

УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ИЛЬМЕНИТА**Д.А.Храмов, Р.М.Юраков, В.Г.Сенин**

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского, г. Москва

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 98-05-64275)

Вестник ОГТТГН РАН № 2(12) 2000, т. 2URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/2-2000/empg_99/mineral_13.htm#begin

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГТТГН РАН

Изучение механизма окисления ильменита (FeTiO_3) вызывает существенный интерес как с точки зрения понимания процессов эволюции породообразующих минералов, так и с позиций неорганического материаловедения. Именно экспериментальное моделирование подобных процессов при контролируемых T , P , f_{O_2} - условиях позволяет в принципе реставрировать картину образования и последующих изменений породообразующих минералов. Кроме того, частично окисленные ($\approx 20\% \text{Fe}^{3+}$) ильмениты (ферриильмениты) относятся к классу новых перспективных магнитных материалов - концентрированным спиновым стеклам (СС). Параметры перехода (T_f и ΔT_f) в состояние СС (spin glass) в значительной степени определяются особенностями ближнего порядка в системе. Поэтому для правильного понимания и предсказания магнитных свойств ферриильменитов необходимо знать структурные позиции, в которых локализуются ионы Fe^{3+} , механизмы их зарядовой компенсации, а также оценить размеры областей образования гематитоподобных кластеров в структуре ферриильменита. В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии (МС) ядер ^{57}Fe , рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) изучены механизмы окисления на воздухе ($T = 400 - 900^\circ \text{C}$) образцов стехиометричного ильменита ($\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$) и ферриильменита с дефицитом титана, синтезированных при температуре $T = 1150^\circ \text{C}$, характерной для протекания магматических процессов и условиям получения СС.

По данным МС, РФА и РСМА один из исходных образцов отвечает составу FeTiO_3 , а второй - $\text{Fe}_{0.16}^{3+}\text{Fe}_{0.86}^{2+}\text{Ti}_{0.88}^{4+}\text{O}_3$.

Установлено, что процесс окисления проходит ряд этапов. Так, при низких температурах ($400-500^\circ \text{C}$) преобладают образования типа $2\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ и $3\text{Fe}^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{V}(\text{Fe}^{2+})$. При этом ионы трехвалентного железа в основном, по-видимому, локализуются в титановом слое. С ростом температуры и длительности окисления идет образование гематитоподобных кластеров, когерентно встроенных в структуру ильменита. Укрупнение кластеров приводит к их "отрыву" от структуры матрицы и выделению гематита. При температурах $700-900^\circ \text{C}$ основными продуктами распада ильменита являются фазы $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ (псевдорутил) и $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [1]. Существенно, что в ферриильмените окислению подвергаются только те ионы Fe^{2+} , которые имеют, как было показано ранее [2], "псевдотетраэдрическую" координацию, связанную с деформацией кислородного октаэдра FeO_6 в ближайшей окрестности ионов трехвалентного железа.

Параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe (300 K) образцов: а) стехиометричного ильменита; б) высокотемпературного ферриильменита; в) окисленного на воздухе ферриильменита (500°C)

а)

	$IS, \text{mm/s}$	$QS/2, \text{mm/s}$	$WL, \text{mm/s}$	$S, \%$
Fe_{-1}^{3+}	1.088(2)	0.355(5)	0.242(14)	46(6)
Fe_{-2}^{2+}	1.082(1)	0.290(3)	0.220(9)	39(3)
Fe_{-3}^{2+}	1.002(35)	0.359(6)	0.399(99)	15(5)

б)

	$IS, \text{mm/s}$	$QS/2, \text{mm/s}$	$WL, \text{mm/s}$	$S, \%$
Fe_{-1}^{3+}	0.455(18)	0.142(18)	0.220(25)	3.0(3)
Fe_{-2}^{3+}	0.454(2)	0.341(2)	0.220(8)	11.0(3)
Fe_{-1}^{2+}	1.039(2)	0.323(3)	0.332(3)	63(2)
Fe_{-2}^{2+}	0.968(3)	0.481(8)	0.355(9)	24(2)

в)

	$IS, \text{mm/s}$	$QS/2, \text{mm/s}$	$WL, \text{mm/s}$	$S, \%$
Fe_{-1}^{3+}	0.326(8)	0.201(6)	0.318(18)	15.0(6)
Fe_{-2}^{3+}	0.358(9)	0.444(17)	0.317(35)	6.0(7)
Fe_{-1}^{2+}	1.071(1)	0.322(1)	0.267(2)	65.0(7)
Fe_{-2}^{2+}	0.969(4)	0.342(3)	0.224(18)	9.0(8)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			0.479(35)	5.0(3)

Литература:

1. Н.Ю.Якубовская, Г.М.Зайцева, В.В.Коровушкин, Г.Н.Кривоконева, Ю.А.Полканов, В.А.Фрадков, Минералогический журнал, т. 7, N 1, с.с. 45-53, 1985.
2. M.A.Glazkova, D.A.Khramov, A.M.Bychkov and V.S.Urusov, Experiment in Geosciences, **6**, 55, (1997).