

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.41+548.32

В. С. АРАКЕЛЯН

О ДИФФУЗИИ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ:
ОДНОВРЕМЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И
ИЗОМОРФИЗМА (НА ПРИМЕРЕ
СУРЬМЫ В ГАЛИТЕ)

Известно, что при переносе вещества в геохимических системах роль диффузии не всегда оказывается второстепенной по сравнению с гидродинамическими способами массопереноса. Так, в процессах метаморфизма, протекающих в условиях повышенных температур и давлений, диффузия может оказывать заметное влияние на перераспределение вещества (о диффузии в пластически деформируемых средах см., например, в [7]), а в массообмене, осуществляющемся в океанических глубинах в отсутствии конвекционных потоков, роль диффузии может быть решающей¹.

Следует подчеркнуть, что значение диффузии в геохимических процессах оказывается существенным, чаще всего благодаря длительности этих процессов, исчисляемой многими миллионами лет.

При рассмотрении возможных моделей ряда геохимических процессов, а также при использовании некоторых геохимических методов исследования возникает необходимость количественной оценки вклада, обусловленного диффузией². Для такой оценки требуются данные, характеризующие диффузию химических элементов (или изотопов) в конкретных средах при тех или иных физико-химических условиях. Получить эти данные в настоящее время можно только экспериментально. При постановке и решении столь сложных экспериментальных задач

¹ Роль диффузии в геохимических процессах, протекающих в жидкой фазе, особенно существенна: для одних и тех же веществ при температурах, близких к их температуре плавления, коэффициенты диффузии в жидкой фазе оказываются на 4—5 порядков выше, чем в твердой. Это связано с наличием «поступательной» составляющей диффузии в жидкостях, отсутствующей в твердой фазе, где диффузия осуществляется путем последовательного перемещения атомов из одного устойчивого состояния (в узле кристаллической решетки или межузлии) в другое. По этой причине геометрия процесса диффузии в жидкостях более сложна, чем в кристаллах, и изучена соответственно во много раз хуже.

² Примерами методов, характеризующихся высокой чувствительностью к диффузионному перемещению атомов (изотопов), могут служить методы, основанные на определении, во-первых, изотопных отношений элементов (к их числу относятся все радиоизотопные методы определения абсолютного возраста геологических образований), во-вторых, химического состава газовой-жидких включений в минералах, и т. д.

важен правильный выбор соответствующей методики исследования диффузии, позволяющей наиболее рациональным путем получить максимально возможную информацию, которая в общем случае может характеризовать не только диффузию.

Экспериментальные методы исследования диффузии в твердой фазе, а также теоретические принципы и уравнения, которые положены в основу этих методов, достаточно полно отражены в специальной литературе [3, 4, 6, 8, 11—13].

В настоящей работе на конкретном примере рассматривается так называемый «метод последовательного снятия слоев» для случая диффузии из постоянного источника¹. Выбор этого метода обусловлен тем, что его применение дает возможность одновременно с диффузией исследовать также и растворимость диффундирующей примеси в соответствующем твердом веществе при различных физико-химических условиях (температуре, давлении и т. п.). Очевидно, что если при этом имеется (или может быть получена) информация о формах нахождения диффузанта в исследуемой матрице, то метод может быть эффективно использован и как изящный инструмент изучения изоморфизма в целом ряде геологических объектов.

Ниже излагаются результаты приложения метода последовательного снятия слоев для одновременного исследования диффузии и растворимости сурьмы в галите.

Возможное влияние физико-химических факторов на диффузию и растворимость иллюстрируется экспериментальными данными, характеризующими действие γ -излучения Co^{60} на эти процессы в исследованном интервале температур ($500\text{—}750^\circ\text{C}$)².

Из монокристаллического NaCl были изготовлены пластинки с размерами $2,0 \times 1,5 \times 0,3$ см, поверхность которых была тщательно отполирована. Затем на эти поверхности напылялся тонкий слой металлической сурьмы, помеченной радиоактивным изотопом Sb^{125} . После этого по два образца плотно прижимались друг к другу и закреплялись с помощью танталовой полосочки, и каждая пара образцов помещалась в отдельную ампулу. Ампулы откачивались до 10^{-4} тор и запаивались. Изотермический диффузионный отжиг осуществлялся при температурах 500, 550, 600, 650, 700 и 727°C . Температура поддерживалась с точностью $3\div 4^\circ\text{C}$. Параллельно производился отжиг образцов в поле гамма-излучения Co^{60} с мощностью дозы порядка 500 рентген/сек; при этом все другие условия эксперимента были строго идентичны опытам без облучения.

¹ Условия диффузии из постоянного источника таковы: концентрация диффундирующего вещества на поверхности исследуемого образца, через которую осуществляется диффузия, остается неизменной на протяжении всего времени, пока идет диффузия.

² В природных условиях процессы диффузии в ряде случаев осуществляются в поле ядерных излучений радиоактивных элементов, входящих в состав минералов и горных пород. В этой связи результаты исследования диффузии под действием ядерных излучений представляют для геохимиков определенный интерес. Обобщению теоретических и экспериментальных работ в этой области посвящен обзор [1].

После отжига, продолжавшегося в течение десятка часов, в каждом из образцов методом последовательного снятия слоев было установлено концентрационное распределение сурьмы $C(x)$. Слои снимались травлением в смеси из 2 мл диоксана и 0,1 мл дистиллированной воды. Вода растворяла поверхность $NaCl$, тогда как относительно большой объем диоксана обеспечивал равномерное смачивание всей поверхности пластины. Толщина снятого слоя определялась по его весу: до и после травления образец взвешивался на аналитических весах с точностью до 0,2 мг. Содержание сурьмы в растворе определялось по β -активности Sb^{125} на сцинтилляционной спектрометрической установке «Magk—1» фирмы «Nuclear—Chicago» (США). В качестве сцинтиллятора была использована смесь диоксана с метиловым спиртом; этой смесью объем радиоактивного раствора, получаемого после очередного травления, доводился до 20 мл. Для определения концентрации сурьмы в снятом слое его радиоактивность сравнивалась с радиоактивностью эталонного раствора с известным содержанием Sb^{125} той же удельной радиоактивности.

По результатам измерений строились концентрационные кривые. В качестве примера на рис. 1 представлен график зависимости $\lg C$ от x для случая диффузии при 550°C в течение 53 часов. Белые и черные кружочки—это экспериментальные точки, характеризующие необлученный и облученный образец соответственно. Кривые 1 и 2 на рисунке соответствуют соотношению.

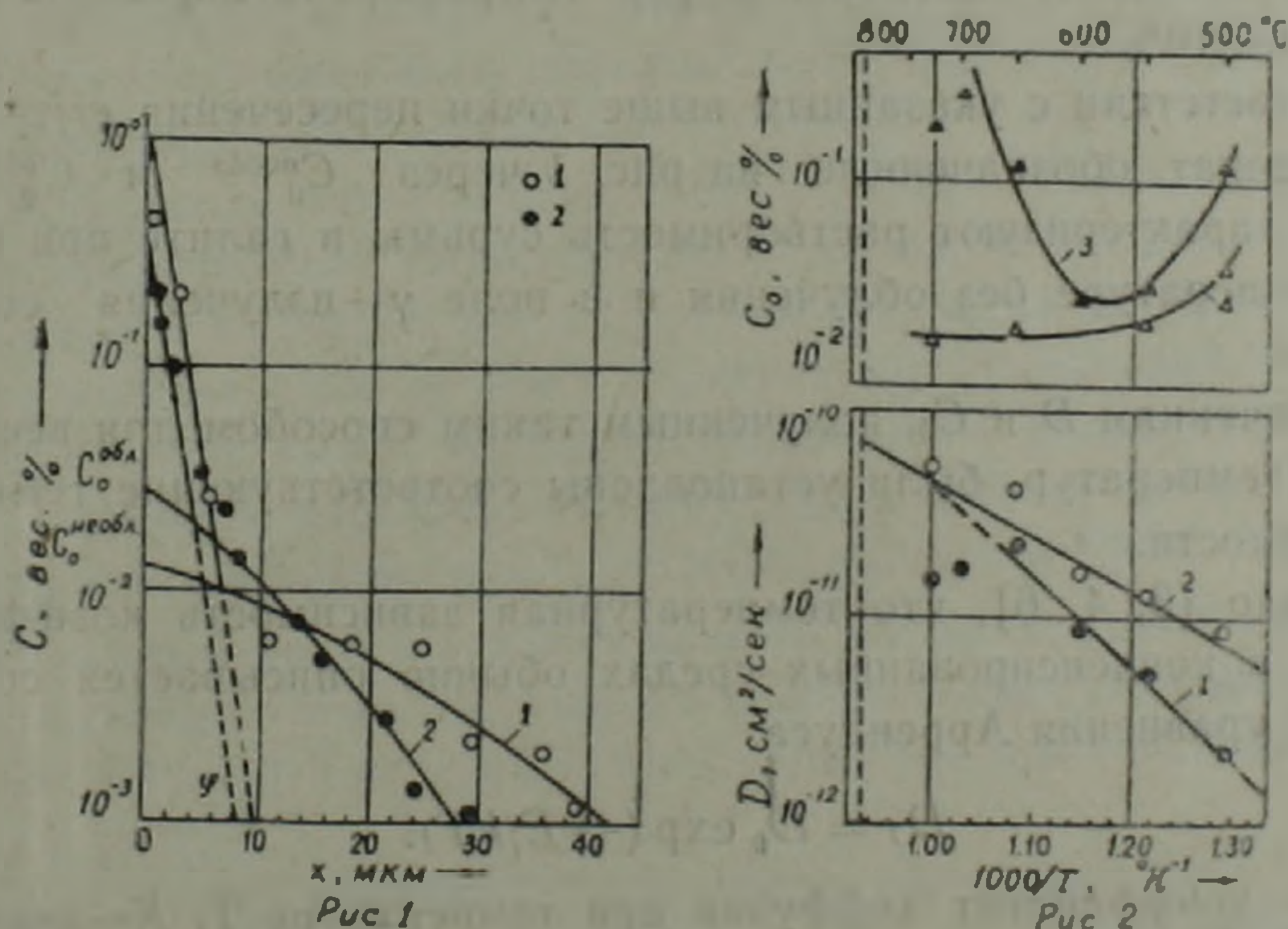


Рис. 1. Зависимость концентрации сурьмы в хлориде натрия от глубины проникновения после диффузии при 550°C в течение 53 часов. 1, 2—теоретические кривые и экспериментальные точки, соответствующие диффузии без облучения и в поле гамма-излучения кобальта—60 соответственно.

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии (1, 2) и растворимость (3, 4) сурьмы в хлориде натрия. Белые точки соответствуют опытам без облучения, черные—в поле гамма-излучения.

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \equiv C_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (1)$$

которое представляет собой решение уравнения диффузии для случая диффузии из постоянного источника в полуограниченное тело. Здесь $C(x, t)$ —концентрация диффундирующей примеси как функция координаты (x) и времени (t); D —коэффициент диффузии; $\operatorname{erf} z$ —функция ошибок Гаусса; C_0 —так называемая граничная концентрация, соответствующая концентрации диффузанта в поверхностном (граничном) слое образца ($x=0$), или иначе, $C_0 = C(0, t)$. Графически значение C_0 определяется точкой пересечения описываемой уравнением (1) erfc —кривой с осью ординат. Из чисто физических соображений значение граничной концентрации при диффузии из постоянного источника характеризует растворимость диффузанта в исследуемом объекте (растворителе).

Из рис. 1 видно, что на глубинах, больших 5—10 мкм, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на теоретические (erfc —) кривые. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемом приближении условия эксперимента соответствовали случаю диффузии из постоянного источника (наблюдаемое резкое отклонение экспериментальных точек от кривых в приповерхностной области не имеет ничего общего с диффузией и связано с поверхностными процессами, сопутствующими диффузии). Следовательно, для расчета D могли быть использованы теоретические кривые 1 и 2. Соответствующие расчеты были проведены по методике, описанной в [9]. Погрешность определения D не превышала $\pm 10\%$.

В соответствии с указанным выше точки пересечения erfc —кривых с осью ординат, обозначенные на рис. 1 через $C_0^{\text{необл}}$ и $C_0^{\text{обл}}$, количественно характеризуют растворимость сурьмы в галите при исследованной температуре без облучения и в поле γ —излучения соответственно.

По значениям D и C_0 , полученным таким способом для всех исследованных температур, были установлены соответствующие температурные зависимости.

Известно [3, 4, 6], что температурная зависимость коэффициента диффузии в конденсированных средах обычно описывается соотношением типа уравнения Аррениуса:

$$D_T = D_0 \exp(-E/kT). \quad (2)$$

Здесь D —коэффициент диффузии при температуре T , k —постоянная Больцмана, D_0 и E —так называемые параметры диффузии. В частности, E —энергия активации диффузии—характеризует высоту энергетического барьера, который атому необходимо преодолеть, чтобы из одного устойчивого положения в решетке перейти в другое. Предэкспоненциальный множитель D_0 пропорционален νd^2 , где ν —частота колебаний атомов в решетке, а d —длина элементарного скачка, совершаемого диффундирующим элементом.

Прологарифмировав (2), получим

$$\ln D_T = \ln D_0 - (E/k) \frac{1}{T}, \quad (3)$$

откуда следует, что значение энергии активации пропорционально тангенсу угла наклона прямой $\ln D (1/T)$, а D_0 определяется по пересечению указанной прямой с осью ординат.

С целью определения параметров диффузии Sb в $NaCl$ были построены графики зависимости $\lg D$ от $1/T$ (рис. 2). В верхней части рис. 2 отображена зависимость $\lg C_0$ от $1/T$. Здесь, как и на рис. 1, белые точки характеризуют необлученные образцы, а черные—облученные. Кружочками обозначены значения D , а треугольничками— C_0 .

Для необлученных образцов в полном соответствии с формулой (3) во всем исследованном интервале температур обнаруживается линейная зависимость $\lg D$ от T^{-1} . Методом наименьших квадратов вычислены значения диффузионных параметров:

$$D_0^{\text{необл.}} = 2,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}; E^{\text{необл.}} = 0,52 \text{ эв.}$$

Для облученных образцов линейная зависимость $\lg D$ от $1/T$ обнаруживается только в интервале $500-650^\circ\text{C}$. Соответствующие значения $D_0^{\text{обл.}}$ и $E^{\text{обл.}}$ в этом интервале температур составляют $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $0,88 \text{ эв}$ соответственно. При температурах выше 650°C значения $D^{\text{обл.}}$ оказываются приспущенными относительно прямой, аппроксимирующей экспериментальные точки в интервале $500-650^\circ\text{C}$. Это может быть связано с изменением механизма диффузии в высокотемпературной области.

О возможном изменении механизма в поле гамма-облучения при высоких температурах свидетельствуют также и данные о растворимости. Как видно из рис. 2, при отсутствии облучения растворимость монотонно возрастает с понижением температуры. Под воздействием гамма-излучения наблюдается не только увеличение абсолютных значений C_0 , но и изменение характера температурной зависимости растворимости, выражающееся в проявлении минимума в области 650°C .

Возможный механизм наблюдаемых закономерностей диффузии может быть связан с формированием в обычных условиях парных комплексов $[Sb^{3+} (Na^+)_2]$ и их облегченной диффузии в $NaCl$ способом, описанным в [10].

Торможение диффузии при γ -облучении может быть обусловлено образованием центров окраски (например, F -центров), которые играют роль комплексов из иона Sb^{3+} и двух катионных вакансий $N_{\square}^+$.

Изложенные результаты касались монокристаллических образцов, характеризующихся преимущественно точечными и линейными дефектами типа вакансий, примесных атомов, дислокаций и т. п.

Что касается геологических объектов, (минералов и, в особенности, горных пород), то они во многих случаях содержат структурные несовершенства более высокого порядка. Это так называемые объемные дефекты (трещины, поры и т. д.), не говоря уже о поверхностных дефектах типа межкристаллитных и межблочных границ, которые представляют собой пути облегченной диффузии. Хорошо известно, например [2, 5], что коэффициенты диффузии по границам зерен на несколько порядков больше, чем внутри зерна, а диффузия по поверхности объемных дефектов осуществляется со скоростями, близкими и даже превышающими скорости диффузии в жидкостях.

Кроме того, необходимо учитывать, что геохимические процессы протекают в сложных термодинамических условиях, характеризующихся широкими пределами колебаний температур, давлений, состава. Совместным влиянием этих и других физико-химических параметров (в частности, величинами и направлением возможных упругих напряжений, градиента температуры и т. д.) в конечном счете и определяется кинетика диффузионных явлений. Вопросы термодинамики и кинетики диффузии в твердых телах рассматриваются в [2].

Всесоюзный Государственный научно-исследовательский
и проектный институт химико-фотографической
промышленности

Поступила 7.IV.1978.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аракелян В. С. Действие ионизирующих излучений на диффузию в твердых телах. Атомная техника за рубежом, № 4, 1969.
2. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуковецкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. «Металлургия», М., 1974.
3. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. Физматгиз, М., 1961.
4. Герцрикен С. Д., Делтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. Физматгиз, М., 1960.
5. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы зерен. «Мир», М., 1975.
6. Зайт В. Диффузия в металлах. Изд. ИЛ, М., 1958.
7. Кайбышев О. А. Пластичность и сверхпластичность металлов. «Металлургия», М., 1975.
8. Лидьяру А. Ионная проводимость кристаллов. Изд. ИЛ, М., 1962.
9. Малкович Р. Ш. О расчете коэффициента диффузии в твердых телах. Физ. тверд. тела, 1, № 4, 1959.
10. Мурин А. Н., Лурье Б. Г. Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. Изд. Ленинградского университета, Л., 1967.
11. Терлецкий Я. П. Статистическая физика. Изд. «Высшая школа», М., 1973.
12. Франк Ф., Мизес Р. Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики. ОНТИ, М—Л., 1937.
13. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1956.