

УДК 549.642.13+548.313.3

МИНЕРАЛОГИЯ

К. К. ХРИСТОФОРОВ, Л. П. НИКИТИНА, Л. М. КРИЖАНСКИЙ,  
С. П. ЕКИМОВ

# КИНЕТИКА ПРОЦЕССА РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ $Fe^{2+}$ В СТРУКТУРАХ РОМБИЧЕСКИХ ПИРОКСЕНОВ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 7 II 1973)

Возможность создания геотермометров на основе внутрикристаллического распределения изоморфных элементов — распределения элементов между двумя или более неэквивалентными позициями — выдвигает задачу детального изучения кинетики фазового перехода порядок — беспорядок в структурах железо-магнезиальных силикатов, обладающих несколькими неэквивалентными октаэдрическими позициями, заселяемыми  $Fe^{2+}$  и  $Mg$ .

Первые исследования кинетики разупорядочения  $Fe^{2+}$  в структурах ромбических пироксенов выполнены Вирго и Хафнером (<sup>1</sup>), которые исходили из ионнообменной реакции перераспределения  $Fe^{2+}$  между октаэдрическими позициями  $M_1$  и  $M_2$ :



Химический состав ромбического пироксена \*

и для скорости процесса разупорядочения использовали кинетическое уравнение вида

$$\frac{dX_2}{dt} = -k_{12}X_1(1-X_2) + \\ + k_{21}X_2(1-X_1),$$

где  $X_1$  и  $X_2$  — доли  $Fe^{2+}$  в позициях  $M_1$  и  $M_2$ ,  $k_{21}$  и  $k_{12}$  — константы скорости реакций упорядочения и разупорядочения,  $t$  — время.

На основе этого уравнения Вирго и Хафнером были вычислены константы скорости реакции разупорядочения для 500 и 1000° С, равные соответственно  $6,5 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>, и энергия активации разупорядочения  $Fe^{2+}$ , равная ~20 ккал/моль.

Однако проверить справедливость выбранной модели, из-за недостаточности экспериментальных данных, авторы не могли.

Нами были проведены эксперименты по отжигу образца ромбического пироксена, идентичного изученному Вирго и Хафнером: с содержанием  $Fe^{2+}=1,10$  ат. ед. и  $\kappa^*=0,57$  (табл. 1).

Образец был разделен на 20 частей весом по 100 мг, каждую из которых помещали в кварцевую ампулу. Ампулы откачивали до давления  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. и запаивали. Нагревание проводили при 500; 700 и 900° С в течение от 1 до 240 час. Температуру в печи контролировали по Pt—Pt(Rh)-термопаре, откалиброванной с точностью  $\pm 10^\circ$  С. Нагретые образцы быстро охлаждали до комнатной температуры. Определение доли

Таблица 1

Окисел	Содерж., вес. %	Кристал- лохим. коэфф. **	Окисел	Содерж., вес. %	Кристал- лохим. коэфф. **
SiO <sub>2</sub>	48,52	1,95	FeO	33,10	< 1,10
TiO <sub>2</sub>	0,03		MnO	0,20	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,52	0,07	MgO	13,86	0,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,86	0,03	CaO	0,90	0,04

\* Обр. № 828—9. Двупироксеновый амфиболит; Восточный Саян; коллекция Л. П. Никитиной; химическая лаборатория Института геологии и геохронологии докембрия АН СССР, аналитик В. Д. Бугрова.

\*\* В расчете на 40.

\*  $\kappa = Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Mg)$ .

$\text{Fe}^{2+}$  в позициях  $M_1$  и  $M_2$  производили методом я.г.р.-спектроскопии. Съемка образцов при  $77^\circ\text{K}$  и разложение спектра на составляющие (лоренцевой формы) по программе МНК <sup>(2)</sup> обеспечивала точность определения содержания  $\text{Fe}^{2+}$  в каждой позиции до  $\pm 0,01$  ат. ед.

Данные о перераспределении закисного железа между  $M_1$ - и  $M_2$ -позициями в зависимости от времени при 500, 700 и  $900^\circ\text{C}$  приведены в табл. 2 и на кинетических кривых (рис. 1).

Кинетические кривые для 500 и  $900^\circ\text{C}$  показывают, что в протекании процесса разупорядочения можно выделить по крайней мере два этапа.

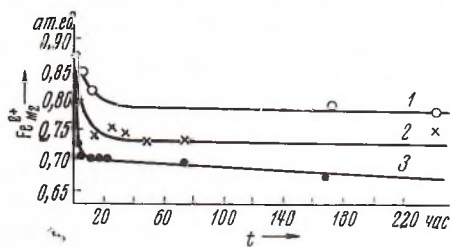


Рис. 1

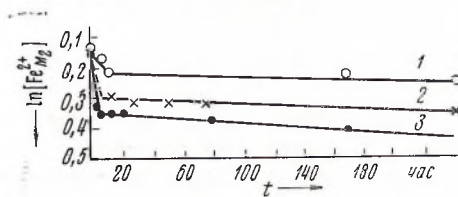


Рис. 2

Рис. 1. Распределение  $\text{Fe}^{2+}$  в ромбическом пироксене (обр. № 828-9) ( $\kappa=0,57$ ) как функция времени нагревания. 1 -  $500^\circ$ , 2 -  $700^\circ$ , 3 -  $900^\circ$

Рис. 2. Линейный характер зависимости  $\ln [\text{Fe}_{M_2}^{2+}]$  от времени нагревания ромбического пироксена. 1-3 - то же, что на рис. 1

В первый этап продолжительностью около 10 час. при  $500^\circ$  и около 4 час. при  $900^\circ\text{C}$  происходит перераспределение около 80% всего перераспределяющегося в течение 168-240 час. количества закисного железа.

Таблица 2

Заселенность позиций  $M_1$  и  $M_2$  закисным железом в ромбическом пироксене (обр. 828-9) при различных температуре и продолжительности отжига \*

Позиция	Отжиг при $900^\circ\text{C}$									
	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	6,5 час.	10 час.	15 час.	20 час.	74 часа	168 час.
$M_1$	0,384	0,380	0,384	0,393	0,37	0,40	0,40	0,40	0,41	0,43
$M_2$	0,716	0,720	0,716	0,707	0,73	0,70	0,70	0,70	0,69	0,67

(продолжение)

Позиция	Отжиг при $700^\circ\text{C}$						Отжиг при $500^\circ\text{C}$			
	14 час.	24 часа	36 час.	48 час.	72 часа	240 час.	6 час.	9 час.	168 час.	240 час.
$M_1$	0,36	0,35	0,36	0,37	0,37	0,37	0,26	0,29	0,31	0,32
$M_2$	0,74	0,75	0,74	0,73	0,73	0,73	0,84	0,81	0,79	0,78

\* Без нагревания:  $M_1$  0,23,  $M_2$  0,87.

На графике  $\ln [\text{Fe}^{2+}]_{M_2} - t$  (рис. 2) экспериментальные точки как для  $500^\circ$ , так и для  $900^\circ\text{C}$  удовлетворительно аппроксимируются двумя прямыми, пересекающимися для  $500^\circ$  в точке, отвечающей  $\sim 10$  час., и для  $900^\circ$  - в точке, отвечающей  $\sim 4$  час. Это указывает на то, что для каждого из этапов порядок реакции равен 1 и для описания процесса разупорядочения приемлемо кинетическое уравнение реакции I порядка. В этом случае изменение доли  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции  $M_2$  в зависимости от времени  $t$  при некоторой

постоянной температуре выразится уравнением

$$[\text{Fe}_{M_2}^{2+}]_t = [\text{Fe}_{M_2}^{2+}]_0 \cdot e^{-kt},$$

где  $[\text{Fe}_{M_2}^{2+}]_0$  — содержание  $\text{Fe}^{2+}$  в позиции  $M_2$  в начальный момент времени;  $k$  — константа скорости разупорядочения,  $t$  — время нагревания.

Вычисленные на основе этого уравнения значения  $k$  приведены в табл. 3.

Константа скорости 1-го этапа на два порядка больше таковой 2-го этапа.

Полное разупорядочение структуры, т. е. статистическое распределение  $\text{Fe}^{2+}$  между позициями в обр. № 828—9, может быть достигнуто при  $500^\circ$  по истечении 125 000 час., а при  $900^\circ$  — по истечении 5200 час.

Зависимость константы скорости от температуры отжига образцов позволяет вычислить на основании уравнения Аррениуса ( $k = Ae^{-E/RT}$ ) по углу наклона прямой на графике

Таблица 3

$\ln k - \frac{1}{T}$  энергию активации процесса разупорядочения.

Константы скорости 1-го и 2-го этапов процесса разупорядочения ( $\text{мин}^{-1}$ )

Т-ра отжига, $^\circ\text{C}$	1-й этап		2-й этап, $k \cdot 10^4$
	$t$ , час.	$k \cdot 10^4$	
500	$\sim 10,0$	1,3	3,0
700	$\sim 6,0$		4,0
900	$\sim 4,0$	8,6	4,6

Вычисленные энергии активации для 1-го и 2-го этапов соответственно равны 8,4 и 1,9 ккал/моль. Такие значения энергии активации характерны для процессов диффузии.

Теоретические кинетические кривые для  $900^\circ$ , рассчитанные на основе модели реакции I порядка, удовлетворительно согласуются с экспериментальными кривыми для 1-го и 2-го этапов (рис. 3). В то же время, кривая, рассчитанная на основе идеальной ионообменной модели при рассмотрении процессов как единого этапа, находится в явном противоречии с экспериментальными данными.

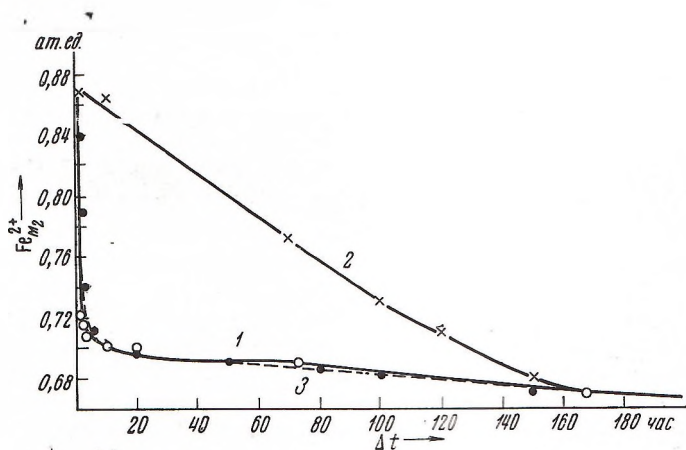
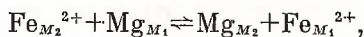


Рис. 3. Кривые распределения  $\text{Fe}^{2+}$  в ромбическом пироксене (обр. № 828—9) как функции времени ( $t$ ) при  $900^\circ\text{C}$ . 1 — экспериментальная кривая; 2, 3 — теоретические: 2 — основана на модели идеальной ионообменной реакции (3), 3 — на модели реакции I порядка

Несоответствие полученных нами экспериментальных данных с кинетическим уравнением бимолекулярной обратимой реакции II порядка, которое можно было бы предполагать на основе стехиометрического уравнения, описывающего перераспределение  $\text{Fe}^{2+}$  (и соответственно  $\text{Mg}$  или



какого-то другого катиона между позициями  $M_1$  и  $M_2$ ):



объясняется, по-видимому, тем, что данное стехиометрическое уравнение, описывающее процесс разупорядочения в целом и являющееся результатом ряда промежуточных стадий, не отражает истинного механизма перераспределения катионов между позициями. Скорость же процесса, его порядок, как известно, определяются самой медленной стадией. Можно полагать, что определяющей стадией процесса разупорядочения является диффузионная стадия, и тогда скорость процесса должна определяться законами диффузии.

Таким образом, наши экспериментальные данные по кинетике процесса разупорядочения закисного железа в структурах ромбических пироксенов позволяют сделать следующие выводы.

В процессе разупорядочения  $\text{Fe}^{2+}$  можно выделить по крайней мере два этапа. В 1-й, кратковременный (4–10 час., в зависимости от температуры нагревания образцов), процесс протекает с большой скоростью (приблизительно на два порядка превышающей скорость 2-го этапа) и вызывает существенное разупорядочение структуры: из позиции  $M_2$  в позицию  $M_1$  переходит около 50% всего количества закисного железа, перераспределяющегося при отжиге образцов до полного разупорядочения структуры.

Малая скорость 2-го этапа разупорядочения объясняет невозможность достижения статистического распределения  $\text{Fe}^{2+}$  в структурах ромбических пироксенов при длительности эксперимента 168–240 час.

Конечно, следует иметь в виду, что выделение двух этапов в процессе разупорядочения является достаточно грубым приближением, так как, по-видимому, этот процесс протекает ступенчато, проходя ряд этапов с уменьшением скорости в каждый последующий этап.

Институт геологии и геохронологии докембрия  
Академии наук СССР

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина  
Ленинград

Поступило  
5 II 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. Virgo, S. S. Hafner, Min. Soc. Am. Spec., Pap. 2, 67 (1969). <sup>2</sup> Л. М. Крижанский, Л. П. Никитина и др., Геохимия, № 1 (1974). <sup>3</sup> F. Mueller Robert, Min. Soc. Am. Spec., Pap. 2, 83 (1969).