

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

ЯГР И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**ПРЕВРАЩЕНИЯ ИЛЬМЕНИТА В ПСЕВДОРУТИЛ****В.Д.Игнатьев, В.С.Русаков*, В.С.Куражковская**, В.С.Урусов****

Институт геологии Коми научного центра УрО РАН

* Московский Государственный Университет им. Ломоносова, Физический факультет

** Московский Государственный Университет им. Ломоносова, Геологический факультет

Вестник ОГТГН РАН № 2(12) 2000, т. 2URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/2-2000/empg_99/mineral_4.htm#begin

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГТГН РАН

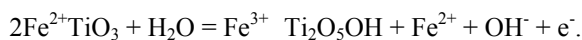
Измерены параметры резонансного поглощения гамма- и ИК-излучений ильменитом, псевдорутилом и переходными фазами при комнатной температуре. Анализ ЯГР спектров проводился с помощью метода восстановления функций распределения параметров сверхтонких взаимодействий [1]. Спектроскопическое исследование дополнялось рентгенофазовым анализом.

Мессбауэровский спектр ильменита (параметры элементарной ячейки $a=0.507$ нм, $c=1.403$ нм) представляет собой совокупность двух парциальных спектров. В соответствии с моделью твердого раствора $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ более интенсивный из них соответствует ионам двухвалентного железа в октаэдрической координации (со средними значениями сдвига $\delta=1.07$ мм/с, квадрупольного смещения $\epsilon=0.33$ мм/с, шириной распределения $\Gamma_{p(\epsilon)}=0.16$ мм/с), а второй - ионам трехвалентного железа с $\delta=0.31$ мм/с, $\epsilon=0.16$ мм/с и $\Gamma_{p(\epsilon)}=0.18$ мм/с. Однако наилучшее описание спектра достигается в случае, когда слабый парциальный спектр с параметрами $\delta=0.92$, $\epsilon=0.51$ и $\Gamma_{p(\epsilon)}$ также соответствует двухвалентному железу. Такая ситуация может быть обусловлена частичным позиционным разупорядочением в распределении ионов по Fe^{2+} и Ti^{4+} слоям в структуре минерала. Поглощение излучения в инфракрасном диапазоне максимально при частотах 540 и 440 см^{-1} . По сравнению с гематитом, в ильмените отсутствует резонансное поглощение при частоте 360 см^{-1} , но появляется плечо в области 620 см^{-1} .

ЯГР-спектр измененного ильменита состоит из двух парциальных спектров Fe^{2+} и Fe^{3+} , линии которых уширены по сравнению с линиями неизмененного минерала. В спектре псевдорутила доминирует дублет трехвалентного железа ($\delta=0.38$ мм/с, $\epsilon=0.30$ мм/с, $\Gamma=0.28$ мм/с). Наблюдается тенденция к уменьшению величины сдвига и уширению линий спектра ионов Fe^{2+} от ильменита к псевдорутилу, в то время как для спектра ионов Fe^{3+} свойственны неизменность величины сдвига и уменьшение ширины линий и, соответственно, функций распределения $p(\delta)$ и $p(\epsilon)$ (рис. 1). Количественные соотношения двух- и трехвалентного железа в продуктах выветривания ильменита и средние значения функций распределения $p(\delta)$ и $p(\epsilon)$ представлены на рис. 2. Данные закономерности отражают нарастание неоднородности в координационном окружении ионов двухвалентного железа при переходе от ильменита к псевдорутилу и, наоборот, постепенное уменьшение искажений Fe^{3+} -полиэдров. Уменьшение сдвига для ионов Fe^{2+} обуславливается перераспределением электронной плотности d-электронов при возрастании доли Fe^{3+} -ионов во второй координационной сфере ионов двухвалентного железа. Подобная тенденция наблюдается и в ЯГР-спектрах ильменита, окисленного на воздухе [2].

Полоса поглощения инфракрасного излучения в области Me-O колебаний при переходе от ильменита к псевдорутилу значительно уширяется со смещением максимума к 600 см^{-1} , а пик резонансного поглощения с частотой 440 см^{-1} исчезает. Появляются полосы валентных колебаний OH-групп 3380 и 3250 см^{-1} . Таким образом, намечается связь между разупорядочением и гидратацией структуры. Возрастание степени разупорядоченности структуры при переходе от ильменита к псевдорутилу подтверждается рентгенофазовым анализом. На дифрактограммах линии ильменита существенно уширяются. Большинство линий уширяются асимметрично и плавно переходят в диффузные рефлексы псевдорутила.

На основании полученных данных можно сделать заключение о том, что процессы окисления, гидратации и разупорядочения ильменита в ходе выветривания взаимосвязаны и приводят к формированию относительно устойчивой фазы псевдорутила. В соответствии с известными данными химического и других видов анализа [3], превращение ильменита в псевдорутил можно описать следующим уравнением:

**Литература**

1. Русаков В.С. Восстановление функций распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров локально неоднородных систем // Известия РАН. Серия физическая. 1999. №7. С.
2. Glazkova M.A., Khranov D.A., Bychkov A.M., Urusov V.S. Distortions of the tin-containing ilmenite structure at different oxidation states // Experiment in Geosciences. 1997. V.6. 1 2. P. 54-55.
3. Игнатьев В.Д. Твердофазный механизм лейкоксенизации ильменита // Литология и полезные ископаемые. 1999. Т. 34. № 2. С. 213-218.

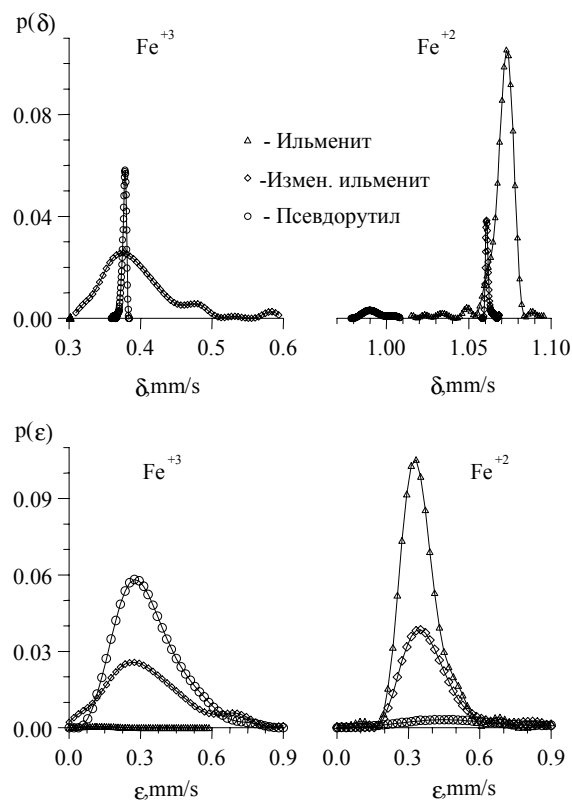


Рис. 1. Функции распределения сдвига δ и квадрупольного расщепления ϵ для ионов двух- и трехвалентного железа в ильмените и разновидностях измененного ильменита.

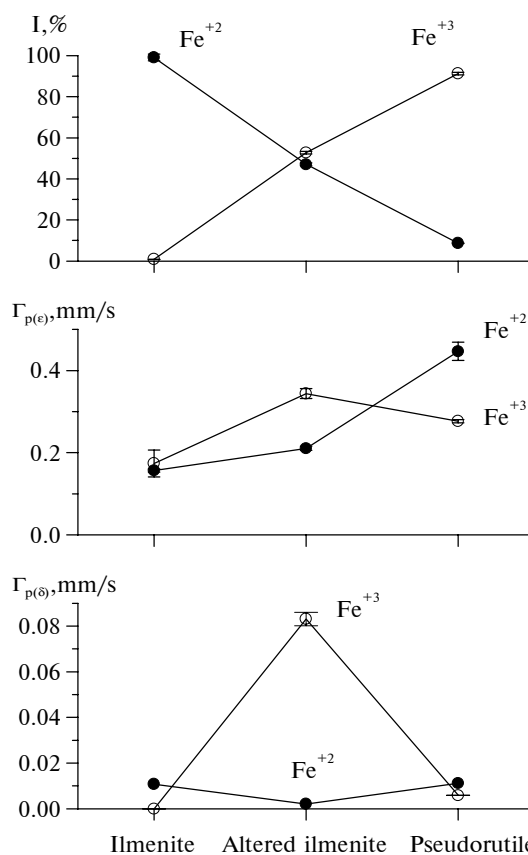


Рис. 2. Относительные интенсивности I парциальных спектров и ширины функций распределения сдвига $\Gamma_{p(\delta)}$ и квадрупольного смещения $\Gamma_{p(\epsilon)}$, соответствующих ионам двух- и трехвалентного железа в ильмените и в разновидностях измененного ильменита.