

ОБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОФАЗНЫХ НАНОСИСТЕМ В ПРОЦЕССАХ ТВЕРДОФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И РЕАКЦИЙ

ПРИ ИЗМЕНЕНИИ P , T , $P(\text{O}_2)$, $P(\text{H}_2\text{O})$

Хисина Н.Р. (ГЕОХИ РАН), Урусов В.С. (МГУ)

urusov@geol.msu.ru

Ключевые слова: наносистемы, наночастицы, твердофазовые превращения

Понятие наносистема относится к системам, содержащим наночастицы - частицы одной или нескольких фаз размером от нескольких до сотен нанометров (10^{-9} - 10^{-7} м). Нанометровый размер может характеризовать одно, два или три направления в частице, определяя соответственно форму наночастицы как пленочную (ламеллярную, таблитчатую), игольчатую или сферическую (изометричную). Наносистемы могут формироваться как в процессах кристаллизации (конденсации) вещества, так и в результате твердофазовых превращений в массивном твердом теле (“минерале-хозяине”) [1]. Минералы, содержащие за счет внутрикристаллической нанонеоднородности внутренние межфазовые границы (границы областей разного состава или разной структуры, двойниковые швы, границы упорядоченных доменов, плоские дефекты), рассматриваются как наносистемы. Наночастицы имеют большую по величине свободную поверхность и высокую поверхностную энергию, за счет вклада которой в суммарную свободную энергию физические, реакционные и термодинамические свойства наносистем отличаются от таковых для макросистем [1-3].

В результате твердофазовых превращений и реакций, происходящих в минерале при изменении физико-химических параметров и сопровождающихся появлением в кристаллической матрице минерала-хозяина новых фаз размером в десятки–сотни нм, исходная однофазная макросистема переходит в состояние гетерофазной наносистемы. В кристалле образуются внутренние когерентные межфазные границы и возникают упругие напряжения. Упругая энергия когерентных межфазовых границ дает вклад в суммарную свободную энергию, вызывая смещение равновесий в образующейся наносистеме по сравнению с макросистемой и стабилизируя метастабильные состояния. Следствием этого является консервация фаз высокого давления в кристаллической матрице минерала-хозяина в условиях декомпрессии; появление метастабильных фаз и стабилизация фазовых ассоциаций, термодинамически запрещенных при данных внешних P - T параметрах (“вынужденные равновесия” по [2,3]); образование катион-дефицитных фаз со структурой минерала-хозяина в поле стабильности равновесных продуктов превращения. На фазовой диаграмме состояния это отражается в депрессии сольвуса (появлении когерентного сольвуса); смещении границ полиморфных фазовых переходов; в замещении полей устойчивости равновесных фаз и фазовых ассоциаций областями метастабильного фазового равновесия (размерный фазовый эффект [2,3]).

Образование гетерофазных наносистем рассмотрено на примере твердофазовых превращений (распад твердого раствора, полиморфные переходы) в системе TiO_2 - SnO_2 при высоких T - P [4] и реакций окисления-восстановления, гидратации-дегидратации в оливинах при изменении T , P , $P(\text{O}_2)$, $P(\text{H}_2\text{O})$ [5-9]. Анализ существующих на настоящее время данных о переходе систем из макро- в наносостояние в результате твердофазовых превращений и реакций позволяет сделать следующие обобщения.

1. Формирование наносистем сопровождается появлением в макрокристалле когерентных внутрикристаллических межфазовых границ.
2. Для наносистем, образованных в процессах окисления или гидратации, характерно появление катион-дефицитных нанофаз, имеющих структуру, близкую к структуре материнской фазы и содержащих вакансии. Примерами катион-дефицитных нанофаз являются гидрооливин $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)_n(\text{MgH}_2\text{SiO}_4)$, лайхунит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{2-3x}\text{Fe}^{3+}_{2x}\text{V}_x\text{SiO}_4$ в матрице оливина.
3. Образование наносистем в результате полиморфных переходов обычно осуществляется путем полисинтетического двойникования (переход α - γ в TiO_2 , клино-ортоэнстатит и др.).
4. Нанофазы стабилизируются кристаллической решеткой матрицы минерала-хозяина за счет энергии когерентных межфазовых границ и метастабильно сохраняются при изменении

P, T, PO_2, PH_2O среды. Примерами таких “вынужденных равновесий” при нормальных $P-T$ параметрах является консервация в кристалле-хозяине высокобарных фаз нанометровых размеров (ламели $\gamma-TiO_2$ в рутиле и нановыделения гидрооливина в оливине).

5. Образованию наносистем путем твердофазовых превращений и топотаксических реакций способствуют условия пересыщения и низких скоростей диффузии (низкие температуры); высокие потенциалы кислорода и/или H_2O в условиях низких температур; высокие скорости закалки.

6. Наименее изученной остается роль давления в образовании наносистем при твердофазовых превращениях. Однако даже немногочисленные на настоящее время данные позволяют считать, что в условиях высоких давлений поведение наносистем отличается от поведения макросистем.

(а) Обнаружение новой высокобарической катион-дефицитной фазы - гидрооливина $(Mg_2SiO_4)_n(MgH_2SiO_4)_m$ – в форме нановключений в мантийных оливинах позволяет предположить твердофазовый механизм ее образования в результате распада твердого раствора $Mg_2SiO_4 - MgH_2SiO_4$ при высоких давлениях [7,8]. При последующей декомпрессии гидрооливиновые включения стабилизируются кристаллической матрицей оливина-хозяина благодаря силам упругой деформации кристалла. В результате фаза высокого давления - гидрооливин — метастабильно сохраняется в условиях низкого внешнего давления, тогда как равновесному состоянию макросистемы при этих параметрах отвечает фазовая ассоциация серпентин+талък.

(б) Полиморфный переход $\alpha - TiO_2$ (рутил) в высокобарическую модификацию $\gamma - TiO_2$ происходит в наносистеме при меньших давлениях по сравнению с этим переходом в макросистеме [4].

(в) Экспериментальные данные о влиянии давления на положение сольвуса в твердых растворах TiO_2-SnO_2 с размером кристаллитов 10-50 мкм (10^{-5} м) свидетельствуют о депрессии сольвуса с ростом давления. Критическая температура сольвуса составляет 1430 °C (1 атм), <1320 °C (2.5 ГПа), <1230 °C (3.5 ГПа), <1200 °C (4.5 ГПа) и <1150 °C (5.5 ГПа.). Такое поведение твердого раствора полностью противоречит правилам равновесной термодинамики и теории изоморфизма [10], согласно которым критическая температура сольвуса должна возрастать с ростом давления. Объяснение такому необычному поведению может быть дано на основе рассмотрения размерного эффекта. Предполагая возрастание величины поверхностной энергии с ростом давления, следует ожидать депрессии сольвуса в наносистемах при возрастании давления. В то же время, в условиях высокого давления переход макросистемы в состояние наносистемы должен происходить при большем критическом размере частиц. Это означает, что с ростом давления поведение системы, характерное для наносистемы, может проявляться при размере частиц, на 2-3 порядка больших, чем при обычных давлениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-05-64845), программы “Ведущие научные школы России” (грант НШ-1955.2003.5) и программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН “Наночастицы в геосферах Земли: условия нахождения, технологические и экологические следствия”.

Литература

- [1] Nanoparticles and the environment. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, vol 44 (ed.J.F.Banfield and A.Navrotsky) 2001, 349 pp.
- [2] В.Л.Тайсон, М.Г.Абрамович. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах. Новосибирск, Наука, 1988, 272 с.
- [3] В.С.Урусов, В.Л.Тайсон, В.В.Акимов. Геохимия твердого тела. Москва, ГЕОС, 1997, 500с.
- [4] V.S.Urusov, N.R.Khisina, A.G.Christy. European J. of Mineralogy, 1996, No 4, p.791-805
- [5] Khisina et al. Phys Chem Miner., 1995, 22, No 4, p.241-258
- [6] N.R.Khisina et al. European J. of Mineralogy, 1998, p. 229-238
- [7] N.R.Khisina, R.Wirth. Phys. Chem. Minerals, 2002
- [8] N.R.Khisina et al. Phys. Chem. Minerals, 2001, 28, 291-301
- [9] N.R.Khisina et al. Miner Mag., 2000, 64, p.319-335
- [10] В.С.Урусов. Теория изоморфной смесимости. Москва, Наука, 1977

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003
Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии,
петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/term-11.pdf
Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003
При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,
ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна