

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ КАК ОТРАЖЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИРОДНЫХ ЛЕПИДОКРОКИТОВ

А. К. Ганеев, С. К. Грибов, А. В. Долотов

*Геофизическая Обсерватория «Борок», филиал Института физики Земли РАН,
п. Борок, Ярославская обл., adolotov@bk.ru*

Лепидокрокит (γ -FeOОН) относительно широко распространен в осадочных, особенно красноцветных горных образованиях и почвах. В зоне гипергенных процессов данный минерал термодинамически неустойчив, хотя и может существовать многие миллионы лет [Гипергенные..., 1975]. В окислительных условиях фазовый переход лепидокрокита является двухстадийным: γ -FeOОН \rightarrow γ -Fe₂O₃(маггемит) \rightarrow α -Fe₂O₃(гематит). Причем с точки зрения магнетизма данное разложение относится к переходу парамагнетик–сильный ферримагнетик–нескомпенсированный (слабый) антиферромагнетик с, казалось бы, вполне понятным поведением магнитных свойств. Однако, предпринятое нами на природных лепидокрокитах разного генезиса детальное изучение динамики изменения намагниченности насыщения (J_s) в ходе их дегидратации на воздухе в изотермических условиях ($t = 300$ часов, $T = 150\text{--}450$ °С) обнаружило аномальную смену наклона восходящей ветви зависимости $J_s(t)$ в области промежуточных температур реакции (рисунок). Более того, установлен факт сосуществования ферримагнитных фаз с существенно различающимися температурами Кюри (T_C) [Ганеев, Грибов, 2008]. Для корректной интерпретации данных эффектов дополнительно были применены методы термогравиметрии искомым лепидокрокитов, а также порошковой рентгеновской дифрактометрии как исходного соединения, так и продуктов его дегидратации на разных этапах процесса.

Принципиальное значение имеют следующие выявленные обстоятельства:

- одновременное существование сохранившейся части исходной фазы и новообразований (маггемита и гематита);
- сосуществование маггемитовых фаз, характеризующихся разной устойчивостью к термическим воздействиям;
- существенное (примерно на два порядка) уменьшение скорости процесса на стадии перехода γ -FeOОН \rightarrow γ -Fe₂O₃ при близких значениях энергии активации диффузии катионов;
- близкие значения энергий активации образования маггемитовой и гематитовой фаз.

Отмеченные факты в совокупности с результатами известных из литературы экспериментальных исследований процесса дегидратации γ -FeOОН позволяют высказать некоторые соображения об особенностях магнитных свойств и сопряженных с ними фазовых превращений в лепидокроките.

Как известно, химическая связь Fe-ОН является менее ковалентной, чем связь Fe-O, так как электроотрицательность гидроксил-иона выше, чем иона O²⁻. Это соответствует меньшей спиновой поляризации ОН лигандов по сравнению с O²⁻ лигандами [Sherman, 1985]. 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 пониженные значения T_C маггемитовой фазы, формирующейся в результате дегидратации γ -FeOОН. Тогда зафиксированное нами в кинетическом эксперименте [Ганеев, Грибов, 2008] 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, подтверждаемого результатами термогравиметрии исследованных образцов.

С учетом этих рассуждений зарегистрированное в анализируемом эксперименте 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 ($2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O}\uparrow$), очевидно, обусловленного развитием ориентированной открытой субмикropористости и самопроизвольной фрагментацией исходных частиц на начальном этапе данного фазового перехода [Giovanolh, Brutsch, 1975; Naono, Nakai, 1985]. С другой стороны, согласно результатам рентгенофазового анализа, формирование «промежуточных маггемитов» с существенно пониженными значениями T_C происходит за счет термического разложения оставшейся части исходной лепидокрокитовой фазы и по времени сопряжено с уменьшением скорости реакции, регистрируемым по изменению наклона восходящей ветви зависимости $J_S(t)$ (рисунок). Этот факт можно предположительно приписать последующему торможению в удалении структурных гидроксильных групп, связанным со снижением общей открытой пористости вследствие коалесценции и залечивания пор, а также возможного параллельного процесса рекристаллизации и спекания частиц в ходе разложения $\gamma\text{-FeOOH}$ 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 [Gomez-Villacieros et al., 1984; Cornejo, Hermosin, 1988; Balek, Subrt, 1995; Chopra et al., 1999; Dinesen et al., 2001].

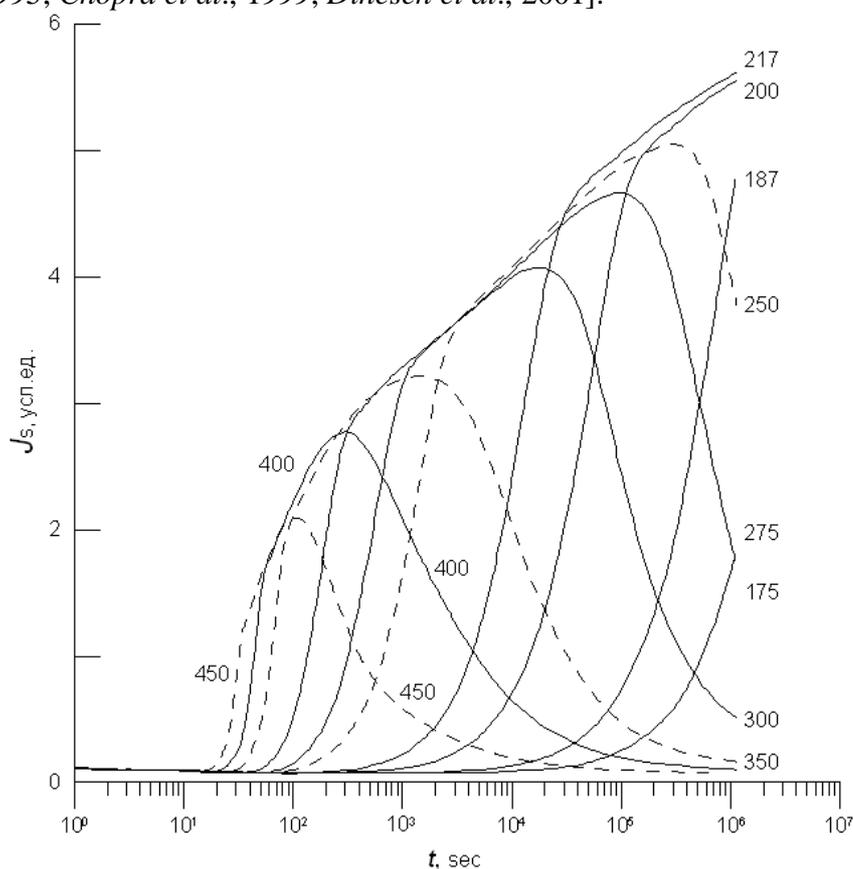


Рис. Типичный пример изменения намагниченности насыщения J_S в зависимости от времени (логарифмическая шкала) и температуры дегидратации природной лепидокрокитовой фракции. Цифры у кривых показывают температуру реакции.

Итак, результаты проведенного кинетического магнитного эксперимента указывают на то, что реакция дегидроксилирования лепидокрокита на стадии перехода

$\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ развивается во времени крайне неоднородно по объему частиц. А именно характеризуется быстрым и, возможно, полным превращением в приповерхностных частях зерна, в результате чего, вероятно, образуется сплошная граница раздела с последующим замедленным фазовым переходом вглубь объема частицы исходного реагента.

Близкие значения рассчитанных (по наклону изотермических кривых $J_S(t)$) энергий активации образования маггемитовой и гематитовой фаз, с одной стороны, указывают на то, что лимитирующей стадией этих процессов является диффузия катионов Fe^{3+} , с другой стороны, объясняют установленное в ходе рентгенографического исследования одновременное существование данных фаз уже на этапе «приповерхностного» разложения лепидокрокитовых зерен, т.е. в условиях высокой пористости, когда напряженное состояние сильно неоднородно по объему. Судя по результатам рентгенофазового анализа, второй этап образования гематита также связан со структурным переходом γ -модификации Fe_2O_3 , но уже образованной во внутренней, «запечатанной» части зерна и опять-таки характеризующейся высокими значениями T_C , а значит относительно низким содержанием остаточных гидроксил-ионов в кислородной шпинельной подрешетке. В обоих случаях механизм преобразования $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наиболее хорошо объясняется дислокационной моделью [Kachi et al., 1963].

Таким образом, измерение намагниченности насыщения и температуры Кюри в ходе изотермического разложения $\gamma\text{-FeOOH}$ дает надежный, хотя и косвенный, способ изучения особенностей фазовых превращений в лепидокроките. Во всяком случае, данные параметры оказались весьма чувствительными к изменению скорости реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 09-05-00471.

Литература

Ganeev A. K., Грибов С. К. Особенности кинетики температурных фазовых и магнитных превращений природного лепидокрокита / Сб. «Проблемы магматической и метаморфической петрологии». Материалы докладов. М., 2008. С. 11–13.

Гипергенные окислы железа в геологических процессах. М.: Наука, 1975. 206 с.

Balek V., Subrt J. Thermal behaviour of iron (III) oxide hydroxides // Pure Appl. Chem. 1995. V. 67. N 11. P. 1839–1842.

Chopra G. S., Real C., Alcalá M. D., Perez-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.

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.

Dinesen A. R., Pedersen C. T., Koch C. B. The thermal conversion of lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) revisited // J. Therm. Anal. Cal. 2001. V. 64. N 3. P. 1303–1310.

Giovanoli R., Brutsch R. Kinetics and mechanism of the dehydration of $\gamma\text{-FeOOH}$ // Thermochim. Acta. 1975. V. 13. N 1. P. 15–36.

Gomez-Villacieros R., Herman L., Morales J., Tirado J. L. Textural evolution of synthetic $\gamma\text{-FeOOH}$ during thermal treatment by differential scanning calorimetry // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 101. Iss. 2. P. 392–400.

Kachi S., Momiyama K., Shimizu S. An electron diffraction study and a theory of the transformation from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // J. Phys. Soc. Japan. 1963. V. 18. Iss. 1. P. 106–116.

Naono H., Nakai K. Thermal decomposition of $\gamma\text{-FeOOH}$ fine particles // J. Colloid Interface Sci. 1989. V. 128. N. 1. P. 146–156.

Sherman D. SCF-X α -SW MO study of Fe-O and Fe-OH chemical bonds; applications to the Mossbauer spectra and magnetochemistry of hydroxyl-bearing Fe^{3+} oxides and silicates // Phys. Chem. Minerals. 1985. V. 12. N. 5. P. 311–314.