

## СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ИЛЬМЕНИТА И ФЕРРИИЛЬМЕНИТА НА ВОЗДУХЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Д.А.Храмов, В.С.Русаков\*, Н.Н.Еремин\*\*

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

\*Московский государственный университет, физический факультет

\*\*Московский государственный университет, геологический факультет

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

Вестник ОГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/5-2000/term21](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term21)

Изучение механизма окисления ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ) 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  $T$ ,  $P$ ,  $f_{\text{O}_2}$  - 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 в состояние СС в значительной степени определяются особенностями ближнего порядка в системе. Поэтому для правильного понимания и предсказания магнитных свойств таких СС необходимо знать особенности локализации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , поскольку именно это определяет возможные механизмы фрустрации в системе.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии (МС) ядер  $^{57}\text{Fe}$  и компьютерного структурного моделирования (КСМ), изучены структурные и фазовые механизмы окисления на воздухе ( $T = 400 - 950^\circ\text{C}$ ) образцов стехиометричного ильменита ( $\text{FeTiO}_3$ ) и ферриильменита с дефицитом титана  $\text{Fe}_{1.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$ , синтезированных при температуре  $T = 1150^\circ\text{C}$ , характерной для протекания магматических процессов и условиям получения СС данного типа.

Установлено, что процесс окисления ильменита и ферриильменита при  $T = 400-600^\circ\text{C}$  проходит двумя параллельными путями: 1) переходом ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в состояние  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре минерала; 2) выделением фаз гематита и рутила в количествах  $\approx 8\%$  ( $400^\circ\text{C}$ ) и  $\approx 22\%$  ( $600^\circ\text{C}$ ). При этом на основе данных МС и структурного моделирования наиболее вероятными представляются следующие схемы локальной зарядовой компенсации:  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{Fe}) + \text{Fe}^{3+}(\text{Ti})$ ;  $3\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}) + \text{V}(\text{Fe})$ . При температуре окисления  $T = 700^\circ\text{C}$  структура ильменита полностью распадается с образованием рутила, гематита и фазы  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Дальнейшее повышение температуры окисления ( $800-950^\circ\text{C}$ ) не приводит к появлению новых фаз, а лишь вызывает изменение их соотношений.

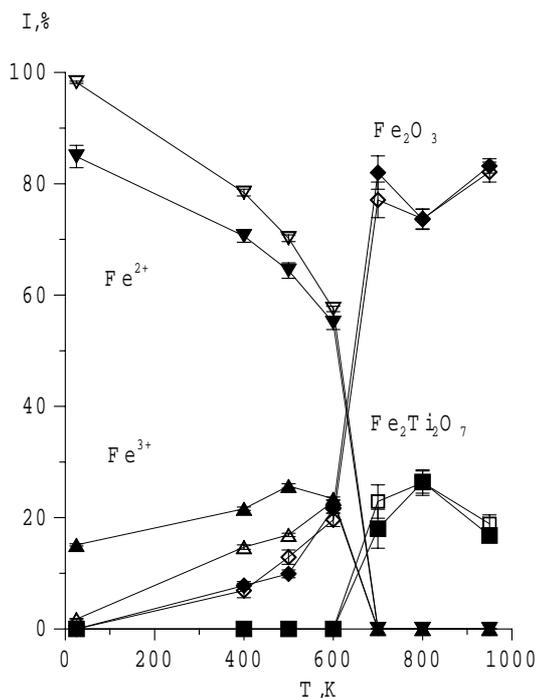


Рис. 1. Изменение содержания атомов двух- и трехвалентного железа в структуре ильменита (светлые значки) и ферриильменита (темные значки), а также соотношения фаз  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , образовавшихся в системе в процессе окисления исходных образцов  $\text{FeTiO}_3$  и  $\text{Fe}_{1.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$