

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ИЛЬМЕНИТА НА ВОЗДУХЕ

Д.А.Храмов (ГЕОХИ РАН), М.А.Глазкова (ГЕОХИ РАН),  
 В.С.Русаков (МГУ), В.С.Урусов (ГЕОХИ РАН)  
 khramov@geokhi.ru, тел.: (095) 939-7053

**Ключевые слова:** экспериментальное моделирование, окисление, ильменит, мессбауэровская спектроскопия

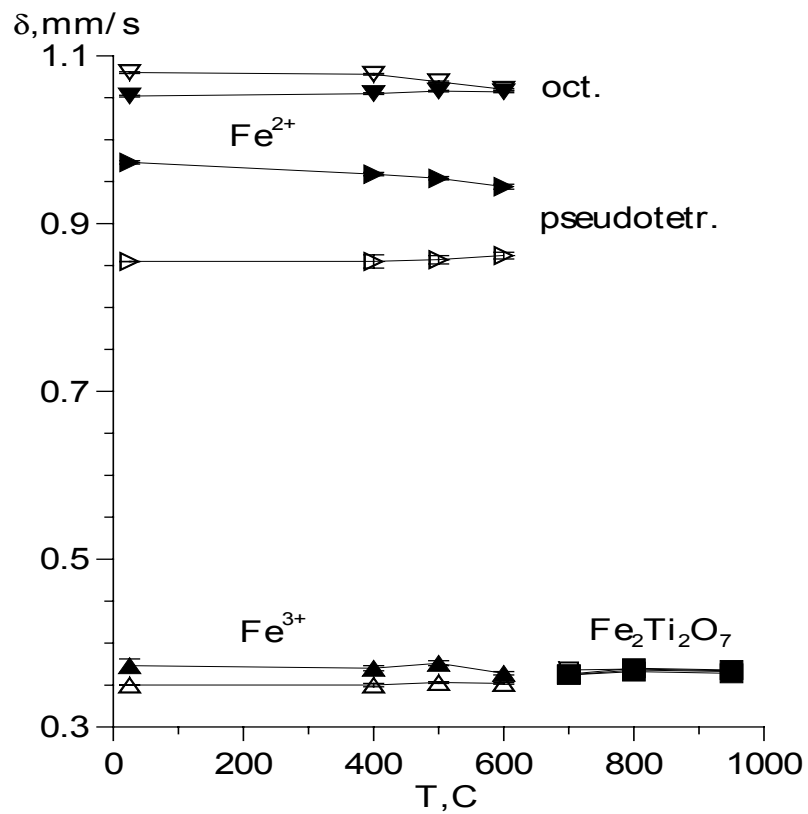
В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии ядер  $^{57}\text{Fe}$  и рентгенофазового анализа изучены структурные и фазовые механизмы окисления на воздухе ( $T = 400 - 1300^\circ\text{C}$ ) стехиометричного  $I$  ( $\text{FeTiO}_3$ ) и с дефицитом титана  $F$  ( $\text{Fe}^{3+}_{0.16}\text{Fe}^{2+}_{0.86}\text{Ti}^{4+}_{0.88}\text{O}_3$ ) образцов ильменита, синтезированных при температуре  $T = 1150^\circ\text{C}$ , характерной для протекания магматических процессов. Установлено, что процесс окисления  $I$  и  $F$  при  $T = 400-600^\circ\text{C}$  проходит двумя параллельными путями: 1) переходом части ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в состояние  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре  $I$  и  $F$ ; 2) выделением фазы гематита в количествах  $\approx 8\%$  ( $400^\circ\text{C}$ ) и  $\approx 22\%$  ( $600^\circ\text{C}$ ). Наиболее вероятными в процессе окисления представляются следующие схемы локальной зарядовой компенсации:  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{\text{Fe}} + \text{Fe}^{3+}_{\text{Ti}}$  и  $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{V}_{\text{Fe}}$ . В температурном интервале  $T = 600-700^\circ\text{C}$  структура  $I$  и  $F$  полностью разрушается с образованием гематита и ландауита ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ). При более высоких температурах ( $T > 1150^\circ\text{C}$ ) в системе образуется псевдобрукит ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) (табл.1). Степень окисленности  $I$  и  $F$   $k = (\text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}))$  монотонно возрастает с температурой окисления и в области распада структуры ( $600-700^\circ\text{C}$ ) совпадает в пределах погрешности для  $I$  и  $F$  и составляет 29-30% (2). Содержание в структуре  $I$  и  $F$  ионов  $\text{Fe}^{2+}_{\text{ptet}}$  с «псевдотетраэдрической» координацией в зависимости от величины  $k$  уменьшается с 20% до 17% для  $I$ , и возрастает с 3% до 8% - для  $F$ .

Сопоставление значений изомерных сдвигов для ионов  $\text{Fe}^{2+}_{\text{ptet}}$  в  $I$  и  $F$  показывает, что они практически не зависят от  $k$  и существенно различаются для  $I$  и  $F$ : 0.85 мм/с - ( $I$ ) и 0.96 мм/с ( $F$ ). Сдвиги приведены относительно металлического железа. Такие различия свидетельствуют о существенно различном характере искажений октаэдров  $\text{Fe}^{2+}_{\text{ptet}}\text{O}_6$  в структуре  $I$  и  $F$  (рис. 1-2).

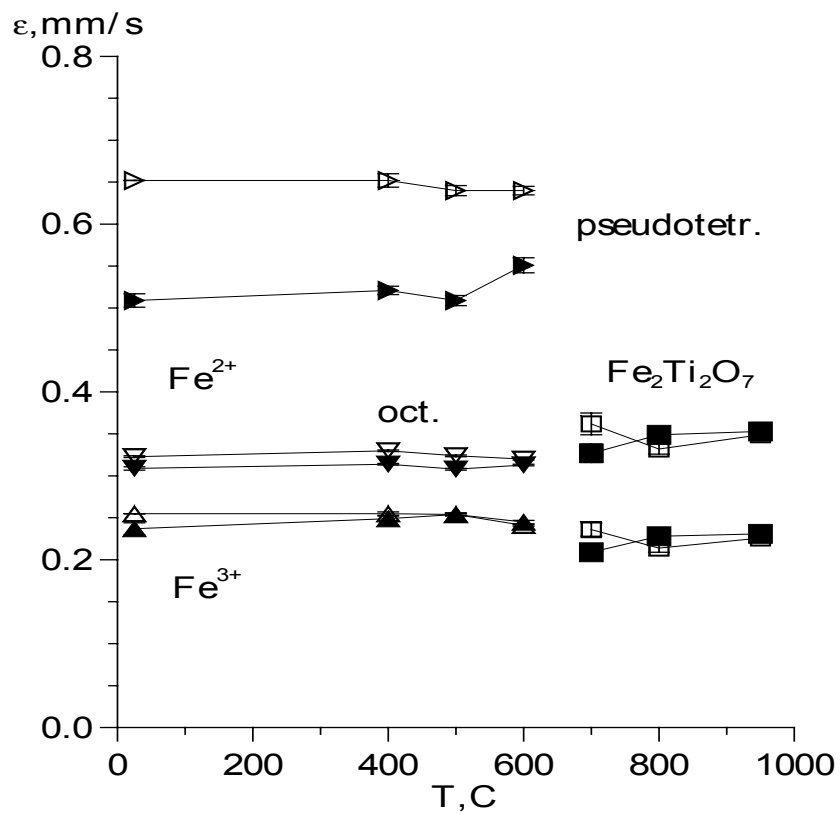
Таблица 1

Продукты окисления ильменита и ферриильменита на воздухе

Исходные образцы, Синтезированные при $T = 1150^\circ\text{C}$	Образцы, окисленные на воздухе			
Ильменит ( $\text{FeTiO}_3$ )	(Ферриильменит) (Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	Область распада	(Ландауит $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) (Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	(Псевдобрукит $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ )
Ферриильменит ( $\text{Fe}^{3+}_{0.16}\text{Fe}^{2+}_{0.86}\text{Ti}^{4+}_{0.88}\text{O}_3$ )	(Ферриильменит) (Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	Region of dist- ruction	(Ландауит $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) (Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	(Pseudobrukite $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ )
	400	600	700	950 1300 $^\circ\text{C}$



**Рис.1.** Изомерные сдвиги (отн.  $\alpha\text{-Fe}$ ) атомов двух- и трехвалентного железа в структуре ильменита ( $\Delta$ ) и ферриильменита ( $\blacktriangle$ ) и в фазе  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .



**Рис.2.** Квадрупольные расщепления ( $QS = 2\epsilon$ ), характерные для атомов железа в структуре ильменита ( $\Delta$ ) и ферриильменита ( $\blacktriangle$ ) и в фазе  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

---

*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/mineral-26.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/mineral-26.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