

УДК 544.015.4+549.731.14+549.641.23+66.046.4.094.35

## ТВЕРДОФАЗНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТА И ИЛЬМЕНИТА ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ВКРАПЛЕННОЙ ТИТАНОМАГНЕТИТ-ИЛЬМЕНИТОВОЙ РУДЫ МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2021 г. Е. А. Горбатова<sup>а</sup>, \*, В. В. Холоднов<sup>б</sup>, \*\*, Б. И. Пирогов<sup>а</sup>, \*\*\*, М. С. Колкова<sup>с</sup>, \*\*\*\*, Е. С. Шагалов<sup>б</sup>, \*\*\*\*\*

<sup>а</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, Старомонетный пер., 31, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Институт геологии и геохимии им. Акад. А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, ул. Акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>с</sup>Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, пр. Ленина, 38, Магнитогорск, 455000 Россия

\*e-mail: lena\_gorbatova@mail.ru

\*\*e-mail: holodnov@igg.uran.ru

\*\*\*e-mail: pirogov\_bi@inbox.ru

\*\*\*\*e-mail: sibra115@bk.ru

\*\*\*\*\*e-mail: shagalov@igg.uran.ru

Поступила в редакцию 23.12.2020 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 09.04.2021 г.

Проведен анализ экспериментальных работ отечественных и зарубежных исследователей по изучению поведения рудных минералов – титаномагнетита и ильменита в окислительной среде в разном температурном диапазоне. Обоснован оптимальный температурный режим и временной интервал окислительного обжига рудных минеральных агрегатов. Дана краткая характеристика руд Медведевского месторождения. Особое внимание уделено изучению минеральных ассоциаций вкрапленной титаномагнетит-ильменитовой руды, подверженной вторичным изменениям – амфиболизации, хлоритизации, сосюритизации, альбитизации и мартитизации. Прослежена эволюция фазовой и структурной неоднородности рудных микроагрегатов, выраженной в изменении состава и строения продуктов распада твердого раствора ряда магнетит-ильменит в результате собирательной перекристаллизации, осложненной процессами мартитизации. Установлено, что окислительный обжиг ( $T = 1000–1100^{\circ}\text{C}$ ) минеральных агрегатов титаномагнетита и ильменита позволяет снизить степень их неоднородности и приводит к образованию устойчивых минеральных фаз – псевдобрукита, гематита и рутила с последующим их укрупнением. Неоднородность строения рудных микроагрегатов определяет особенности протекания процессов гетерогенного окисления в агрегатах разных минеральных ассоциаций. В результате твердофазных превращений мартитизированный титаномагнетит (с ламелями ильменита) полностью претерпел изменения с формированием микроагрегатов псевдобрукит-гематитового состава. Ильменит на контакте с гематитом, а также в индивидуализированных зернах преобразовался в сложные мелкозернистые агрегаты рутил-псевдобрукитового состава. Вновь сформированные минералы большей частью являются твердыми растворами. Псевдобрукит характеризуется пониженным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 62.71%) при  $\text{TiO}_2$  равном 33.51%. Гематит, как продукт преобразования мартитизированного титаномагнетита, содержит до 4.90% диоксида титана. Рутил формирует ограниченные твердые растворы с псевдобрукитом, количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  достигает 7.59%. Установлено, что с уменьшением крупности материала интенсивность процесса твердофазного превращения увеличивается, поэтому оптимальными классами по преобразованию исходной руды являются  $-0.25 + 0.125$  и  $-0.125 + 0.071$  мм. Наиболее эффективный временной интервал обжига – 72 ч, в течение которых происходит практически полное твердофазное превращение первичных рудных минералов. Гомогенизация минеральных агрегатов и укрупнение вновь образованных железо- и титансодержащих минералов положительно повлияет на их раскрываемость в технологических продуктах и в целом повысит извлечения титана в продукты различного типа. Полученные результаты по высокотемпературному окислительному обжигу магнетит-ильменитовых руд Медведевского месторождения могут представлять собой интерес и для специалистов геологического профиля, занимающихся изучением процессов образования магматогенных магнетит-

ильменитовых месторождений, широко варьирующих как по составу оруденения (от низкотитанистого до крайне труднообогатимого высокотитанистого), так и по условиям формирования (месторождения различных фаций глубинности) с учетом важной роли при их формировании режима кислорода, состава летучих элементов-минерализаторов (воды, хлора, фтора и др.).

*Ключевые слова:* титаномагнетит-ильменитовые руды, Медведевское месторождение, ильменит, титаномагнетит, гематит, рутил, псевдобрукит, продукты распада твердого раствора, фазовая и структурная неоднородность рудных микроагрегатов, окислительный обжиг, твердофазные превращения, гетерогенное окисление

DOI: 10.31857/S0016777021040031

## ВВЕДЕНИЕ

Магнетит-ильменитовые и титаномагнетитовые месторождения Кусинско-Копанской группы на Южном Урале характеризуются большими запасами и расположены в промышленно развитом районе Урала (Малышев, 1934; Мясников, 1959; Фоминых, 1968, 1979; Карпова, 1974; Несгоровова, 1993; Ферштатер, 2005; Пирогов и др., 2013). Традиционно эти руды рассматриваются в качестве перспективного комплексного сырья, в целом экономически выгодного для разработки на титан, ванадий и железо. Однако неблагоприятным фактором является наличие в рудах труднообогатимого титаномагнетита, часто образующего тонкие сростания с поздними генерациями ильменита. К одному из наиболее перспективных объектов относится Медведевское месторождение, которое вскрыто промышленным карьером, но отработка в настоящее время приостановлена. Во вскрытой части карьера минералогия руд достаточно хорошо изучена, и на повестке дня продолжают разработку технологии переработки труднообогатимого высокотитанистого магнетит-ильменитового рудного сырья. К одному из направлений таких исследований относится изучение твердофазовых превращений титаномагнетита и ильменита при окислительном обжиге руд (Walpole, Winter, 2002; Zhang и др., 2011; Salehi et al., 2018).

Рудные минералы – титаномагнетит, ильменит и гематит, содержащие железо разной степени окисления, имеют поле стабильности, определяемое не только давлением и температурой их образования, но также и фугитивностью кислорода. Поскольку эти превращения сопровождаются преобразованием состава, механизмы их будут более сложными, с участием процессов диффузии внутри и на границах зерен (Патнис, 1983).

Стабильность первичных рудных минералов титаномагнетитовых руд при повышении температуры в окислительной среде (при окислительном обжиге) рассматривалась в работах отечественных и зарубежных исследователей. Установлено, что уже при температуре 200°C начинается поверхностное гомогенное окисление магнетитовых зерен, что приводит к зарождению новой фазы  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являющейся продуктом низкотемператур-

ного процесса. При средней температуре равной 500–600°C магнетит подвергается окислению с образованием гематита (Кудрявцева, 1982; Кудрявцева и др., 1988). На примере металлургических окатышей ранее экспериментально подтверждено, что при окислительном обжиге магнетитовых окатышей начиная с температуры 600°C содержание FeO в них резко снижается, достигая минимального значения при 1050–1100°C. Следует отметить, что при 1100°C окисление окатышей достигает своего максимума, зерна магнетита преобразуются полностью в гематит по всему окатышу. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению количества расплава в окатышах и к ускорению процесса жидкофазного спекания в них (Юрьев и др., 2018).

При гетерогенном окислении титаномагнетита в зависимости от фугитивности кислорода рядом с гематитом выделяются псевдобрукит и рутил. В исследованиях Акимото (Akimoto, 1957) показано, что минералы магнетит-ульвошпинелевой (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) или гематит-ильменитовой (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – FeTiO<sub>3</sub>) серии при быстром охлаждении после нагревания до 1150°C в результате полного окисления преобразуются в соединения псевдобрукитовой серии (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> – FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). В зависимости от длительности и температуры окисления ильменита возникают разные продукты: при температуре менее 850°C ильменит превращается в рутил и обогащенный ильменитом минерал ильменит-гематитовой серии; при температуре более 850°C образуется псевдобрукитовая серия твердых растворов (Tasaki, 1963; Чернышева, Зайцева, 1974; Чернышева и др. 1981; Price, 1980, 1981).

При проведении моделирования процессов окисления ильменита на воздухе (Khranov et al., 2003) были изучены структурные и фазовые механизмы окисления при  $T = 400$ –1300°C стехиометричного и с дефицитом титана ильменита, синтезированного при температуре 1150°C (табл. 1).

Экспериментальные работы, посвященные изучению гомогенизации минеральных агрегатов титаномагнетита как продуктов распада твердого раствора ряда магнетит–ильменит, в процессе термической обработки на воздухе позволили обос-

**Таблица 1.** Продукты окисления ильменита на воздухе (Khramov, 2003)

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	(Лаундит $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) (Гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	(Псевдобрукит $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ )
Ферриильменит ( $\text{Fe}_{0.16}^{3+}\text{Fe}_{0.86}^{2+}\text{Ti}_{0.88}^{4+}\text{O}_3$ )	Ферриильменит (Гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	Область распада	(Лаундит $\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ) (Гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	(Псевдобрукит $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ )
400	600	700	950	1300
Температуры фазовых переходов ( $T^\circ\text{C}$ )				

новать выбор оптимального температурного режима и временного интервала окислительного обжига титаномагнетитовой руды (Цветков и др., 1965). Эти исследования показали, что интенсивное перераспределение вещества между отдельными фазами титаномагнетита и ильменита сопровождается качественным и количественным их изменением на фоне существенных микроструктурных преобразований.

Таким образом, изучение процессов формирования новых рудных минеральных фаз железа и титана при окислительном обжиге минеральных агрегатов титаномагнетита и ильменита с учетом их фазовой и структурной неоднородности имеет практический смысл.

Целью работы является анализ твердофазных превращений титаномагнетита и ильменита вкрапленной титаномагнетит-ильменитовой руды Медведевского месторождения при окислительном обжиге с позиции прогноза их дальнейшего разделения в процессе рудоподготовки и для понимания природы твердофазных превращений рудных минералов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. По известным экспериментальным данным обосновать оптимальный температурный режим и временной интервал окисления магнетита и ильменита.

2. Провести анализ имеющихся данных по составу и условиям образования магнетит-ильменитовых руд Медведевского месторождения. Изучить и выявить минеральные ассоциации руд.

3. Проанализировать особенности состава и строения основных типов вкрапленных титаномагнетитовых и ильменитовых руд Медведевского месторождения, подверженных вторичным постмагматическим изменениям.

4. Провести оценку структурной и фазовой неоднородности микроагрегатов магнетит-ильменитовых руд в результате твердофазных превращений при окислительном обжиге дробленого материала

разных классов крупности при температуре  $1100^\circ\text{C}$  во временном интервале, равном 24, 48 и 72 ч.

#### КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ И ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На среднерифейском Медведевском Fe–V–Ti месторождении, которое входит в состав месторождений Кусинско-Копанской группы Башкирского мегантиклинория на западном склоне Южного Урала, датированных возрастом 1380–1350 млн лет, в последние годы выделены две рудоносные ассоциации пород (Холоднов, Шагалов, 2012; Холоднов и др., 2012, 2015, 2016, 2017). Более ранняя ассоциация пород образована ритмично-расслоенными рудоносными амфиболовыми габброидами, подвергшимися сосюритизации, и анортозитами с маломощными пластообразными залежами массивных титаномагнетитовых руд. Более поздняя ассоциация пород представлена рудным (вкрапленный тип) двупироксеновым габбро и габброноритами.

В геологическом разрезе месторождения (с запада на восток по вертикали) четко прослеживается смена ассоциаций горных пород. В западном лежачем боку месторождения залегают пироксениты и оливиновые лабрадор-битовнитовые габбронориты, в центральной части массива они сменяются безоливиновыми мезократовыми лабрадоровыми габброноритами. В восточном висячем боку расположены лейкократовые андезитовые габбронориты. Лежачий бок Медведевского месторождения контактирует с карбонатными породами саткинской свиты нижнего рифея, висячий бок – с гранито-гнейсами Губенской интрузии. Контакты имеют юго-восточное падение под углом  $50^\circ$ – $60^\circ$ .

В структуре Медведевского месторождения выделены две зоны вкрапленных железо-титано-

вых руд (Западная или Главная и Восточная), их оконтуривание производилось по данным опробования. Главная рудная зона прослежена на 2700 м по простиранию и 600 м по падению. Мощность зоны колеблется от 75 до 250 м. В лежащем боку рудной зоны залегают преимущественно вкрапленные титаномагнетитовые руды, а висячем — вкрапленные существенно ильменитовые. В составе Главной западной рудной зоны параллельно первичной расслоенности массива встречаются пластообразные залежи сплошных титаномагнетитовых руд (Новиков и др., 1971ф<sup>1</sup>). Восточная рудная зона прослеживается на 1500 м по простиранию и на 400 м по падению. Мощность от 10 до 150 м. Она расположена вблизи восточного контакта месторождения и почти целиком сложена вкрапленными ильменитовыми рудами.

В составе рудных минералов (ильменита и титаномагнетита) Медведевского месторождения методами рентгеноспектрального микроанализа прослежена закономерная эволюция, позволяющая характеризовать условия формирования руды как в составе более ранней ритмично-расслоенной габбро-анортозитовой серии, так и в более поздних рудоносных габброноритах. Данные, полученные по морфологии и составу ильменита, а также титаномагнетита и апатита, подтверждают направленную кристаллизацию пород и руд в исследованных макро- и микроритмах ритмично-расслоенной габбро-анортозитовой серии, снизу вверх: от более высокотемпературных парагенезисов, формирующих ритмично-расслоенные меланократовые породы с густовкрапленным титаномагнетит-ильменитовым оруденением, к относительно более низкотемпературным и безрудным анортозитам и пегматоидному габбро.

Установлено, что раннемагматический ильменит в меланократовом рудном габбро габбро-анортозитовой серии характеризуется более высокими  $FeO_{общ}$  и  $MgO$ , при пониженных количествах  $MnO$  и  $TiO_2$ . Содержание и соотношение двух первых компонентов с  $MnO$  и  $TiO_2$  в ильменитах характеризует эволюцию этого минерала в процессе формирования руд ритмично-расслоенной серии и в габброноритах (фиг. 1). Наряду с раннемагматическим ильменитом в меланогаббро с густовкрапленным оруденением широко развит и позднемагматический ильменит. Он кристаллизуется в виде крупных, чаще всего неправильных по форме выделений, образующих в рудах сидеронитовые структуры. Этот ильменит имеет зональное строение по составу: в центре —  $FeO_{общ}$  — 51.5%,  $MgO$  — 0.14%,  $MnO$  — 1.15–1.25%,

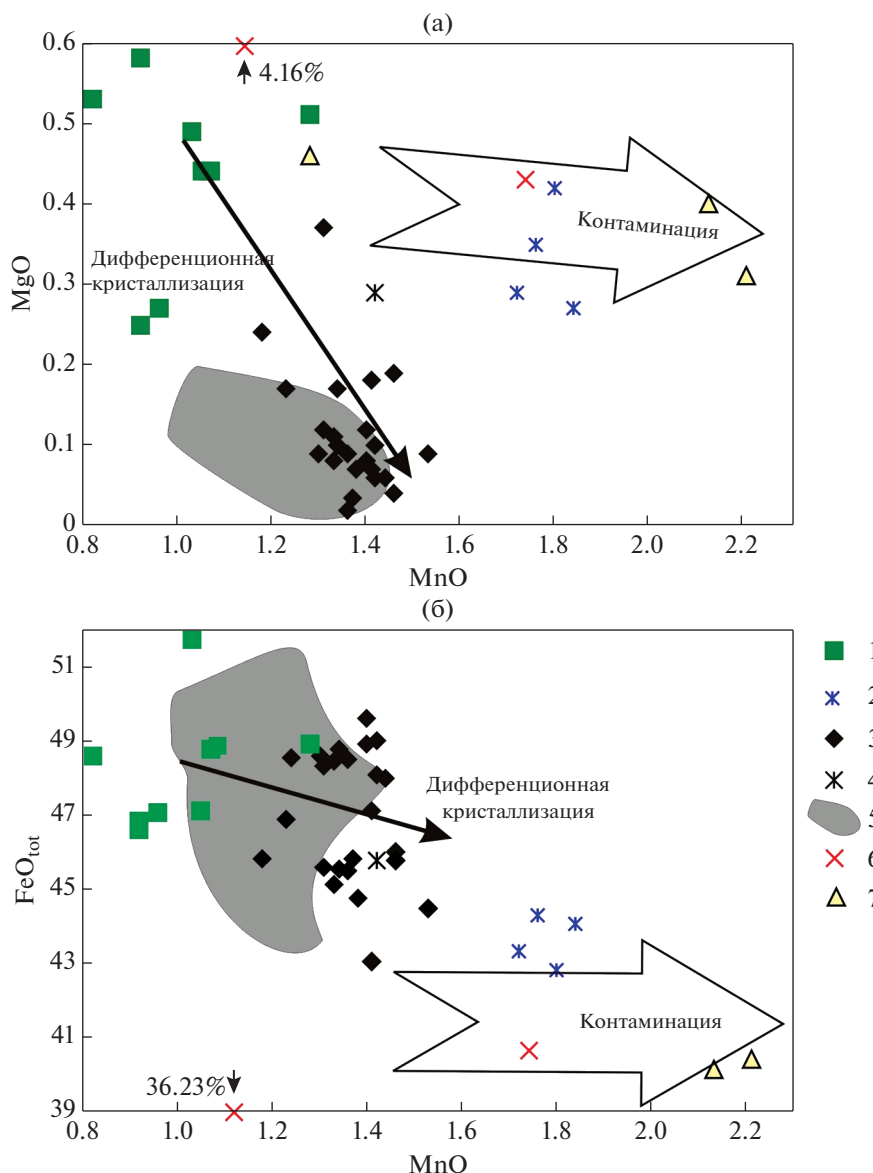
при содержании  $TiO_2$  — 47.0%, в краях соответственно  $FeO$  — 49%,  $MgO$  — 0.07%,  $MnO$  — 1.30%, при содержании  $TiO_2$  — 49.5%. В краевой зоне зерен позднемагматического ильменита происходит дальнейший рост содержаний марганца и титана, при понижении железа и магния.

Поздний ильменит в густовкрапленных рудах часто образует также сеть неправильных по форме сегрегаций и прожилков, состоящих из тонкозернистого ильменита в сростании с мелкочешуйчатым высокожелезистым и высокоглиноземистым хлоритом. Эта генерация позднего ильменита формируется и по периферии кристаллов раннего высокотитанистого титаномагнетита (фиг. 2). Такой титаномагнетит в центральной зоне не имеет структур распада, и здесь содержание  $TiO_2$  в матрице составляет 13.0%. В промежуточной зоне кристаллов, где появляются структуры распада, содержание  $TiO_2$  в матрице снижается до 9.5%, а в краю кристаллов до 6.7%.

Определены состав и этапы формирования  $Ti-Fe-V$  руд и в более позднем дупироксеновом габбро Медведевского месторождения (Холоднов и др., 2017). Выделены два последовательных этапа в образовании густовкрапленных руд: ранний кумулятивный и позднемагматический (субсолидусный). Ранний высокотемпературный кумулятивный ильменит характеризуется более высокими содержаниями  $MgO$  и  $FeO_{общ}$ , а титаномагнетит —  $TiO_2$  до 13 мас. %. Рудогенез на позднемагматическом этапе связан с неравновесностью богатого водой и хлором остаточного флюидизированного расплава по отношению к ранее выделившимся первичным породообразующим и рудным минералам (пироксенам, плагиоклазу, титаномагнетиту и ильмениту), образующим первичный магматический каркас рудоносных пород. Рудные минералы позднемагматического этапа — это более богатый марганцем и титаном ильменит и обогащенный ванадием и хромом низкотитанистый титаномагнетит. На позднемагматическом (субсолидусном) этапе рудогенеза формируется парагенезис этих поздних рудных минералов с богатыми алюминием, железом и хлором (до 0.7 мас. %) сине-зелеными амфиболами. Эти поздние амфиболы по составу отвечают феррочермакиту и ферроэдентиту, являясь главными минералами субсолидусных кайм.

Эволюция исходных рудоносных расплавов для двух выделенных рудно-магматических ассоциаций на Медведевском месторождении происходила при различных окислительно-восстановительных условиях. В отличие от амфиболового габбро расслоенной габбро-анортозитовой серии, рудное дупироксеновое габбро формировалось при более высокой фугитивности кислорода и при повышенной активности хлора. Это определяло кристаллизацию менее железистых, относительно ритмично-

<sup>1</sup> Новиков М.М., Левченко Н.В., Зыкова В.А. Изучение ильменитоносности габбровых массивов Кусинско-Копанской габбровой интрузии с минераграфической характеристикой перспективных участков. Геологический отчет. Челябинский ГРТ. Инв. № 5353. 1971. Т. 1. 246 с.

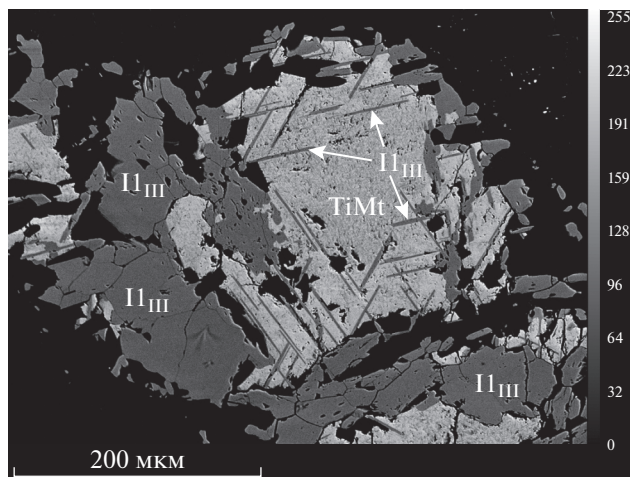


**Фиг. 1.** Общий тренд эволюции химического состава в координатах MgO–MnO (а) и FeO<sub>tot</sub>–MnO (б) последовательно формирующихся генераций ильменита (1–4) в пробах двупироксенового габбро и в ритмично-расслоенной серии (5) Медведевского массива. 1 – ильмениты рудного двупироксенового габбро; 2–4 – ильмениты лейкократового двупироксенового габбро: 2 – ильмениты из включения в пироксене; 3 – крупные зерна ильменитов 1–2 генерации, ламели в структурах распада и капельные выделения в титаномагнетите; 4 – усредненный по площади состав ильменита; 5 – состав ильменита в породах ритмично-расслоенной серии (Холоднов и др., 2012); 6, 7 – соотношение MgO–MnO и FeO<sub>tot</sub>–MnO в хромите (б) и в реликтах ильменита с титанитовой “рубашкой” (7) в горнблендитах из зоны эндоконтакта массива – как признак влияния коровой контаминации (широкая стрелка) (Холоднов и др., 2016).

расслоенной серии, но более богатых глиноземом амфиболов (фиг. 3).

Окислительный режим определял и другие особенности минерального состава пород и руд двупироксенового габбро, в том числе пониженное начальное содержание суммарного железа в ильмените, более высокое общее содержание ванадия и хрома в титаномагнетите (фиг. 4).

Таким образом, установлено, что эволюция исходных рудоносных расплавов для двух рудно-магматических серий Медведевского месторождения происходила при различных физико-химических условиях и разных режимах летучих (воды и галогенов) и кислорода. Двупироксеновое габбро формировалось при более высокой фугитивности кислорода и при повышенной активности хлора. Поэтому здесь кристаллизовались менее



**Фиг. 2.** Сегрегация постмагматического ильменита (Il<sub>III</sub>) по краям зерен зонального со структурами распада высокотемпературного магматического титаномагнетита (Холоднов и др., 2012).

железистые амфиболы. Окислительный режим определял и другие особенности минерального состава пород и руд двупироксеновых габбро, в том числе пониженное начальное содержание суммарного железа в ильмените, более высокое общее содержание ванадия и хрома в титаномагнетите, при понижении в нем начальных содержаний титана.

## МЕТОДИКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВКРАПЛЕННЫХ МАГНЕТИТ-ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

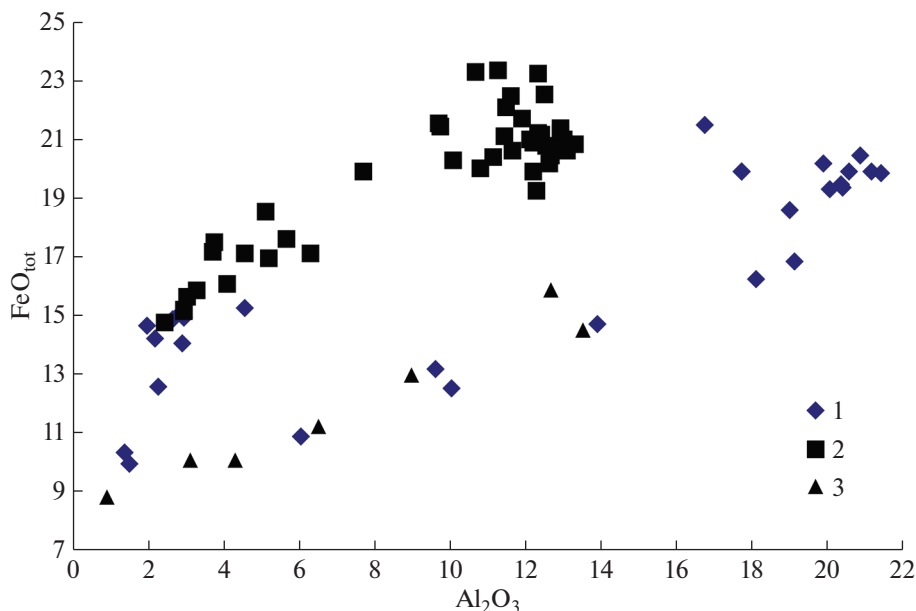
Исследована технологическая проба титаномагнетит-ильменитовых руд Медведевского месторождения. Основной объем минералогических исследований выполнен в ФГБУ «ВИМС» в соответствии с нормативно-методическими документами Научного Совета по методам минералогических исследований (НСОММИ).

Оптико-петрографические и минераграфические исследования руды и продуктов обжига проводились на микроскопе Leica DM RX с системой анализа изображения Leica QWin Standard и Tom-Analysis.

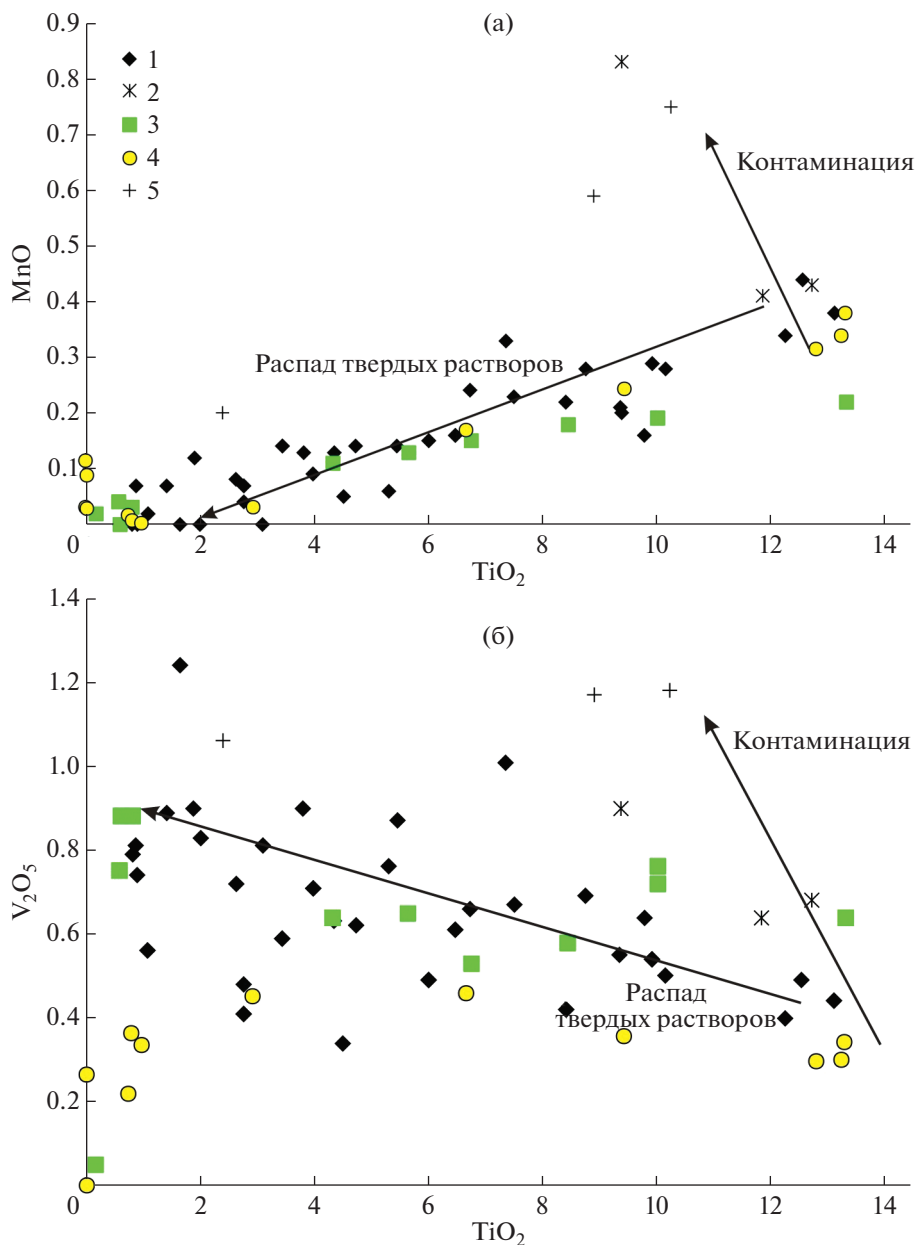
Элементный состав рудных минералов установлен с помощью электронно-зондового микроанализатора Jeol JXA-8100, оснащенного тремя волновыми спектрометрами и энерго-дисперсионной приставкой Link Pentafet. Порог обнаружения содержаний химических элементов не превышает 0.2 мас. %.

Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре X'Pert PRO MPD (Cu-K $\alpha$  излучение с графитовым монохроматором). Порог обнаружения кристаллических фаз составляет 0.5–1%.

Измерения ЯГР-спектров проводились на спектрометре MS-1104 Em с источником Co<sup>57</sup> в матрице родия с обработкой спектров по про-



**Фиг. 3.** Соотношение  $Al_2O_3$  и  $FeO_{tot}$  в амфиболах двупироксенового габбро и ритмично-расслоенной серии Медведевского месторождения. 1 – двупироксеновое габбро; 2 – породы и руды ритмично-расслоенной серии; 3 – горнблендиты в зоне эндоконтакта (Холоднов и др., 2016).



**Фиг. 4.** Вариации в содержаниях TiO<sub>2</sub>, MnO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в мас. %) в различных генерациях титаномагнетита в двупироксеновом габбро и в других породах и рудах Медведевского месторождения. 1 – двупироксеновое лейкогаббро; 2 – результаты измерений зерен “по площадям”; 3 – двупироксеновое рудное меланогаббро; 4 – амфибол-сосюритовое габбро из ритмично-расслоенной серии; 5 – массивные титаномагнетитовые руды. Стрелками показаны изменения составов при контаминации и распаде твердых растворов (Холоднов и др., 2016).

грамме UnivemMS. Изомерный сдвиг определялся относительно  $\alpha$ -Fe. Основным измеряемым параметром являлось соотношение площадей от ионов Fe<sup>3+</sup> тетраэдрических позиций (A) в структуре магнетита и октаэдрических (B) от ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> ( $S_A/S_B$ ) (теоретическое  $\approx 0.5$ ).

Окислительный обжиг вкрапленной титаномагнетит-ильменитовой руды осуществлялся в лабораторной печи ПЛ/12,5 при температуре

1100°C. Конструкция печи включает две части. В верхней части лабораторной печи расположена рабочая камера с многослойной теплоизоляцией и электронагревателями, а в нижней части находится блок управления электропечью. Рабочая камера выполнена из высокоэффективной волокнистой теплоизоляции на основе оксида кремния, что обеспечивает оптимальный нагрев образцов. Предварительно подготовленные пробы разных классов крупности (-1 + 0.5; -0.5 +

**Таблица 2.** Химический состав руды малой технологической пробы

Fe <sub>общ</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S
17.43	12.17	11.37	10.08	36.46	11.00	8.26	6.60	0.029	0.232	<0.05

+ 0.25; –0.25 + 0.125; –0.125 + 0.071; 1.0 × 0.1 × 0.5 мм) помещались в графитовые тигли и загружались в рабочую зону печи. Материал каждого класса крупности нагревался в течение 24, 48, 72 ч. По истечении заданного времени с целью исключения перепадов температур образцы охлаждались до комнатной температуры в камере печи. После извлечения тиглей из печи образцы исследовались в полированных шлифах в отраженном свете, а отдельно выделенные рудные фазы – рентгено-спектральным микроанализом. Начальные и конечные продукты анализировались количественным рентгенофазовым методом.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ИССЛЕДУЕМОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЫ ТИТАНОМАГНЕТИТ-ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

#### *Текстурно-структурные особенности руды*

Объектом исследования является вкрапленная титаномагнетит-ильменитовая руда Медведевского месторождения, ассоциирующая с меланократовыми амфиболизированными габброноритами. Во вкрапленных рудах доминирующими являются рудно-силикатные и силикатно-рудные ассоциации, обладающие первичными (сидеритовым и (или) интерстиционным строением) и вторичными структурами (растворения и замещения).

Рудные микроагрегаты имеют сложное строение, обусловленное этапами формирования, осложненными постмагматическими процессами. Для рудных микроагрегатов характерны структуры распада твердых растворов (I – магнетит–ильменит, II – гематит–ильменит) и замещения (развитие процесса мартитизации). Продукты окислительного распада твердого раствора ряда ильменит–магнетит отличаются морфологией и размерами выделений ильменита, а также его пространственным расположением в минералехозяине – магнетите. Различают паркетную, тонкорешетчатую структуры и структуру сегрегационного обособления, отражающие разные этапы эволюционного развития титаномагнетита (Юдин, 1987; Горбатова и др., 2020).

Паркетная структура микроагрегатов представлена тонкими пластинками ильменита, равномерно распределенными и ориентированными параллельно граням октаэдра (111) магнетита

(Рамдор, 1962; Чернышева и др., 1981). Тонкорешетчатое строение титаномагнетита выражается в наличии lamелл ильменита, ориентированных параллельно граням октаэдра (111) магнетита в виде табличек по (0001). Участками фиксируются две системы lamелл, расположенные под прямым углом друг к другу по направлению граней (100) и под углом 60° по (111) (Мясников, 1959; Цветков, 1965).

Ильменит в микроагрегатах титаномагнетита, ориентированный по направлениям (111), вероятно, образовался в результате низкотемпературного магнетит-ульвешпинелевого сольвуса, а ильменит, расположенный по направлениям (100), – как результат окисления распавшегося магнетит-ульвешпинелевого твердого раствора (Чернышева и др., 1981; Duchesne, 1970). Небольшая часть хорошо сформированных пластинок ильменита может образоваться в процессе непосредственного распада магнетит-ильменитового твердого раствора, учитывая ограниченную растворимость ильменита (5%) в магнетите (Чернышева, Зайцева, 1974; Basta, 1957).

Существенно изменяются морфология и размеры сегрегационных обособлений ильменита, для них характерны более укрупненные выделения, что предопределяет возможность их раскрытия с выделением ильменитового продукта.

Структура распада твердых растворов ряда гематит–ильменит прослеживается в свободных зернах ильменита, где параллельно граням пинакоида {0001} фиксируются единичные пластинки гематита или их серия (Рамдор, 1962; Жилиева и др., 1974).

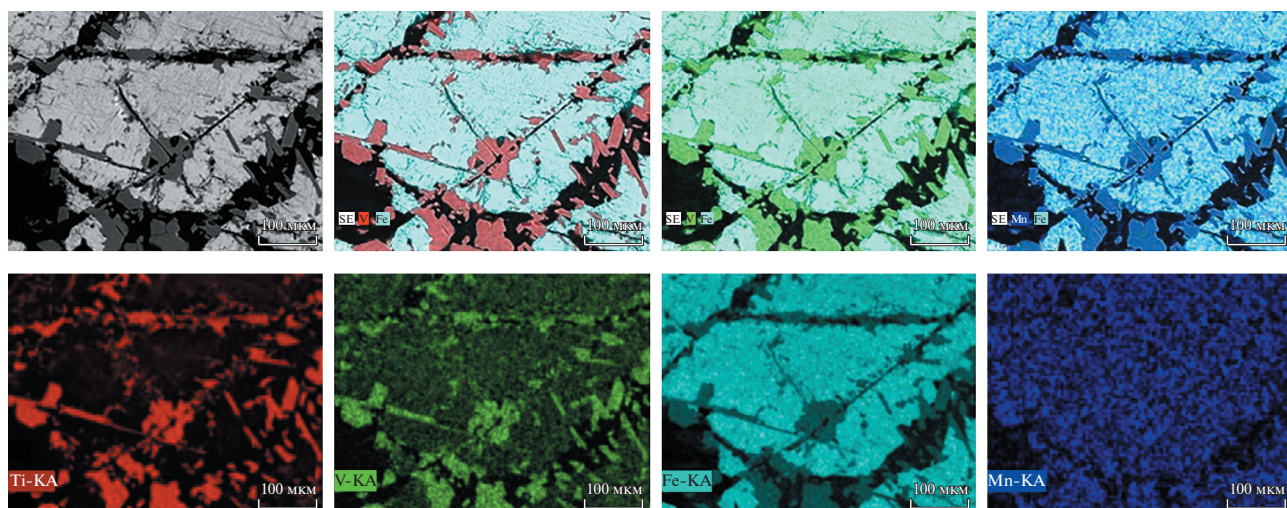
Зерна титаномагнетита подвержены мартитизации, выраженной в частичном или полном замещении магнетита гематитом. По периферии зерен магнетита и по трещинкам четко фиксируется развитие иголочек гематита с постепенным его проникновением внутрь зерна.

#### *Химический состав руды*

Исследуемые руды по содержанию TiO<sub>2</sub> относятся к высокотитанистым (табл. 2). Главными рудообразующими элементами являются железо, ванадий и титан.

Железо в исследуемой технологической пробе связано как с железосодержащими силикатами – синезеленой роговой обманкой, хлоритом и биотитом, так и непосредственно с рудными минералами: титаномагнетитом и ильменитом. Часть же-





Фиг. 5. Карта распределения химических элементов в микроагрегатах титаномагнетита паркетного строения. РЭМ.

леза, помимо основных первичных рудных минералов — титаномагнетита и ильменита, содержится в пирите, гематите и гидрооксидах.

Ванадий в руде является особо ценным элементом, образует изоморфную примесь к железу в магнетите и существенно меньшую — в ильмените. Редко фиксируется в железосодержащих силикатах, например, в роговой обманке.

Титан является вторым ценным элементом железо-титановых руд. Его содержание косвенно определяет возможность переработки руд. Титан почти полностью связан с ильменитом, и только небольшое количество содержится в магнетите и роговой обманке. Марганец, хром, кобальт и медь присутствуют в небольших количествах в виде изоморфных примесей в титаномагнетите и ильмените (фиг. 5).

Сера и фосфор фиксируются здесь в незначительном количестве. Следует отметить, что в отношении фосфора руды относятся к особо чистым.

Шлакообразующие оксиды образуют, главным образом, силикаты, и лишь некоторое количество Al и Mg входит в состав магнетита в виде изоморфной примеси. По соотношению шлакообразующих компонентов ( $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.313$  и  $0.306$ ) руды относятся к кислым. Следует иметь в виду, что благоприятный коэффициент основности сырой руды меняется в худшую сторону при обогащении руд.

#### Минеральный состав руды

Минеральный состав изучаемой технологической пробы представлен следующими рудными и нерудными минералами (мас. %): рудными (18) — ильменитом, магнетитом, титаномагнетитом, гематитом, пиритом и гидроксидами железа; неруд-

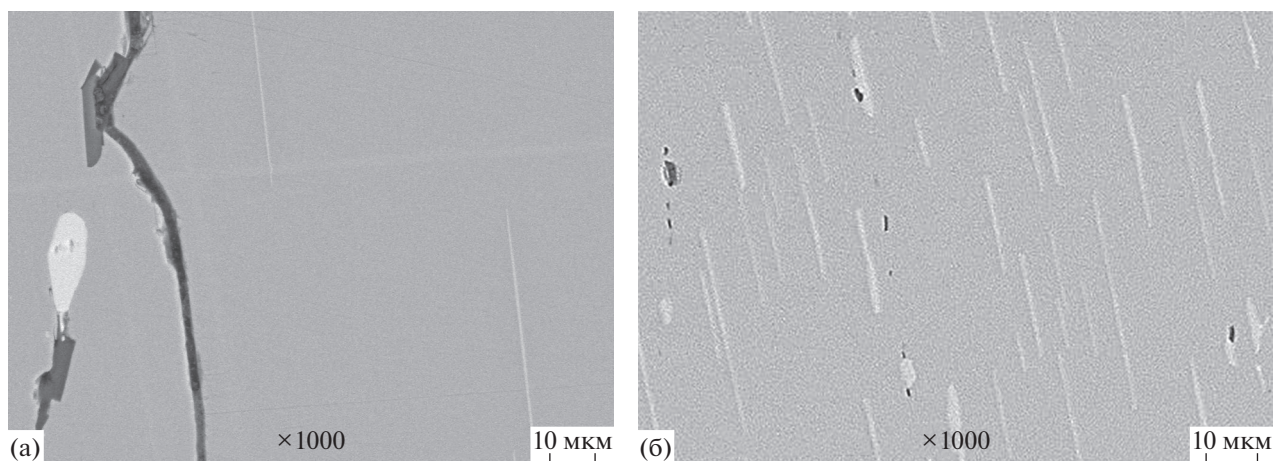
ными — в основном, амфиболом (43), хлоритом (2), плагиоклазом (27), кварцем (1), эпидотом (9), в подчиненном количестве встречаются апатит, биотит, титанит.

Рудные минералы — титаномагнетит и ильменит — встречаются здесь, большей частью, в виде минерального агрегата, являющегося продуктом распада твердого раствора “магнетит—ильменит”. Титаномагнетит подвержен преобразованиям, что обуславливает его неоднородность как в структурном, так и в фазовом отношении, осложненную процессами мартитизации.

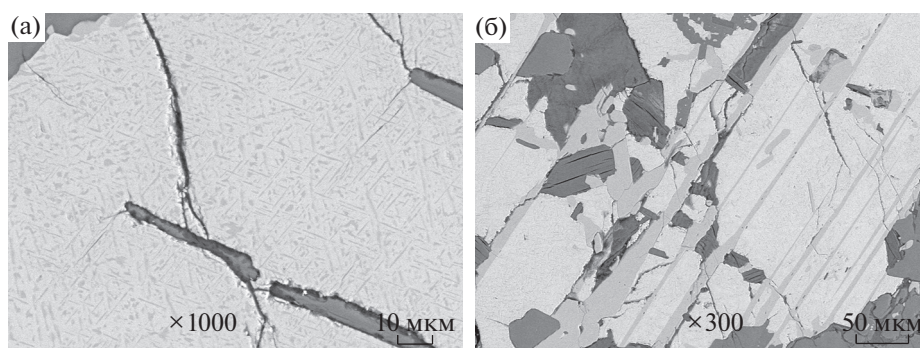
*Ильменит* представлен тремя основными морфологическими разновидностями: свободными аллотриоморфными зернами, иногда в сростаниях с титаномагнетитом; продуктами распада твердого раствора ряда ильменит—магнетит; идиоморфными и аллотриоморфными выделениями, образовавшимися в результате замещения титаномагнетита в рудных агрегатах со структурами распада твердого раствора (“облачковые структуры”).

Аллотриоморфные зерна обособленного ильменита характеризуются бухтообразными очертаниями и глубокими заливами, облекающими нерудные минералы. Внутреннее строение ильменита осложнено наличием продуктов распада твердого раствора — тонких пластин гематита. Обилие и мощность пластин сильно изменчивы, что обусловлено, вероятно, стадийностью проявления распада твердого раствора с образованием двух и более разновидностей гематита (фиг. 6а, б). Мощность пластин гематита составляет менее 3 мкм при максимальных размерах ильменита 0.8–1.2 мм.

Морфология ильменита в продуктах распада твердого раствора ряда ильменит—магнетит изменяется от пластин и ламелей до крупных сегрега-



**Фиг. 6.** Продукты распада твердого раствора ряда ильменит–гематит с образованием отдельных пластинок гематита в ильмените (а) и гемоильмените (б). Изображение в обратно-рассеянных электронах.



**Фиг. 7.** Продукты распада твердого раствора ряда магнетит–ильменит с формированием паркетного (а) и решетчатого (б) строения. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

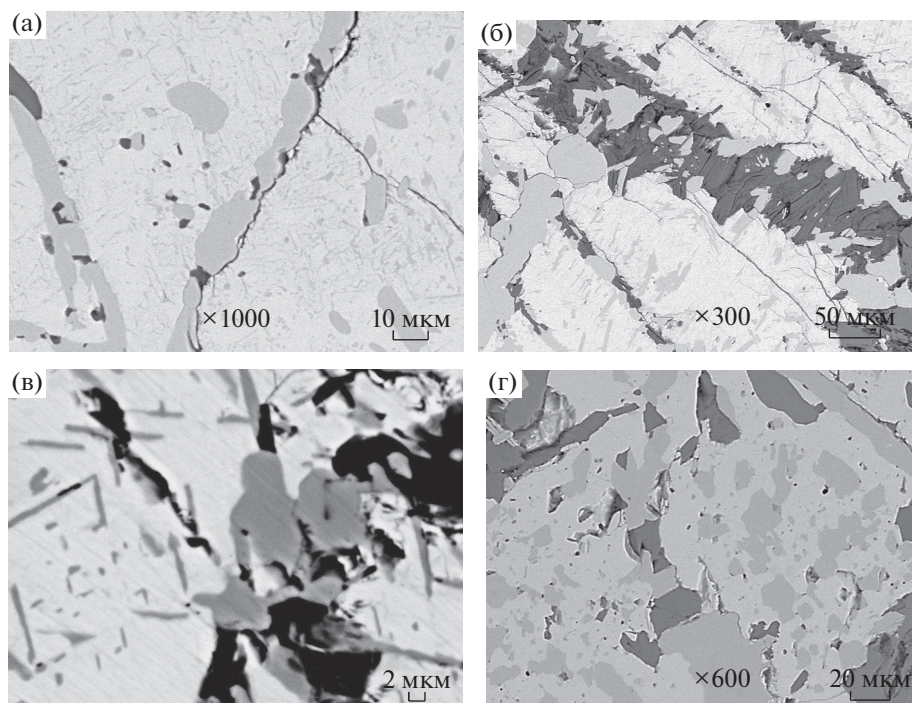
ционных обособлений. Длина пластинок достигает 10–12 мкм при ширине 1–2 мкм, а ширина ламелей составляет 4–10 мкм при длине более 100 мкм, что подтверждает отсутствие возможности механического разделения ильменита и магнетита (фиг. 7а, б).

Сегрегационные обособления ильменита представлены: аллотриоморфными зернистыми агрегатами, выполняющими полости трещин мощностью более 40 мкм с четко выраженными границами (фиг. 8а, б); аллотриоморфными обособлениями с неровными контурами, расположенными внутри или по периферии зерен магнетита, размер которых варьирует в широких пределах от 5 до 50 мкм (фиг. 8в); идиоморфными зернами от тонко- до толстотаблитчатого габитуса, локализуемыми вдоль трещин и по контурам зерен титаномагнетита с размерами кристаллов от 4 до 20 мкм (фиг. 8г).

Морфология и размеры выделений ильменита “облачковых” структур определяются исходной его формой – пластинчатой, ламелей (идиоморф-

ной) и сегрегационного обособления (аллотриоморфной), как продукта распада твердого раствора (фиг. 9).

Содержание диоксида титана в аллотриоморфных зернах ильменита варьирует от 50.15 до 52.16 мас. %, при этом количество оксида железа (II) составляет 43.55–44.05 мас. %, оксида магния – 0.24–0.37 мас. %, а оксида марганца – 0.84–1.10 мас. %. Для ильменита паркетной структуры характерно самое низкое содержание  $TiO_2$  – 47.68–50.14 мас. % при FeO и  $Fe_2O_3$ , равных 45.10–47.47 и 1.47–3.85 мас. % соответственно. С увеличением степени перекристаллизации количество  $TiO_2$  увеличивается до 48.96–50.07 мас. % для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и до 51.01–52.50 мас. % для ильменита сегрегационного обособления, а содержание FeO – 42.05–43.78 и 43.44–45.91 мас. % соответственно. Примесные компоненты при этом составляют:  $Fe_2O_3$  – 5.24–5.68 и 0.26–2.97 мас. %; MnO – 0.45–1.24 и 0.70–1.14 мас. % соответственно для ильменита



**Фиг. 8.** Морфологические типы ильменита структур сегрегационного обособления: а, б — аллотриоморфные образования, выполняющие полости трещин; в — аллотриоморфные обособления; г — идиоморфные выделения. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и сегрегационного обособления (табл. 3).

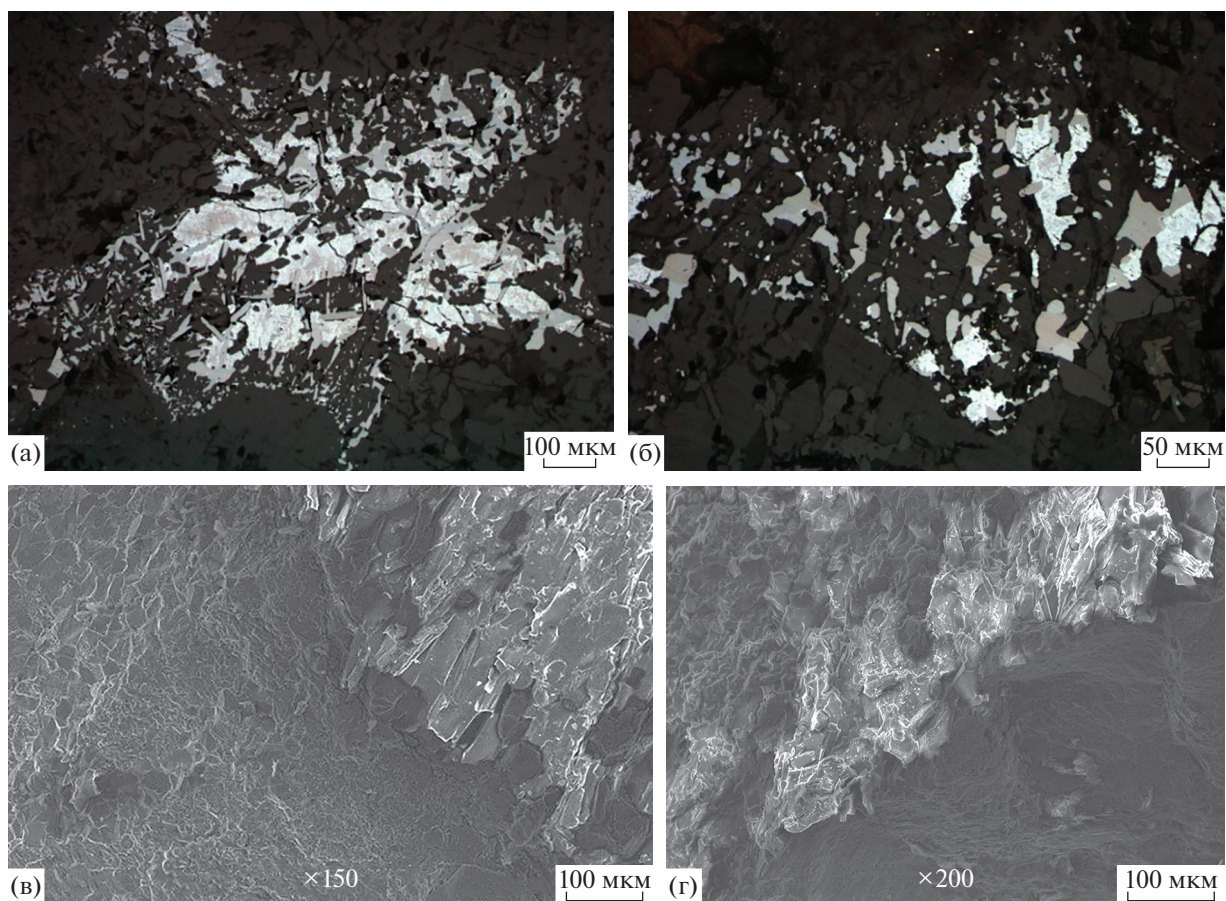
*Титаномагнетит* является характерным минералом вкрапленных руд. Обычно он образует ксеноморфные зерна, подчиняясь контурам силикатных минералов. Границы зерен титаномагнетита с силикатами неровные с частичным проникновением друг в друга. В местах соприкосновения с идиоморфными зернами плагиоклаза наблюдается прямолинейный контур. Размер зерен титаномагнетита колеблется от 0.01 до 0.4 мм с преобладанием 0.1–0.2 мм. Титаномагнетит встречается в виде отдельных зерен или микроагрегатов. В составе титаномагнетита нередко присутствуют включения плагиоклазов и роговой обманки округлой или удлиненной форм выделения. Размер включений составляет 0.05–0.01 мм.

Для титаномагнетита “паркетной структуры” характерно самое низкое содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 64.63–66.89 мас. % при  $\text{TiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , равных 0.77–1.93 и 0.89–1.09 мас. % соответственно. С увеличением степени перекристаллизации количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  увеличивается до 65.89–67.68 мас. % для титаномагнетита микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и 66.43–67.31 мас. % для титаномагнетита сегрегационного обособления, примесные компоненты при этом составляют  $\text{TiO}_2$  — 0.43–1.05 и 0.53–0.86 мас. %;  $\text{V}_2\text{O}_5$  — 0.72–1.22 и 0.83–

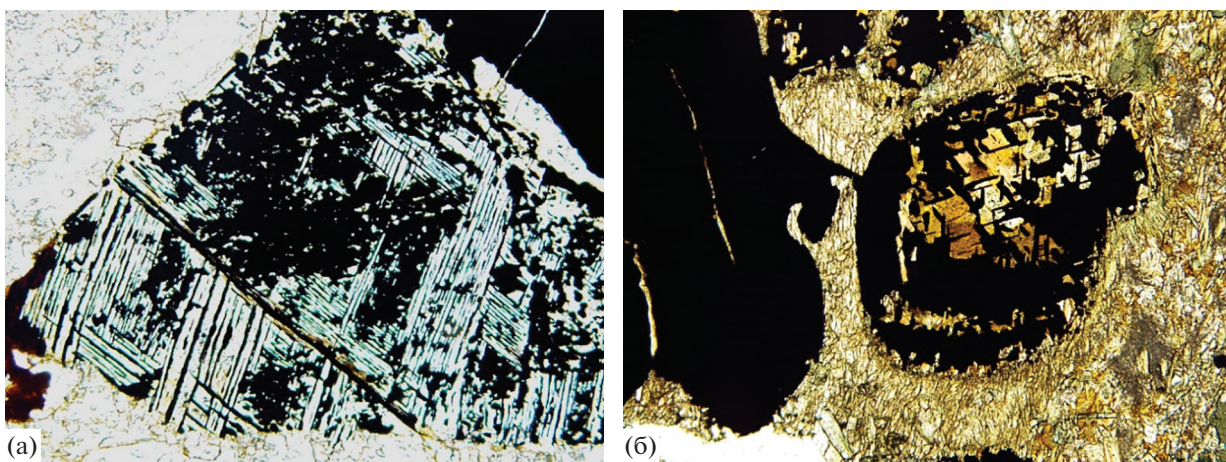
1.11 мас. % соответственно (табл. 4). Морфология и внутреннее строение титаномагнетита претерпели сильное изменение в процессе постмагматической амфиболизации габброноритов. Замещение титаномагнетита в рудных агрегатах со структурами распада твердого раствора постмагматической сине-зеленой роговой обманкой, обогащенной хлором, начинается по контурам зерен, образуя шестоватые оторочки, или по ослабленным зонам — направлениям спайности, трещинам, границам зерен (фиг. 10). Постепенное проникновение роговой обманки внутрь титаномагнетита приводит к образованию решетчатых и “облачковых” структур ильменита с реликтами титаномагнетита. Интенсивность замещения титаномагнетита различная, но в большей степени высокая.

Минеральные агрегаты титаномагнетита подвержены гипергенным процессам мартитизации — образования псевдоморфоз гематита. В рудах фиксируются разные стадии мартитизации.

На ранних этапах мартитизации гематит в виде тонких иголок развивается по периферии минеральных агрегатов титаномагнетита и вдоль ослабленных зон — границ зерен и трещин. Постепенно проникая внутрь минеральных агрегатов, гематит образует тончайшие пластинки, ориентированные по (111). Развитие пластинок приводит к формированию решетки с последующим сдушением ее ячеек (фиг. 11а). Полные псевдоморфозы гематита по маг-



**Фиг. 9.** Идиоморфные и аллотриоморфные выделения ильменита “облачковых” структур. Отраженный свет, николи параллельны (а, б); изображение во вторичных электронах (в, г).



**Фиг. 10.** Замещение титаномагнетита роговой обманкой: а — по границам зерен; б — по контуру и внутри микроагрегата. Проходящий свет, николи параллельны. Фотографии из архива В.А. Попова.

нетиту прослеживаются очень редко, обычно процесс замещения наблюдается незавершенным (фиг. 11б).

*Мессбаэровская спектроскопия  
титаномагнетит-ильменитовой руды*

Оценка дефектности структуры магнетита и содержаний примесных элементов, а также распре-

Таблица 3. Химический состав и кристаллохимическая формула ильменита. Рентгеноспектральный микроанализ

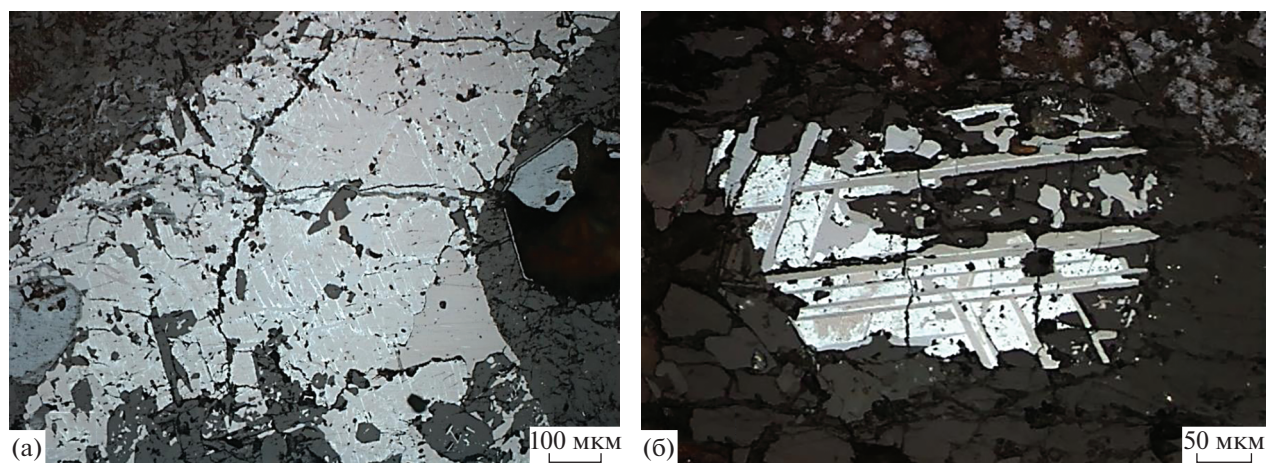
Компоненты, %													Кристаллохимическая формула			
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO		CuO	ZnO	CoO
Аллотриоморфный обособленный																
0.09	0.25	0.06	0.26	0.04	0.08	51.57	0.49	0.00	1.10	43.89	1.35	0.15	0.00	0.00	0.67	Mg <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> V <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,93</sub> Ti <sub>0,98</sub> O <sub>3</sub>
0.00	0.32	0.00	0.13	0.02	0.03	52.16	0.56	0.00	1.09	44.05	0.94	0.00	0.30	0.00	0.40	Mg <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> Cu <sub>0,01</sub> V <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,93</sub> Ti <sub>0,99</sub> O <sub>3</sub>
0.14	0.37	0.10	0.15	0.00	0.10	50.98	0.49	0.07	0.84	43.55	2.86	0.23	0.13	0.00	0.00	Ni <sub>0,01</sub> Cu <sub>0,01</sub> V <sub>0,01</sub> Mg <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,05</sub> Fe <sub>0,92</sub> Ti <sub>0,97</sub> O <sub>3</sub>
0.00	0.24	0.00	0.09	0.15	0.00	50.15	0.63	0.06	1.06	43.67	3.32	0.18	0.00	0.00	0.47	Co <sub>0,01</sub> V <sub>0,01</sub> Mg <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,06</sub> Fe <sub>0,93</sub> Ti <sub>0,96</sub> O <sub>3</sub>
0.06	0.29	0.04	0.16	0.05	0.05	51.21	0.54	0.03	1.02	43.79	2.11	0.14	0.11	0.00	0.38	
Паркетный																
0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	50.14	0.00	0.00	0.77	45.10	3.85	0.00	0.00	0.00	0.00	Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,09</sub> Fe <sub>0,94</sub> Ti <sub>0,95</sub> O <sub>3</sub>
0.12	0.31	0.14	0.22	0.00	0.00	47.68	0.88	0.00	1.21	47.47	1.47	0.08	0.00	0.00	0.43	Mg <sub>0,01</sub> V <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,12</sub> Fe <sub>0,91</sub> Ti <sub>0,91</sub> O <sub>3</sub>
0.06	0.15	0.07	0.18	0.00	0.00	48.91	0.44	0.00	0.99	46.28	2.66	0.04	0.00	0.00	0.22	
Тонкорешетчатый																
0.19	0.00	0.00	0.22	0.07	0.00	49.09	0.86	0.00	0.45	43.07	5.26	0.00	0.00	0.09	0.69	Mn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> V <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,92</sub> Ti <sub>0,94</sub> O <sub>3</sub>
0.13	0.31	0.14	0.23	0.00	0.00	48.96	0.74	0.00	1.24	42.05	5.68	0.08	0.00	0.00	0.45	Mg <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> V <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,11</sub> Fe <sub>0,89</sub> Ti <sub>0,93</sub> O <sub>3</sub>
0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	50.07	0.00	0.00	0.77	43.78	5.24	0.00	0.00	0.00	0.00	Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,10</sub> Fe <sub>0,93</sub> Ti <sub>0,96</sub> O <sub>3</sub>
0.11	0.10	0.05	0.20	0.02	0.00	49.37	0.53	0.00	0.82	42.97	5.39	0.03	0.00	0.03	0.38	
Сегрегационное обособление																
0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	51.38	0.00	0.00	0.70	45.43	2.30	0.00	0.00	0.00	0.00	Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,04</sub> Fe <sub>0,96</sub> Ti <sub>0,98</sub> O <sub>3</sub>
0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.15	51.17	0.00	0.00	0.75	44.75	2.97	0.00	0.00	0.00	0.00	Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,06</sub> Fe <sub>0,95</sub> Ti <sub>0,97</sub> O <sub>3</sub>
0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	51.83	0.00	0.00	0.72	45.72	1.58	0.00	0.00	0.00	0.00	Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,97</sub> Ti <sub>0,99</sub> O <sub>3</sub>
0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	52.33	0.00	0.00	0.76	45.91	0.82	0.00	0.00	0.00	0.00	Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,97</sub> Ti <sub>1,00</sub> O <sub>3</sub>
0.20	0.32	0.00	0.19	0.00	0.00	51.85	0.81	0.00	0.93	44.58	0.26	0.12	0.00	0.13	0.62	Mg <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> V <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,94</sub> Ti <sub>0,99</sub> O <sub>3</sub>
0.30	0.35	0.00	0.32	0.00	0.18	51.01	0.79	0.00	1.09	43.44	1.80	0.14	0.00	0.14	0.43	Mg <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> Ca <sub>0,01</sub> V <sub>0,02</sub> Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,92</sub> Ti <sub>0,97</sub> O <sub>3</sub>
0.19	0.20	0.00	0.20	0.07	0.00	52.50	0.54	0.00	1.14	43.46	1.36	0.00	0.00	0.00	0.33	Mg <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> V <sub>0,01</sub> Mn <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,92</sub> Ti <sub>1,00</sub> O <sub>3</sub>
0.10	0.12	0.00	0.20	0.01	0.05	51.73	0.31	0.00	0.87	44.76	1.58	0.04	0.00	0.04	0.20	

Примечание. Расчет кристаллохимических формул производился по кислородному методу. Цветом выделено среднее значение компонентов.

Таблица 4. Химический состав и кристаллохимическая формула магнетита. Рентгеноспектральный микроанализ

Компоненты, %													Кристаллохимическая формула			
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO		CuO	ZnO	CoO
Паркетный																
0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.84	1.07	1.99	0.32	30.95	64.63	0.00	0.00	0.00	0.00	(Mn <sub>0,01</sub> Fe <sub>0,99</sub> )(Ti <sub>0,02</sub> V <sub>0,03</sub> Cr <sub>0,06</sub> Fe <sub>1,85</sub> )O <sub>4</sub>
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.93	0.89	0.00	0.00	31.58	65.60	0.00	0.00	0.00	0.00	Fe <sub>1,00</sub> (V <sub>0,03</sub> Ti <sub>0,06</sub> Fe <sub>1,88</sub> )O <sub>4</sub>
0.13	0.09	0.00	0.25	0.03	0.07	0.77	0.92	0.02	0.07	29.89	66.89	0.20	0.07	0.00	0.61	(Ni <sub>0,01</sub> Co <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,96</sub> )(Ti <sub>0,02</sub> V <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,93</sub> )O <sub>4</sub>
0.19	0.00	0.18	0.39	0.06	0.08	1.11	1.09	0.00	0.03	30.47	65.65	0.27	0.00	0.00	0.47	(Ni <sub>0,01</sub> Co <sub>0,01</sub> Fe <sub>0,98</sub> )(Al <sub>0,01</sub> Ti <sub>0,03</sub> V <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,89</sub> )O <sub>4</sub>
0.08	0.02	0.05	0.21	0.02	0.04	1.17	0.99	0.50	0.10	30.72	65.69	0.12	0.02	0.00	0.27	
Тонкорешчатый																
0.03	0.22	0.10	0.00	0.00	0.03	0.43	0.72	0.02	0.00	29.43	67.68	0.14	0.00	0.14	1.06	(Mg <sub>0,01</sub> Co <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,94</sub> )(Ti <sub>0,01</sub> V <sub>0,02</sub> Fe <sub>1,96</sub> )O <sub>4</sub>
0.00	0.00	0.24	0.14	0.05	0.00	0.87	1.22	0.11	0.00	30.48	66.18	0.03	0.00	0.00	0.68	(Co <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,99</sub> )(Al <sub>0,01</sub> V <sub>0,02</sub> Ti <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,92</sub> )O <sub>4</sub>
0.19	0.00	0.10	0.80	0.00	0.00	1.05	0.96	0.00	0.00	30.07	65.93	0.00	0.00	0.00	0.89	(Co <sub>0,03</sub> Fe <sub>0,97</sub> )(Ti <sub>0,03</sub> V <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,92</sub> )O <sub>4</sub>
0.00	0.04	0.06	0.32	0.00	0.00	1.03	1.07	0.00	0.10	30.25	66.20	0.22	0.00	0.00	0.71	(Ni <sub>0,01</sub> Co <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,97</sub> )(Ti <sub>0,03</sub> V <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,92</sub> )O <sub>4</sub>
0.07	0.00	0.17	0.41	0.02	0.00	1.05	0.94	0.19	0.21	30.17	65.89	0.22	0.00	0.00	0.63	(Mn <sub>0,01</sub> Ni <sub>0,01</sub> Co <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,97</sub> )(Al <sub>0,01</sub> Cr <sub>0,01</sub> Ti <sub>0,03</sub> V <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,91</sub> )O <sub>4</sub>
0.05	0.04	0.11	0.28	0.01	0.00	1.06	0.97	0.05	0.05	30.33	66.25	0.10	0.00	0.02	0.66	
Сегрегационное обособление																
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65	0.87	0.00	0.00	31.17	67.31	0.00	0.00	0.00	0.00	Fe <sub>1,00</sub> (Ti <sub>0,02</sub> V <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,95</sub> )O <sub>4</sub>
0.34	0.00	0.10	0.13	0.02	0.06	0.86	1.06	0.00	0.00	30.00	66.76	0.00	0.00	0.00	0.68	(Co <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,98</sub> )(Ti <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,96</sub> )O <sub>4</sub>
0.14	0.00	0.12	0.26	0.00	0.00	0.53	0.83	0.20	0.00	30.04	67.18	0.01	0.08	0.00	0.62	(Co <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,97</sub> )(Al <sub>0,01</sub> Cr <sub>0,01</sub> Ti <sub>0,02</sub> V <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,95</sub> )O <sub>4</sub>
0.17	0.00	0.12	0.15	0.09	0.07	0.63	1.11	0.05	0.17	30.24	66.43	0.00	0.00	0.00	0.79	(Mn <sub>0,01</sub> Co <sub>0,02</sub> Fe <sub>0,98</sub> )(Al <sub>0,01</sub> Ti <sub>0,02</sub> V <sub>0,03</sub> Fe <sub>1,93</sub> )O <sub>4</sub>
0.16	0.00	0.08	0.14	0.03	0.03	0.67	0.97	0.06	0.04	30.36	66.92	0.00	0.02	0.00	0.52	

Примечание. Расчет кристаллохимических формул производился по кислородному методу. Цветом выделено среднее значение компонентов.



**Фиг. 11.** Образование псевдоморфоз гематита по титаномагнетиту с образованием решетки (а) и последующим укрупнением в виде минеральных агрегатов (б). Отраженный свет, николи параллельны.

ления железа по минералам проводилась методом ЯГР-спектроскопии, что позволило проанализировать механизм изоморфных замещений и степень изменения минералов (табл. 5) (Коровушкин, 1993, 2003).

Мессбауэровский спектр магнитного продукта вкрапленной титаномагнетит-ильменитовой руды (фиг. 12) был разложен на три секстета и три дублета. Секстет С1 в соответствии с изомерным сдвигом (0.37 мм/с), согласно данным работы (Menil, 1985), квадрупольным расщеплением (−0.18 мм/с) и магнитным полем на ядрах Fe<sup>57</sup> (515 кЭ) отвечает антиферромагнитному гематиту. Присутствие единственного секстета свидетельствует о том, что ионы Fe занимают идентичные позиции.

Ферримагнитному минералу — магнетиту — соответствуют секстеты С2 и С3. С2 обусловлен

ионами Fe<sup>3+</sup> тетраэдрической позиции, С3 — Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup> октаэдрической позиции, которые связаны электронным обменом.

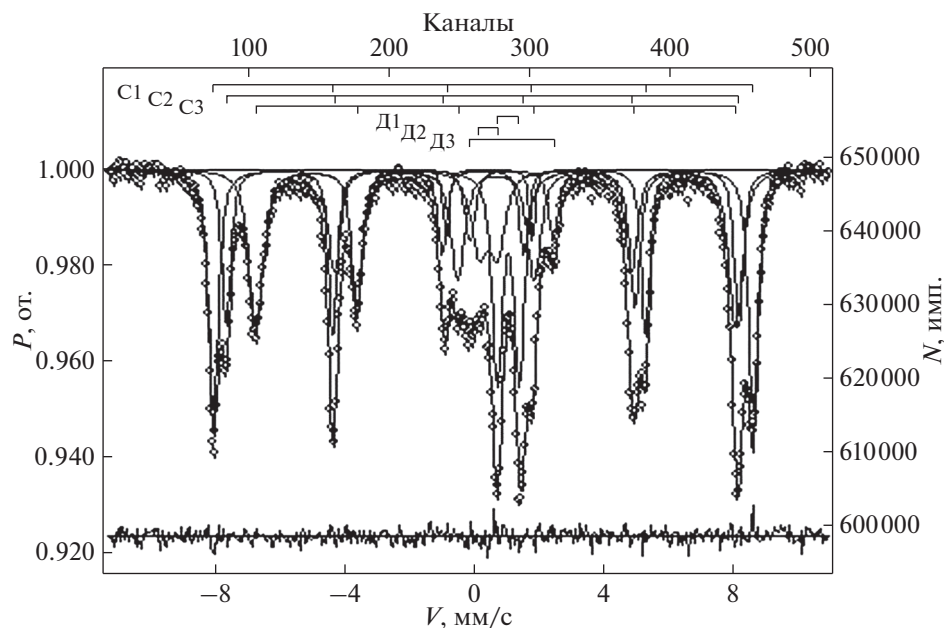
Мессбауэровские спектры магнетита характеризуются незначительными отклонениями соотношений площадей S<sub>A</sub>/S<sub>B</sub>, равными 0.66, что свидетельствует о небольших изоморфных замещениях в них. Их суммарное содержание варьирует в пределах 0.04% MeO. При x = 0.04 кристаллохимическая формула магнетита приобретает следующий вид: Fe<sup>3+</sup>[Fe<sub>0.88</sub><sup>3+</sup>Fe<sub>1.08</sub><sup>3+</sup>Me<sub>0.04</sub>]O<sub>4</sub>.

Дублет Д1 от ионов Fe<sup>2+</sup> по параметрам соответствует антиферромагнитному ильмениту, а дублет Д2 от ионов Fe<sup>3+</sup> — суммарный эффект от тонкодисперсной оксидной фазы, частично окисленного железа ильменита и силиката. Ионы Fe<sup>2+</sup> (Д3) связаны с силикатами.

**Таблица 5.** Результаты изучения магнитного продукта титаномагнетит-ильменитовой руды

Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ, мм/с	Квадрупольное расщепление Δ, мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe <sup>57</sup> H, кЭ	Площадь компонента S, %	Интерпретация
С1 (Fe <sup>3+</sup> )	0.37	−0.19	515	23.0	Fe <sup>3+</sup> гематита
С2 (Fe <sup>3+</sup> )	0.28	−0.02	489	23.7	Fe <sup>3+</sup> (тет.) магнетита
С3 (Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup> )	0.67	−0.02	357	27.8	(Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup> ) (окт.) магнетита
Д1 (Fe <sup>2+</sup> )	1.06	0.66		15.3	Fe <sup>2+</sup> ильменита
Д2 (Fe <sup>3+</sup> )	0.31	0.45		5.7	Fe <sup>3+</sup> ильменита + силиката
Д3 (Fe <sup>3+</sup> )	1.14	2.62		4.5	Fe <sup>3+</sup> силиката

Примечание. Мессбауэровская спектроскопия. Аналитик В.В. Коровушкин.



Фиг. 12. Мессбауэровские спектры вкрапленной титаномагнетит-ильменитовой руды.

Магнитное поле на ядрах  $\text{Fe}^{57}$ , химический сдвиг и квадрупольное расщепление являются менее чувствительными к небольшим изоморфным замещениям, нежели изменения интенсивностей А- и В-пиков мессбауэровского спектра магнетита (Архипенкова и др. 1976, 1985; Кудрявцева, 1988). Поскольку в стехиометрическом магнетите отношение заселенности тетраэдрической позиции к заселенности октаэдрической равно 0.5, и отношение площадей секстетов С2 к С3 ( $S_A/S_B$ ) должно быть равно 0.5. Любое нарушение соотношения свидетельствует о том, что в магнетите присутствуют изоморфные и/или механические примеси, или магнетит представляет собой член ряда магнетит–маггемит.

Магнетит богат изоморфными примесями (табл. 6), основными являются ванадий, титан, хром и марганец. Кроме изоморфных примесей, магнетиты содержат механические в виде продуктов распада твердого раствора и гематита, образующегося в результате процесса мартитизации.

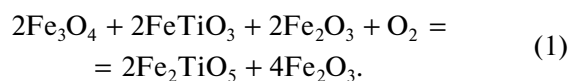
Таким образом, в руде четко прослеживается структурная и фазовая неоднородность микроагрегатов титаномагнетита и ильменита, определенная эволюцией продуктов распада твердого раствора ряда ильменит–гематит и ильменит–магнетит, осложненная процессами мартитизации и замещением роговой обманкой и хлоритом. На уровне минерального индивида – титаномагнетита – неоднородность проявляется в наличии изоморфных и механических примесей.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ТИТАНОМАГНЕТИТ-ИЛЬМЕНИТОВОЙ РУДЫ

По данным минералого-аналитических методов исследования установлено, что в период нагрева образцов протекали процессы гетерогенного окисления минералов, сопровождавшиеся их твердофазным превращением с перераспределением химических элементов между отдельными минеральными фазами и образованием более устойчивых соединений – гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), псевдобрукита ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) и рутила ( $\text{TiO}_2$ ). Максимальные твердофазные превращения достигались при наиболее длительном нагреве (фиг. 13).

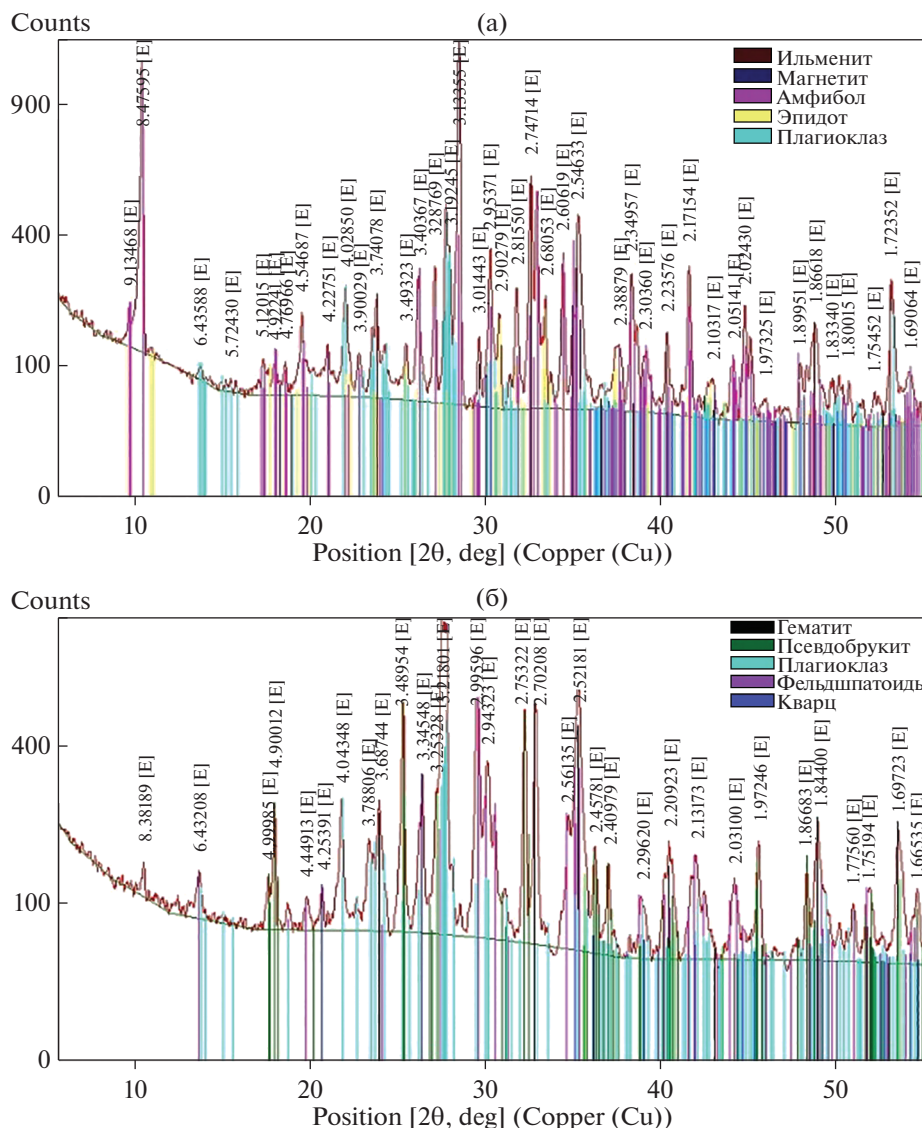
Неоднородность строения рудных микроагрегатов, выраженная в наличии участков мартитизированного титаномагнетита и зерен ильменита, обуславливает особенности протекания процессов гетерогенного окисления в микроагрегатах разных минеральных ассоциаций (фиг. 14).

В результате твердофазных превращений мартитизированный титаномагнетит с lamелями ильменита полностью претерпел изменения с формированием микроагрегатов псевдобрукит-гематитового состава (1):

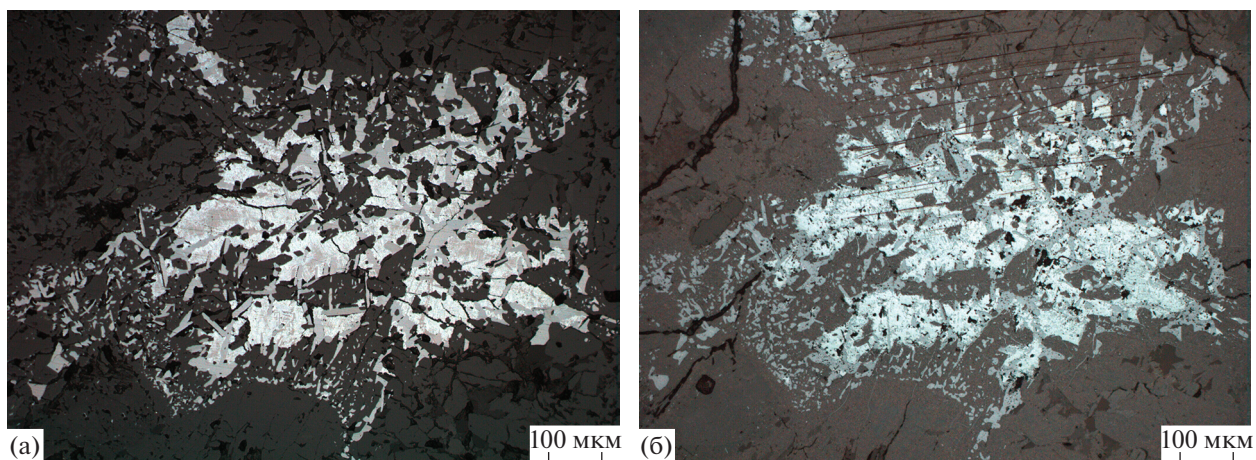


Ильменит на контакте с гематитом (2) и в индивидуализированных зернах (3) преобразовался в сложные мелкозернистые агрегаты рутил-псевдобрукитового состава:





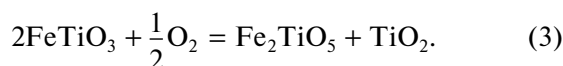
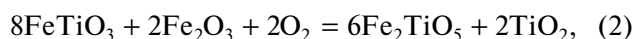
Фиг. 13. Рентгенограммы образцов исходной вкрапленной титаномagnetит-ильменитовой руды до нагрева (а) и после окислительного обжига в течение 72 ч (б). Цветными линиями показаны дифракционные линии основных минеральных фаз.



Фиг. 14. Рудный агрегат до (а) и после (б) эксперимента. Отраженный свет, николи параллельны.

**Таблица 6.** Параметры мессбауэровских спектров и состав титаномагнетитов

Соотношение площадей в ЯГР-спектре, $S_A/S_B$	Коэффициент окисления железа, $K_0 = Fe^{3+}/Fe_{общ}$	Изоморфные примеси, %	Механические примеси, %
0.66	0.43	Ti – 2.85% V – 0.63% Mn – 0.04%	Гематит, продукты распада твердого раствора ряда ильменит–магнетит



Неоднородность микроагрегатов псевдобрукит-гематитового и рутил-псевдобрукитового составов прослеживается на разных уровнях организации минерального вещества в рамках гранулометрического спектра продуктов обжига, полученных во временных интервалах, равных 24, 48 и 72 ч. На структурном уровне твердофазные превращения проявляются в образовании продуктов распада твердых растворов ряда псевдобрукит–гематит и рутил–псевдобрукит и, как следствие, центров нуклеации псевдобрукита и рутила (фиг. 11).

Эволюция продуктов распада твердых растворов проявляется в изменении строения микроагрегатов от тонкой до грубой микроструктуры с частичным сохранением первичного строения протомикроагрегатов, что четко прослеживается в материале окислительного обжига разной длительности процесса в рамках гранулометрического спектра.

Анализ продуктов обжига показал, что с уменьшением крупности материала интенсивность процесса твердофазного превращения увеличивается и является наиболее максимальной для классов – 0.25 + 0.125 и –0.125 + 0.071 мм. На уровне минерального индивида в результате диффузионных процессов фиксируется изменение химического состава вновь образованных минеральных фаз (табл. 7).

Такие превращения подтверждаются условиями возникновения продуктов распада твердых растворов, отраженных на диаграмме состояния системы  $Fe_2O_3-TiO_2$  (Бережной, 1970). При температуре 1100°C подвижность атомов становится заметной, в результате теплового возбуждения постоянно происходит местная перегруппировка атомов, способствуя перераспределению химических элементов и зарождению центров нуклеации (Патнис, 1983; Хисина, 1987).

Для псевдобрукит-гематитовых микроагрегатов изменение проявляется в постепенной гомогенизации основного минерала – гематита, выраженной в перераспределении химических элементов в пространстве с последующим очищением гемати-

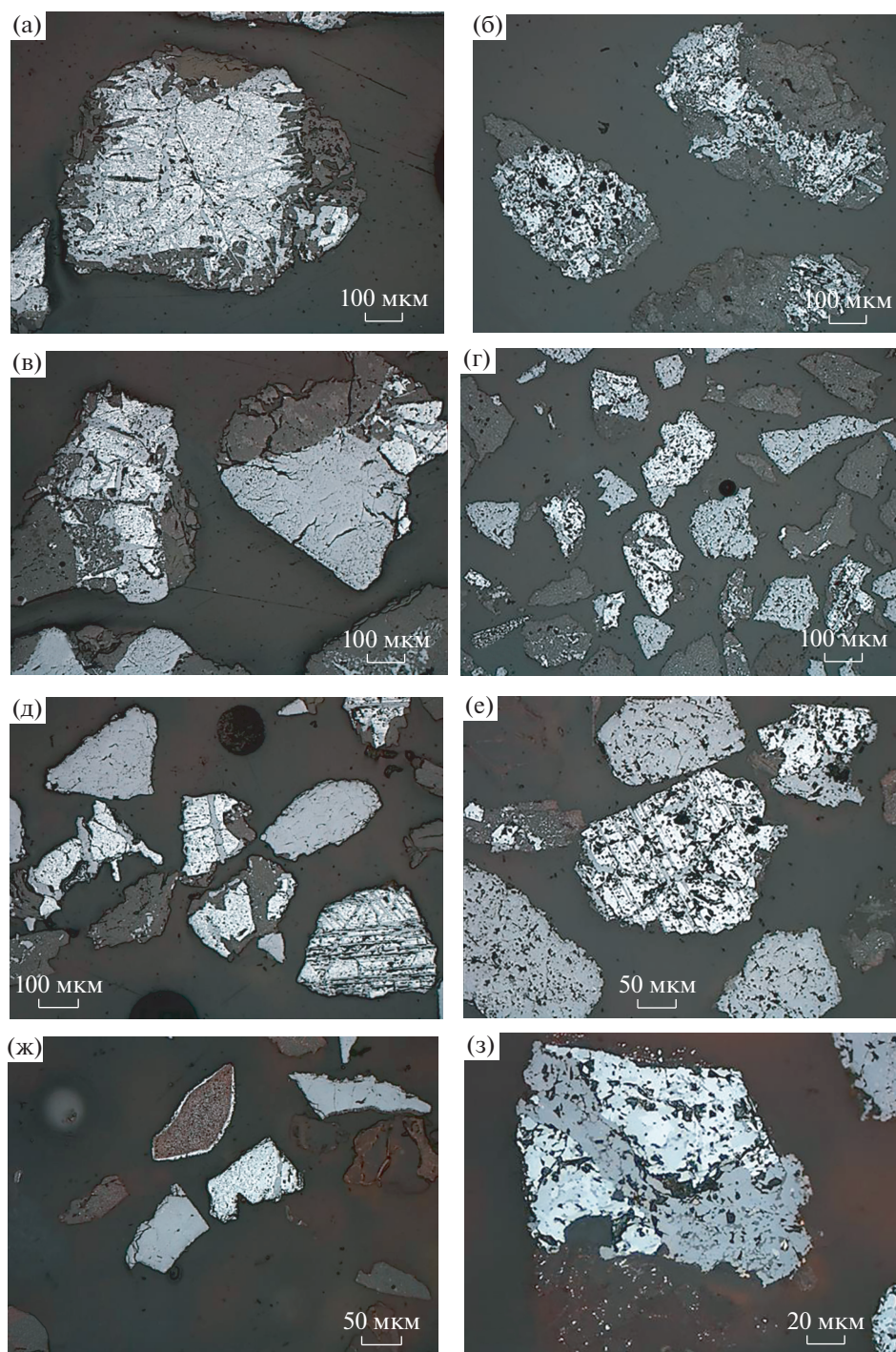
та от титана и укрупнением выделений псевдобрукита. При окислительном обжиге в течение 24 ч фиксируется густая сеть мелких выделений центров нуклеации псевдобрукита (Патнис, 1983; Хисина, 1987; Горбатова и др., 2020), как продукта распада твердого раствора (фиг. 15).

При этом содержание  $TiO_2$  в гематите составляет 3.59–5.77%, что свидетельствует об его очищении в процессе твердофазных превращений (табл. 7). С увеличением временного интервала термической обработки, равного 48 ч, происходят диффузионные процессы, количество диоксида титана достигает 12.39–12.53% (фиг. 16, табл. 8).

В течение временного интервала, равного 72 ч, перераспределение химических элементов в микроагрегатах сопровождается образованием более грубой микроструктуры – крупных выделений псевдобрукита. Это свидетельствует о том, что длительный обжиг при температуре 1100°C удерживает заметную диффузию атомов и способствует укрупнению частиц за счет перераспределения компонентов от меньших частиц к большим. Гематит характеризуется содержанием оксида железа (III) 87.80–95.20% и диоксида титана 3.19–4.90%, вероятно являющимся изоморфной примесью (табл. 7).

Сопоставление теоретического ( $Fe_2O_3 = 66.67%$ ;  $TiO_2 = 33.34%$ ) и реального химических составов псевдобрукита, полученных по данным рентгеноспектрального микроанализа, показало расхождение в содержаниях основных компонентов, обусловленное разной рудной минеральной ассоциацией микроагрегатов – псевдобрукит-гематитовой и рутил-псевдобрукитовой. Наиболее приближенный к теоретическому химический состав прослеживается в псевдобруките микроагрегатов рутил-псевдобрукитовой минеральной ассоциации (табл. 7), образовавшейся в результате твердофазного превращения в течение 72 ч.

Псевдобрукит, формирующий микроворстки в гематите, характеризуется повышенным количеством  $Fe_2O_3$ . Так, при обжиге в течение 24 ч содержание  $Fe_2O_3$  в псевдобруките составляет 62.87% (ламели) и 71.48% (микроворстки), а  $TiO_2$  – 30.76 и 21.05% соответственно. Самое высокое количество оксида железа (III) – 76.04–78.12% – присуще всем минералам псевдобрукит-гематитовых мик-



**Фиг. 15.** Микроагрегаты псевдобрукит-гематитового и рутил-псевдобрукитового составов предварительно дробленого материала вкрапленной титаномagnetит-ильменитовой руды в рамках гранулометрического спектра. Продолжительность окислительного обжига – 24 (а, в, д, ж) и 72 (б, г, е, з) ч. Отраженный свет, николи параллельны.

роагрегатов, подвергнутым термической обработке при 48 ч, что подчеркивает отсутствие конечных членов непрерывных твердых растворов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (табл. 8).

$\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , встречающийся в виде мелкозернистого агрегата с рутилом, обладает повышенным со-

держанием  $\text{TiO}_2$ . В микроагрегатах, полученных при обжиге в течение 24 ч, количество диоксида титана составляет около 40%, а оксида железа (III) – от 54.20 до 56.65%. В продуктах обжига в течение 48 ч содержание  $\text{TiO}_2$  увеличивается до 50%, что указывает на присутствие псевдобрукита не как

Таблица 7. Результаты рентгеноспектрального микроанализа (мас. %) рудных минералов

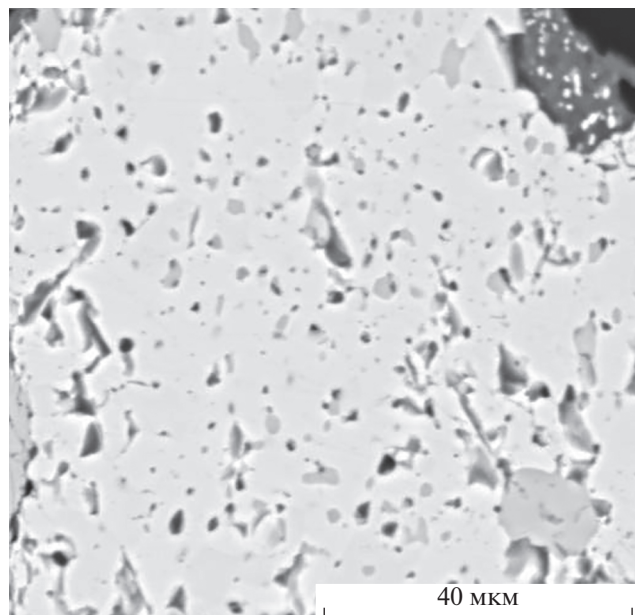
Время обжига, ч	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	CoO
Псевдобрукит (теоретические содержания Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 66.67%; TiO <sub>2</sub> = 33.34%)																
24	0.00	0.22	0.21	0.11	0.00	0.00	39.38	0.23	0.06	1.06	0.00	56.65	0.00	0.00	0.00	0.56
	0.18	1.76	0.47	0.04	0.00	0.04	39.98	0.39	0.00	0.93	0.00	54.20	0.00	0.00	0.00	0.46
	0.00	0.08	0.08	0.00	0.05	0.00	30.76	0.93	0.09	0.21	0.00	62.87	0.08	0.00	0.00	0.49
	0.00	0.00	0.06	0.13	0.00	0.17	21.05	1.46	0.04	0.14	0.00	71.48	0.10	0.00	0.00	0.42
	0.00	0.20	0.00	0.21	0.00	0.04	28.24	1.57	0.00	0.31	0.00	65.34	0.06	0.00	0.00	0.26
48	0.20	0.43	0.11	0.06	0.00	0.04	43.10	0.64	0.00	1.01	0.00	51.70	0.10	0.00	0.00	0.28
	0.00	0.27	0.23	0.11	0.01	0.00	50.44	0.48	0.00	0.61	0.00	46.25	0.14	0.00	0.00	0.63
	0.00	1.21	0.59	0.00	0.00	0.00	16.06	0.59	0.04	0.35	0.00	76.04	0.00	0.00	0.00	0.37
	0.16	2.57	0.79	0.11	0.00	0.06	13.09	0.18	0.09	0.21	0.00	78.12	0.00	0.00	0.00	0.67
72	0.00	0.17	0.60	0.19	0.00	0.11	33.51	0.82	0.00	0.16	0.00	62.71	0.00	0.00	0.00	0.35
	0.00	0.43	0.25	0.11	0.00	0.00	36.36	1.09	0.00	1.02	0.00	57.58	0.09	0.00	0.00	0.36
	0.00	0.78	0.38	0.00	0.00	0.07	33.63	0.52	0.07	0.00	0.00	60.18	0.33	0.00	0.00	0.21
	0.04	0.27	0.25	0.02	0.04	0.08	35.21	0.64	0.00	1.33	0.00	59.38	0.06	0.19	0.00	0.63
Рутил (теоретические содержания TiO <sub>2</sub> = 100%)																
24	0.07	0.10	0.15	0.11	0.06	0.00	90.76	1.70	0.00	0.17	0.00	6.95	0.13	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.10	0.04	0.04	0.00	0.00	73.28	0.61	0.13	0.35	0.00	21.02	0.27	0.00	0.00	0.17
48	0.00	0.28	0.19	0.19	0.00	0.00	78.15	0.96	0.00	0.22	0.00	14.54	0.06	0.00	0.00	0.13
	0.00	0.27	0.34	0.04	0.00	0.08	52.58	0.86	0.00	0.66	0.00	39.81	0.09	0.00	0.00	0.08
72	0.00	0.00	0.21	0.19	0.00	0.08	94.30	1.21	0.00	0.06	0.00	3.46	0.00	0.00	0.00	0.14
	0.11	0.25	0.23	0.24	0.05	0.15	87.01	1.46	0.13	0.25	0.00	7.59	0.03	0.00	0.11	0.00
Гематит (теоретические содержания Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100%)																
24	0.00	0.00	0.06	0.26	0.00	0.04	3.59	0.43	0.12	0.22	0.00	91.01	0.22	0.00	0.00	0.63
	0.07	0.10	0.28	0.06	0.02	0.07	4.94	0.25	0.00	0.40	0.00	89.69	0.10	0.00	0.00	0.44
	0.00	0.80	0.36	0.17	0.00	0.10	5.77	0.36	0.00	0.57	0.00	87.96	0.00	0.00	0.00	0.78
48	0.00	2.07	0.89	0.11	0.00	0.07	12.39	0.13	0.00	0.17	0.00	76.58	0.08	0.00	0.00	0.37
	0.00	2.22	2.76	0.41	0.00	0.17	12.53	0.34	0.07	0.21	0.00	77.71	0.23	0.00	0.00	0.47
72	0.00	0.71	0.64	0.00	0.00	0.00	4.90	0.38	0.00	0.54	0.00	87.80	0.00	0.00	0.00	0.86
	0.44	0.66	0.25	0.06	0.01	0.23	3.60	0.43	0.00	0.53	0.00	90.49	0.23	0.03	0.00	0.94
	0.54	0.00	0.19	0.06	0.02	0.10	3.37	0.25	0.00	0.45	0.00	95.20	0.03	0.15	0.16	0.82

отдельной минеральной фазы, а как твердого раствора рутил-псевдобрукитового состава. Следовательно, псевдобрукит в пробах встречается как крайний член или как фаза промежуточного состава продуктов распада твердых растворов ряда рутил–псевдобрукит и псевдобрукит–гематит.

Анализ химического состава рутила подтверждает наличие Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наблюдается положительная динамика уменьшения содержания оксида железа (III) с увеличением времени обжига, макси-

мальное значение TiO<sub>2</sub> достигается при нагреве в течение 24 и 72 ч (табл. 7). Для рутила, образовавшегося в процессе температурной обработки при 48 ч, характерно пониженное значение диоксида титана, связанное с диффузионными процессами. Он является нестехиометричным за счет обогащения Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что приводит к возникновению пересыщенного твердого раствора (табл. 8).

Таким образом, минеральные фазы микроагрегатов псевдобрукит-гематитового и рутил-псев-



**Фиг. 16.** Микроагрегат псевдобрукит-гематитового состава. Изображение в обратно-рассеянных электронах.

добррукитового составов, образовавшиеся в результате твердофазных превращений при временном интервале, равном 24 и 72 ч, большей частью относятся к конечным членам твердых растворов с содержанием  $Fe_2O_3$  (для рутила) и  $TiO_2$  (для гематита), приемлемым в качестве изоморфной примеси. Микроагрегаты (при  $t = 48$  ч) сложены нестехиометричными минеральными фазами – промежуточными продуктами твердого раствора (фиг. 17).

Полученные данные хорошо согласуются с диаграммой системы  $Fe_2O_3-TiO_2$  (фиг. 18). В поле  $Fe_2O_{3,тв.р.}-Fe_2TiO_5$  диаграммы состояния при температуре  $1100^\circ C$  происходит преобразование мартитизированного титаномагнетита с тонкими вростками ильменита в собственно гематит

**Таблица 8.** Химический состав рудных минералов в точках и по площади, мас. %. Рентгеноспектральный микроанализ

№	Fe	Ti
<i>гематит</i>		
1	53.56	7.43
S1	54.35	7.51
<i>псевдобрукит</i>		
2	53.18	9.63
3	54.64	7.85

(твердый раствор гематита и псевдобрукита) и мелкие зерна псевдобрукита.

В связи с тем, что в магнетите содержится ильменит, в полученном гематите образуются зародыши псевдобрукита. С течением времени зародыши начинают расти и укрупняться. Этот процесс успешно реализуется с увеличением времени выдержки образцов в печи. Изменение ильменита при твердофазных превращениях протекает в поле  $Fe_2TiO_5-TiO_2$  диаграммы состояния с образованием псевдобрукита и рутила (как крайних членов твердого раствора) и промежуточных фаз псевдобрукит-рутилового состава.

Полученные результаты эксперимента позволили проследить процесс твердофазного превращения титаномагнетита и ильменита в более устойчивые минеральные фазы и выявить зависимость степени однородности рудных микроагрегатов от крупности используемого дробленого материала и временного интервала окислительного обжига.

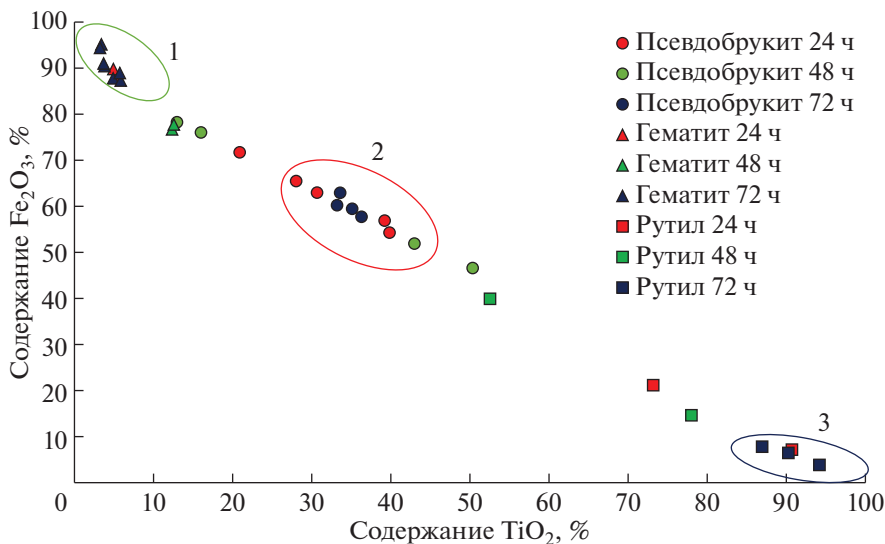
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы, протекающие в минеральных агрегатах титаномагнетита и ильменита при окислительном обжиге, можно классифицировать как твердофазные превращения рудных минералов при заданных физико-химических параметрах (температуры, давления и окислительно-восстановительного потенциала). Одним из частных случаев проявлений твердофазных превращений является гипогенная мартитизация.

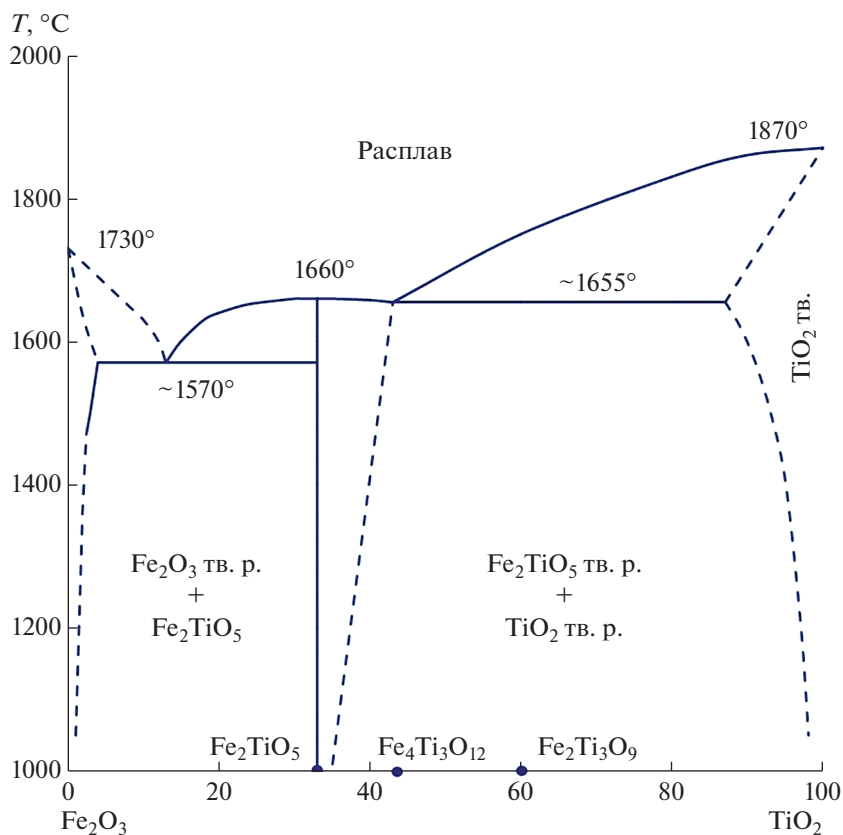
Твердофазные превращения минеральных агрегатов мартитизированного титаномагнетита и ильменита с характерными структурами распада твердых растворов ряда магнетит–ильменит и ильменит–гематит при окислительном обжиге ( $1100^\circ C$ ) влекут за собой существенные качественные изменения. Степень преобразования минеральных агрегатов напрямую зависит от длительности эксперимента. Необходимо учесть, что параллельно происходит преобразование силикатной составляющей.

Начальный этап твердофазных превращений мартитизированного титаномагнетита обуславливает его окисление с частичной потерей ионов железа и очищением протоминерала от титана с нарушением строения микроагрегатов титаномагнетита. В зернах вновь образованного гематита присутствует значительное количество свободных обособлений псевдобрукита. Дальнейшая собирательная перекристаллизация псевдобрукита в гематите приводит к объединению мелких обособлений псевдобрукита в более крупные зерна.

Непосредственно ильменит в процессе окислительного обжига претерпевает значительные преобразования с формированием более устойчивых фаз



**Фиг. 17.** Химический состав гематита, псевдобрукита, рутила и промежуточных фаз, по данным рентгеноспектрального микроанализа. В овалах показаны теоретические составы минералов: 1 – гематита ( $Fe_2O_3$ ); 2 – псевдобрукита ( $Fe_2TiO_5$ ); 3 – рутила ( $TiO_2$ ).



**Фиг. 18.** Диаграмма состояния системы  $Fe_2O_3-TiO_2$  (Бережной, 1970).

псевдобрукита и рутила при заданных физико-химических параметрах. При собирательной перекристаллизации фиксируется укрупнение зерен рутила.

Химический состав вновь образованных минералов – гематита, псевдобрукита и рутила – в условиях твердофазных превращений изменяется

закономерно и полностью зависит от степени их преобразования.

Вновь сформированные минералы большей частью являются твердыми растворами. Гематит как продукт преобразования мартитизированного магнетита содержит до 4.90 мас. % диоксида титана. Рутил образует ограниченные твердые растворы с псевдобрукитом, что наблюдается в продуктах термической обработки руды. Установлено, что с уменьшением крупности дробленого материала интенсивность процесса твердофазного превращения увеличивается, поэтому оптимальными классами для максимального преобразования исходных минеральных фаз являются  $-0.25 + 0.125$  и  $-0.125 + 0.071$  мм.

Таким образом, экспериментально полученные данные показали, что уменьшение степени неоднородности минерального и химического составов в технологической пробе вкрапленных ильменит-титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения в процессе их окислительного обжига положительно скажется на раскрываемости вновь образованных железо- и титансодержащих минералов в технологических продуктах и в целом повысит извлечение титана в технологические продукты различного типа.

Наряду с этим необходимо отметить, что проделанный цикл экспериментальных исследований по повышению качества технологических продуктов обогащения руд Медведевского месторождения путем их высокотемпературного окислительного обжига представляет несомненный интерес и для специалистов геологического профиля. В первую очередь это касается геологов, занимающихся прогнозом переработки руд с учетом процессов формирования магматогенных магнетит-ильменитовых месторождений, широко варьирующих как по составу руд (от низко- до высокотитанистых), так и по *PT*-условиям их формирования (месторождения различных фаций глубинности) и отличающихся режимом кислорода и составом летучих элементов-минерализаторов (хлора, фтора и др.).

Особый интерес для подобных исследований представляют среднерифейские месторождения (Маткальское, Копанское, Медведевское и Кусинское) Кусинско-Копанской группы на Южном Урале, заключающие в себе крупные запасы титана (около 7 млрд т), а также ванадия и железа. Данные месторождения различаются минеральным составом и условиями формирования, что определяется их локализацией в древней (1390–1350 млн лет) тектонически весьма мобильной рифтовой структуре.

Месторождения Кусинско-Копанской группы сформировались на разной глубине и при различных температурах, давлениях, в условиях существенных вариаций режима кислорода и летучих

элементов-минерализаторов, что и определило особенности минерального состава ильменитовых и титаномагнетитовых руд отдельных месторождений. С ростом глубины формирования месторождений в составе рудного титаномагнетита последовательно снижаются содержания титана: малоглубинное Копанское месторождение – до 15 мас. %  $TiO_2$ , менее глубинное Медведевское месторождение – до 10–13 мас. %, наиболее глубинное Кусинское месторождение – до 6 мас. % и растет содержание ванадия (от 0.5 до 1.5 мас. %) и хрома (от 0.1 до 2.5 мас. %). В рудах наиболее глубинного северного Кусинского месторождения растет (до 40%) количество первично обособленного магматогенного легкообогатимого ильменита в парагенезисе с наименее титанистым магнетитом. Следует отметить, что на месторождениях фиксируется гипергенная рудная минерализация, выраженная, в первую очередь, образованием гематита.

Экспериментальные данные, как было отмечено выше, позволяют получить представление о возможных парагенетических минеральных ассоциациях, образующихся в процессе твердофазных превращений, направленных как на изменение минерального состава руды, так и на преобразование ее строения. Присутствие гематита и псевдобрукита в одной минеральной ассоциации свидетельствует о высокотемпературном процессе изменения руды при повышенных значениях окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и кислотности (рН).

Наличие мартитизированного титаномагнетита в тонких сростаниях с ильменитом в высокотитанистых ильменит-титаномагнетитовых рудах предопределяет выбор технологии их переработки. Поскольку в мартитизированных рудах уже запущен природный процесс окисления магнетита, то при окислительном обжиге происходит ускорение твердофазного превращения магнетита и ильменита с образованием новых более устойчивых фаз. На примере месторождений Южного Урала хорошо прослеживается выбор способа переработки руд. Так, низкотитанистые руды Кусинского месторождения с обособленными выделениями ильменита и магнетита эффективно перерабатываются традиционными методами обогащения – магнитной сепарацией с последующей флотацией. А месторождения высокотитанистых руд на данный момент не отрабатываются в связи с отсутствием эффективных технологий обогащения. Исследования позволяют на этапе проведения реверсионных работ, с учетом выявленных закономерностей, обосновать целесообразность дальнейших геологоразведочных работ при данном уровне развития технологий переработки высокотитанистых ильменит-титаномагнетитовых руд со сложным строением.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны анонимным рецензентам за полезные замечания.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А18-118052590029-6, в ИГГ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Архипенкова А.Я., Зайцева Г.М., Коровушкин В.В.* Магнетит из железорудных месторождений Юга Сибирской платформы // *Материалы по геологии полезных ископаемых Восточной Сибири.* Иркутск: Востсибкнигиздат, 1976.
- Архипенкова А.Я., Зайцева Г.М., Коровушкин В.В.* Магнетит из руд Коршуновского и Рудногорского месторождений // *Восточная Сибирь: Минералогический журнал.* 1985. Т. 7. С. 62–67.
- Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова Думка, 1970. 544 с.
- Жилева В.А., Кудрявцева Г.П., Сергеева Н.Е.* Зависимость коэрцитивных спектров от особенностей состава и строения ферритмагнетиков // *Геоманн. и аэрон.* 1974. Т. XIV. № 5. С. 892–898.
- Горбатова Е.А., Пирогов Б.И., Колкова М.С., Сысоев В.И., Иоспа А.В.* Однородность микроагрегатов псевдобрукит-гемагитового состава, проявляющаяся при окислительном обжиге титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения // *Разведка и охрана недр.* 2020. № 6. С. 47–52.
- Карпова О.В.* Титаномагнетитовые руды Южного Урала. М.: Наука, 1974. 152 с.
- Коровушкин В.В.* ЯГР-спектроскопия в практике геолого-минералогических работ. (Лабораторные и технологические исследования минерального сырья: Обзор). М.: АО “Геоинформмарк”, 1993. 39 с.
- Коровушкин В.В.* Кристаллохимия минералов железа и олова в решении задач прикладной минералогии (по данным мессбауэровской спектроскопии): автореф. дис. ... док. геол.-мин. наук: 25.00.05. М., 2003. 196 с.
- Кудрявцева Г.П., Гаранин В.К., Жилева В.А., Трухин В.И.* Магнетизм и минералогия природных ферритмагнетиков. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. 295 с.
- Кудрявцева Г.П.* Ферритмагнетизм природных окислов. М.: Недра, 1988. 232 с.
- Несговорова Л.А.* Лабораторные исследования проб руды Медведевского месторождения: отчет о НИР. Екатеринбург: ТОО “Уралмеханобр-Технология”, 1993.
- Мальшев И.И., Пантелеев П.Т., Пэк А.В.* Титаномагнетитовые месторождения Урала. Изд-во АН СССР, 1934.
- Мясников В.С.* Некоторые особенности титаномагнетитовых руд Южного Урала и проявления в них метаморфизма // *Геология руд. месторождений.* 1959. № 2. С. 49–62.
- Патнис А.* Основные черты поведения минералов. Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 304 с.
- Пирогов Б.И., Броничская Е.С., Астахова Ю.М., Волков Е.С.* Особенности вещественного состава титаномагнетитовых руд магматического генезиса, определяющие их обогатимость // *Разведка и охрана недр.* 2013. № 2. С. 47–51.
- Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания / Под ред. А.Г. Бетехтина. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. литры, 1962. 1132 с.
- Ферштатер Г.Б., Холоднов В.В., Прибавкин С.В., Бородин Н.С., Бочарникова Т.Д.* Рифтогенный магматизм и оруденение Южного Урала // *Геология руд. месторождений.* 2005. Т. 47. № 5. С. 421–443.
- Фоминых В.Г.* Титаномагнетиты пород Кусинской габбро-диабазовой интрузии // *Минералы месторождений полезных ископаемых Урала.* Свердловск: УФАИ СССР, 1968. С. 24–27.
- Фоминых В.Г.* Условия образования титаномагнетитовых месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1979. С. 57–79.
- Хисина Н.Р.* Субсолидусные превращения твердых растворов породобразующих минералов. М.: Наука, 1987. 208 с.
- Холоднов В.В., Шагалов Е.С.* Верхний и нижний возрастные рубежи среднерифейских рудоносных (Ti–Fe–V) интрузий Кусинско-Копанского комплекса на Южном Урале: U–Pb датирование цирконов Медведевского месторождения // *ДАН.* 2012. Т. 446. № 4. С. 432–437.
- Холоднов В.В., Шагалов Е.С., Бочарникова Т.Д.* К вопросу об установлении верхнего возрастного предела формирования рудоносных интрузий Кусинско-Копанского комплекса: U–Pb датирование циркона из поздних гранитов Медведевского месторождения // *Литосфера.* 2012. № 3. С. 99–109.
- Холоднов В.В., Шагалов Е.С., Бочарникова Т.Д., Коновалова Е.В.* Состав и условия формирования Ti–Fe–V оруденения в дупироксеновом габбро Медведевского месторождения (Ю. Урал). Часть I. Петрохимическая и геохимическая характеристика пород и руд // *Литосфера.* 2015. № 6. С. 69–82.
- Холоднов В.В., Шагалов Е.С., Бочарникова Т.Д., Коновалова Е.В.* Состав и условия формирования Ti–Fe–V оруденения в дупироксеновом габбро Медведевского месторождения (Ю. Урал). Ч. 2. Стадийность рудообразования – как результат эволюции рудоносного расплава // *Литосфера.* 2016. № 2. С. 48–70.
- Холоднов В.В., Ферштатер Г.Б., Шагалов Е.С., Шардакова Г.Ю.* Рифейский магматизм и рудообразование, предшествующие раскрытию Уральского палеоокеана (западный склон Южного Урала) // *Литосфера.* 2017. № 2. С. 5–27.
- Цветков А.И., Щепочкина Н.И., Матвеева Н.А.* О природе пластинчатых образований в титаномагнетите // *Изв. АН СССР.* М.: Наука, 1965. Вып. 2. С. 16–32.
- Чернышева Л.В., Зайцева Г.М.* Кристаллохимия магнетита, его магнитные свойства и физико-химические условия образования // *Минералогия и геохимия железорудных месторождений Урала: сб. статей.* Свердловск: УНЦ АН СССР, 1974. С. 3–17.
- Чернышева Л.В., Смелянская Г.А., Зайцева Г.М.* Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценке рудных месторождений. М.: Недра, 1981. 235 с.
- Юдин Б.А.* Окисные железо-титановые и железные руды магматических формаций Карелии и Кольского



полуострова. Петрозаводск: Карел. фил. АН СССР, 1987. 213 с.

Юрьев Б.П., Брук Л.Б., Спиринов Н.А., Шешуков О.Ю., Гольцев В.А., Шевченко О.И., Метелкин А.А. Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей: научная монография / М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВО "УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина", Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018. 310 с.

Akimoto S.T. Katsura M. Ioshida Magnetic properties of  $TiFe_2O_4-Fe_3O_4$  system and their change with oxidation // J. Geomagnet. Geoelectr. 1957. V. 9. P. 165–175.

Basta E.Z. Accurate determination of the cell dimensions of magnetite // Min. Mag. 1957. V. 34. № 237.

Duchesne J.C. Microtextures of Fe-Ti oxide minerals in the South-Rogeland anortositic complex (Norway) // Annales Soc. Geol. Belgique. T. 93. 1970. № 3. P. 527–544.

Menil F. Systematic trends of  $^{57}Fe$  Mössbauer isomer shifts in (FeOn) and (FeFn) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (–Fe) (where X is O or F and T element with a formal positive charge) // J. Phys. and Chem. Solids. 1985. V. 46. № 7. P. 763–789.

Price G.D. Exsolution microstructures in titanomagnetites, and their magnetic significance // Phys. Earth Planet. Inter. 1980. V. 23. P. 2–12.

Price G. D. Subsolidus phase relations in the titanomagnetite solid solution series // Am. Mineral. 1981. V. 66. P. 751–758.

Salehi H., Aghajani H., Salimkhani H. Isothermal and kinetic studies on oxidation roasting of Kahnooj ilmenite concentrate // Chemical engineering transactions. 2018. V. 66. P. 397–402.

Tasaki A., S. Lida. Magnetic properties of a synthetic single crystal of  $\alpha-Fe_2O_3$  // J. Phys. Soc. Japan. 1963. V. 8. № 8. P. 1148–1154.

Khramov D.A., Glazkova M.A., Rusakov V.S., Urusov V.S. The experimental modeling of air oxidation ilmenite // Electronic Scientific Information Journal "Herald of the Department of Earth Sciences RAS". 2003. № 1 (21).

Walpole E.A., Winter J.D. The Austpac ERMS and EARS processes for the manufacture of high-grade synthetic rutile by the hydrochloride leaching of ilmenite // Proceedings of Chloride Metallurgy. 2002. 2. Montreal, Canada, October 2002. P. 401–415.

Zhang W., Zhu Z., Cheng C.Y. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. Iss. 3–4. July 2011. P. 177–188.