в диапазоне температур 175–275 °С характеризуется фактически одним значением кажущейся энергии активации (~33.6 ккал/моль для образцов группы I, ~34.9 ккал/моль для группы II), но двумя константами скорости, отличающимися примерно на два порядка и отражающими, очевидно, уменьшение числа транспортных путей обезвоживания $\gamma\text{-FeOOH}$ из внутренней части зерна из-за снижения приповерхностной открытой пористости на данной стадии реакции. Отметим, что вычисленные таким образом значения E хорошо согласуются с опубликованными в [Giovanoli, Brüttsch, 1975] значениями 26–39 ккал/моль, определенными по термогравиметрическим данным разложения $\gamma\text{-FeOOH}$ до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также в изотермических условиях. Для участка D, на котором отмечается выраженное снижение $J_S(t)$ (см. рис. 4), отвечающее стадии реакции дегидратации $\gamma\text{-FeOOH}$, приводящей, согласно нашему представлению, к образованию $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (с наименьшим содержанием в структуре ОН-групп) во внутренней части частиц, при $T = 250\text{--}450$ °С получены значения E , равные ~34.2 ккал/моль для образцов группы I и ~32.3 ккал/моль для образцов группы II. Малые в пределах каждой группы образцов расхождение значений энергии активации образования маггемитовой и гематитовой фаз, с одной стороны, указывают на то, что лимитирующей стадией этих процессов является диффузия катионов Fe^{3+} , а, с другой стороны, объясняют установленное в ходе проведенного исследования одновременное существование фаз уже на этапе “приповерхностного” разложения лепидокрокитовых зерен. Заметим, что на сосуществование в ходе разложения $\gamma\text{-FeOOH}$ как исходного реагента, так и промежуточного ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и конечного ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) продуктов дегидратации было обращено внимание и в работах [Багин, 1967; McClelland, Goss, 1993] при обсуждении свойств химической намагниченности, сопутствующей этим фазовым превращениям. Кстати говоря, в последней из названных статей указывается также и на принципиальную возможность эффекта самообращения данной намагниченности при благоприятном соотношении объемов взаимодействующих маггемитовой и гематитовой фаз.

Наблюдаемые незначительные различия значений энергии активации фазовых превращений, рассчитанных для образцов групп I и II, по-видимому, можно приписать влиянию марганца. Действительно, независимо от температуры дегидратации образцы с большим содержанием Mn (II группа) обнаруживают большую продолжительность индукционного периода и меньшую скорость последующего термического перехода $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Указанный эффект, скорее всего, можно объяснить более сильным взаимодействием Mn со структурными гидроксильными группами, возможно, из-за большей энергии связи Mn–O относительно Fe–O [Luo, 2007], что, в конечном счете, и приводит к снижению числа актов дегидроксилирования и соответственно к ограничению перемещения катионов Fe, контролирующего скорость образования маггемитовых кластеров. Кроме этого отметим еще одно важное обстоятельство: у образцов с большим содержанием Mn в исходном состоянии в ходе дегидратации в сопоставимых температурных интервалах отмечается большая скорость разложения (меньшее значение E) на этапе перехода $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Данный факт может быть связан с более высоким уровнем внутренних напряжений, являющихся источником избыточной

Рис. 7. Зависимость параметров t_0 , t_2 и t_3 от $1/T$. Вертикальная ось – логарифмическая шкала времени



свободной энергии и, следовательно, обуславливающих повышенное активное состояние образующейся маггемитовой фазы образцов группы II.

Температурные зависимости упомянутых выше параметров t_0 и t_2 , характеризующих на временной шкале (в условиях настоящего эксперимента) окончание индукционного периода и достижение максимального накопления маггемитовой фазы в ходе дегидратации образцов обеих групп, представлены на рис. 7. Приведенные на этом же рисунке значения t_3 получены путем экстраполяции участка D кинетических кривых $J_S(t)$ и представляют собой оценочные времена перехода в гематит маггемитовой фазы с наименьшим содержанием в структуре гидроксильных форм.

Линейность приведенных зависимостей дает возможность их экстраполяции на низкие температуры, т.е. позволяет выйти на моменты времени, недоступные при лабораторных исследованиях. В частности, согласно расчетным оценкам, полная гематизация исследованных объектов за период времени, составляющий $\sim 10^6$ лет, возможна только при температуре выше 90°C (лепидокрокитовые фракции образцов группы I) и 85°C (лепидокрокитовые фракции образцов группы II).

Выводы

Изучение реакции дегидратации природных лепидокрокитов позволяет сделать ряд выводов.

1. В ходе термического разложения лепидокрокита возможно одновременное существование исходного реагента и продуктов его дегидратации (маггемита и гематита).

2. Внедрение марганца в кристаллическую решетку лепидокрокита стабилизирует его в отношении реакции дегидроксилирования и сокращает область термической устойчивости образующейся в ходе разложения маггемитовой фазы.

3. При дегидратации лепидокрокита возможно сосуществование двух разновидностей маггемита с разными температурами Кюри.

4. Полная самопроизвольная гематизация исследованных лепидокрокитов в природных условиях может быть реализована за $\sim 10^6$ лет лишь в случае регионального прогрева вмещающих пород до температуры выше 90°C для аналогов образцов группы I и 85°C для аналогов образцов группы II.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-05-00471).

Литература

- Багин В.И. Химическая остаточная намагниченность при температурных превращениях лепидокрокита и гидрогетита // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1967. № 2. С.104–108.
- Власов А.Я., Горнушкина Н.А., Юдин А.Л. Влияние примесных металлических катионов на температурное превращение лепидокрокита // Материалы IX конференции по вопросам постоянного геомагнитного поля, магнетизма горных пород и палеомагнетизма. Ч. II. Баку, 1973. С.74–75.
- Водяницкий Ю.Н. Образование оксидов железа в почве. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1992. 276 с.
- Ганеев А.К., Грибов С.К., Косарев С.И. К вопросу о синтезе и особенностях термического разложения лепидокрокитов // Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле: Материалы конференции. М., 2006. С.10–12.
- Жесткова Л.И., Попова А.В., Чихачев В.А. Влияние примесей на магнитные свойства гидроокиси железа // Материалы IX конференции по вопросам постоянного геомагнитного поля, магнетизма горных пород и палеомагнетизма. Ч. II. Баку, 1973. С.113–114.
- Жухлистов А.П. Кристаллическая структура лепидокрокита FeO(OH) по данным электронной дифрактометрии // Кристаллография. 2001. Т. 46, № 5. С.805–808.
- Лосева Г.В. Кристаллическая структура и магнитные свойства при химических превращениях железосодержащих минералов // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1972. № 10. С.67–76.
- Лосева Г.В., Горнушкина Н.А., Лебедева В.С., Петухов Е.П. Температурное превращение лепидокрокит–гематит // Изв. АН СССР. Сер. Физика Земли. 1972. № 9. С.108–110.
- Чухров Ф.В., Ермилова Л.П., Горшков А.И. Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975. 206 с.
- Alvares M., Rueda E., Sileo E. Structural characterization and chemical reactivity of synthetic Mn-goethites and hematites // Chem. Geol. 2006. V. 231. Iss. 4. P.288–299.
- Balek V., Šubrt J. Thermal behaviour of iron (III) oxide hydroxides // Pure Appl. Chem. 1995. V. 67, N 11. P.1839–1842.
- Bernal J.D., Dasgupta D.R., Mackay A.L. Oriented transformations in iron oxides and hydroxides // Nature. 1957. V. 180, N 4587. P.645–647.
- Chopra G.S., Real C., Alcalá M.D., Pérez-Maqueda L.A., Subrt J., Criado J.M. Factors influencing the texture and stability of maghemite obtained from the thermal decomposition of lepidocrocite // Chem. Mater. 1999. V. 11, N 4. P.1128–1137.
- Christensen H., Christensen A.N. Hydrogen bonds of γ -FeOOH // Acta Chem. Scand. 1978. V. 32a. P.87–88.
- Christensen A.N., Lehmann M.S., Corvert P. Deuteration of crystalline hydroxides. Hydrogen bonds of γ -AlOO(H,D) and γ -FeOO(H,D) // Acta Chem. Scand. 1982. V. 36a. P.303–308.
- Chung F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrices-flushing method for quantitative multicomponent analysis // J. Appl. Cryst. 1974. V. 7. Part 6. P.519–525.
- Cornejo J., Hermosin M.C. Evolution of porosity and changes in heat treated lepidocrocite // Eur. J. Soil Sci. 1988. V. 39. Iss. 2. P.265–274.
- Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. 2nd ed. Wiley-VCH, 2003. 664 p.
- Cudennec Y., Lecerf A. Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite // Solide State Sci. 2005. V. 7, Iss. 5. P.520–529.
- Dinesen A.R., Pedersen C.T., Koch C.B. The thermal conversion of lepidocrocite (γ -FeOOH) revisited // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 64, N 3. P.1303–1310.
- Dunlop D.J., Özdemir Ö. Rock magnetism: Fundamentals and Frontiers. Cambridge studies in magnetism. New York: Cambridge Univ. Press., 1997. 573 p.

- Ebinger M.H., Schulze D.G.* Mn-substituted goethite and Fe-substituted groutite synthesized at acid pH // *Clays Clay Miner.* 1989. V. 37, N 2. P.151–156.
- Ebinger M.H., Schulze D.G.* The influence of pH on the synthesis of mixed Fe-Mn oxide minerals // *Clay Miner.* 1990. V. 25, N 4. P.507–518.
- Ervin G.* Structural interpretation of the diaspore–corundum and boehmite– γ -Al₂O₃ transitions // *Acta Crystallogr.* 1952. V. 5. Part 1. P.103–108.
- Gehring A.U., Hofmeister A.M.* The transformation of lepidocrocite during heating: a magnetic and spectroscopic study // *Clays Clay Miner.* 1994. V. 42, N 4. P.409–415.
- Gehring A.U., Karthein R., Reller A.* Activated state in the lepidocrocite structure during thermal treatment // *Naturwissenschaften.* 1990. V. 77, N 4. P.177–179.
- Gendler T.S., Shcherbakov V.P., Dekkers M.J., Gapeev A.K., Gribov S.K., McClelland E.* The lepidocrocite-maghemite-haematite reaction chain – I. Acquisition of chemical remanent magnetization by maghemite, its magnetic properties and thermal stability // *Geophys. J. Int.* 2005. V. 160. P.815–832.
- Giovanoli R., Brüttsch R.* Kinetics and mechanism of the dehydration of γ -FeOOH // *Thermochim. Acta.* 1975. V. 13, N 1. P.15–36.
- Gómez-Villacieros R., Hermán L., Morales J., Tirado J.L.* Textural evolution of synthetic γ -FeOOH during thermal treatment by differential scanning calorimetry // *J. Colloid Interface Sci.* 1984. V. 101, Iss. 2. P.392–400.
- Gomez J.A.M., de Resende V.G., Antonissen J., de Grave E.* Influence of Mn-for-Fe substitution on structural properties of synthetic goethite // *Hyp. Interact.* 2009. V. 189, N 1-3. P. 143-149.
- Hanesch M., Stanjek H., Petersen N.* Thermomagnetic measurements of soil iron minerals: the role of organic carbon // *Geophys. J. Int.* 2006. V. 165. P.53–61.
- Hedley I.G.* Chemical remanent magnetization of the FeOOH, Fe₂O₃ system // *Phys. Earth Planet. Inter.* 1968. V. 1, Iss. 1. P.103–121.
- Kachi S., Momiyama K., Shimizu S.* An electron diffraction study and a theory of the transformation from γ -Fe₂O₃ to α -Fe₂O₃ // *J. Phys. Soc. Japan.* 1963. V. 18, Iss. 1. P.106–116.
- Karim Z.* Influence of transition metals on the formation of iron oxides during the oxidation of Fe(II)Cl₂ solution // *Clays Clay Miner.* 1984. V. 32, N 4. P.334–336.
- Keller P.* Thermogravimetrische untersuchungen von goethit und lepidokrokite von deren syntheseprodukten α -FeOOH und γ -FeOOH // *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* 1976. N 3. P.115–127.
- Klug H.P., Alexander L.E.* X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed. New-York: J. Wiley, 1974. 966 p.
- Koga N., Okada S., Nakamura T., Tanaka H.* A kinetic study of the thermal decomposition of iron (III) hydroxide-oxides. II. Preparation and thermal decomposition of γ -FeO(OH) // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 267. P.195–208.
- Laberty C, Navrotsky A.* Energetics of stable and metastable low-temperature iron oxides and oxyhydroxides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62, N 17. P.2905–2913.
- Luo Y.-R.* Comprehensive handbook of chemical bond energies. CRC Press, 2007. 1655 p.
- Majzlan J., Lang B.F., Stevens R., Navrotsky A., Woodfield B.F., Boerio-Goates J.* Thermodynamics of Fe oxides: part I. Entropy at standard temperature and pressure and heat capacity of goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH) and maghemite (γ -Fe₂O₃) // *Amer. Miner.* 2003. V. 88, N 5/6. P.846–854.
- Majzlan J., Mazeina L., Navrotsky A.* Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of lepidocrocite (γ -FeOOH) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. Iss. 3. P.615–623.
- McClelland E., Goss C.* Self reversal of chemical remanent magnetization of maghemite to // *Geophys. J. Int.* 1993. V. 112. Iss. 3. P.517–532.
- Morris R.V., Golden D.C., Shelfer T.D., Lauer J.H.V.* Lepidocrocite to maghemite to hematite: a pathway to magnetic and hematitic Martian soil // *Meteorit. Planetary Sci.* 1998. V. 33, N 4. P.743–751.
- Naono H., Nakai K.* Thermal decomposition of γ -FeOOH fine particles // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. V. 128. N. 1. P. 146–156.
- Oles A., Szytula A., Wanic A.* Neutron diffraction study of γ -FeOOH // *Phys. Status Solidi (b).* 1970. V. 41. Iss. 1. P.173–177.

- Özdemir Ö., Dunlop D. Chemical remanent magnetization during γ -FeOOH phase transformations // J. Geophys. Res. 1993. V. 98, N B3. P.4191–4198.
- Scheinost A., Stanjek H., Schulze G., Gasser U., Sparks D.L. Structural environment and oxidation state of Mn in goethite-groutite solid-solutions // Amer. Miner. 2001. V. 86. N 1-2. P. 139-146.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of inter-atomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. N A32. P.751–767.
- Sherman D. SCF- $X\alpha$ -SW MO study of Fe–O and Fe–OH chemical bonds; applications to the Mössbauer spectra and magnetochemistry of hydroxyl-bearing Fe^{3+} oxides and silicates // Phys. Chem. Minerals. 1985. V. 12, N 5. P.311–314.
- Stiers W., Schwertmann U. Evidence for manganese substitution in synthetic goethite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. Iss. 9. P.1909–1911.
- Takada T., Kiyama M., Shimizu S. Morphological and crystallographic studies on the oriented transformation in γ -FeOOH and its decomposed oxides // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 1964. V. 42, N 6. P.505–510.
- Wolska E. The structure of hydrohematite // Z. Kristallgr. 1981. V. 154. P.69–75.
- Wolska E., Szajda W. Structural and spectroscopic characteristics of synthetic hydrohaematite // J. Mater. Sci. 1985. V. 20, N 12. P.4407–4412.

Сведения об авторах

ГАПЕЕВ Анатолий Кононович (07.01.1945–04.03.2010) – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, Геофизическая обсерватория “Борок” – филиал Института физики Земли РАН, 152742, Ярославская обл., Некоузский р-н, пос. Борок.

ГРИБОВ Сергей Константинович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Геофизическая обсерватория “Борок” – филиал Института физики Земли РАН, 152742, Ярославская обл., Некоузский р-н, пос. Борок. Тел.: 8-(48547)-246-31. Факс: 8-(48547)-240-24. E-mail: gribov@borok.yar.ru

ДОЛОТОВ Андрей Вадимович – научный сотрудник, Геофизическая обсерватория “Борок” – филиал Института физики Земли РАН, 152742, Ярославская обл., Некоузский р-н, пос. Борок. Тел.: 8-(48547)-246-31. Факс: 8-(48547)-240-24. E-mail: adolotov@borok.yar.ru

KINETICS OF THERMAL PHASE TRANSFORMATIONS OF NATURAL LEPIDOCROCITES

A.K. Gapeev, S.K. Gribov, A.V. Dolotov

*Borok Geophysical Observatory of Schmidt Institute of Physics of the Earth of the Russian Academy of Science,
Borok (Yaroslavl region)*

Abstract. The kinetics of thermal transformations of the lepidocrocite via maghemite to hematite based upon the results of saturation magnetization measurements for two natural Mn-substituted (~1–2%) lepidocrocite samples is studied. Thermomagnetic measurements are monitored a considerable time (up to 312 hr) at series of 13 temperatures ranging from 150 to 450 °C. The activation energies of the lepidocrocite to maghemite transition as well as the transition of the maghemite to hematite are estimated of about 32–35 kcal/mole. Low temperature extrapolation showed that the transition time of maghemite to hematite is about 1 million years at 85–90 °C.

Keywords: dehydration, dehydroxylation, lepidocrocite, maghemite, hematite, magnetization, kinetics.



К глубокому сожалению, статья, открывающая этот номер журнала, увидела свет после ухода из жизни одного из ее авторов – **Анатолия Кононовича ГАПЕЕВА (07.01.1945 – 04.03.2010)**, ведущего ученого в области палеомагнетизма и магнетизма горных пород.

Научные интересы Анатолия Кононовича были связаны с экспериментальными исследованиями физических, физико-химических и магнитных свойств горных пород, изучением различных аспектов протекания фазовых превращений в твердых телах. Глубокое понимание кристаллохимии природных ферромагнетиков позволило ему провести всестороннее изучение их термодинамической устойчивости в условиях земной поверхности. Полученные под его руководством результаты являются основополагающими в практике палеомагнетизма, дают возможность количественной оценки сохранности информации о древнем магнитном поле Земли.

Путь А.К. Гапеева в науку начался в МГУ – в 1967 г. он закончил с отличием химический факультет, там же в 1971 г. защитил кандидатскую диссертацию. До 1977 г. Анатолий Кононович работал в Институте физики твердого тела АН СССР (г. Черноголовка), откуда был приглашен в создаваемую в Геофизической обсерватории «Борок» лабораторию физико-химических методов анализа вещества горных пород.

Вся дальнейшая деятельность А.К. Гапеева связана с ГО «Борок». Сначала он возглавлял упомянутую выше лабораторию, а в 1994 г. был избран директором обсерватории, которой руководил до 2007 г. Благодаря организаторскому таланту Анатолия Кононовича обсерватория выстояла в самые трудные для российской науки времена, сохранив научные кадры и основные направления исследований. Созданная в Борке современная физико-химическая лаборатория оснащена аналитической техникой, позволяющей выполнять тончайшие научные исследования; микронд, дифрактометр, дериватограф и множество других приборов, в том числе разработанных при личном участии А.К. Гапеева, сегодня служат не только сотрудникам лаборатории, но и ученым, приезжающим из других институтов РАН.

В последние годы Анатолий Кононович руководил проектами, связанными с исследованием состояния ферромагнитных минералов в горных породах, моделированием процессов кристаллизации ферромагнетиков в условиях земной коры и верхней мантии, обоснованием надежности палеомагнитных данных и роли гетерофазных и однофазных изменений ферромагнетиков в магнетизме горных пород.

А.К. Гапеев – автор более 200 научных работ, включая авторские свидетельства на изобретения. Его научная и организаторская деятельность отмечена Медалью им. академика М.А. Садовского, Почётной грамотой Российской академии наук и Грамотой профсоюза работников РАН.

Память об Анатолии Кононовиче Гапееве – талантливом ученом, замечательном человеке, верном товарище – будет долго жить в нашей памяти.