

**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный  
технический университет им. Г.И. Носова»  
(ФГБОУ ВО «МГТУ им Г.И. Носова»)**

*На правах рукописи*

**Колкова Мария Сергеевна**

**Минералого-технологические особенности железо-титановых руд  
Медведевского месторождения**

**Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография**

**Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук**

**Научный руководитель:  
доктор геолого-минералогических  
наук, доцент Горбатова Е.А.**

Магнитогорск, 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ</b> .....	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1 СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ</b> .....	11
<b>1.1 Минерально-сырьевая база железо-титановых руд магматогенного происхождения</b>	11
<b>1.2 Практика и перспективы переработки титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд</b> .....	16
<b>1.3 Технологические свойства рудных минералов</b> .....	22
<b>1.3.1 Микротвердость</b> .....	23
<b>1.3.2 Магнитные свойства</b> .....	26
<b>2 ГЕОЛОГИЯ МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-ТИТАНОВЫХ РУД И СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ</b> .....	30
<b>2.1 Краткая геологическая характеристика месторождения</b> .....	30
<b>2.2 Существующие технологии переработки железо-титановых руд Медведевского месторождения</b> .....	38
<b>3 МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖЕЛЕЗО-ТИТАНОВЫХ РУД</b> .....	41
<b>3.1 Текстурно-структурные характеристики вкрапленных железо-титановых руд</b> .....	41
<b>3.2 Химический состав железо-титановых руд</b> .....	47
<b>3.3 Минеральный состав вкрапленных руд</b> .....	51
<b>3.4 Анализ раскрытия минералов в процессе дробления</b> .....	66
<b>4 ПОВЕДЕНИЕ МИКРОАГРЕГАТОВ ТИТАНОМАГНЕТИТА И ИЛЬМЕНИТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ</b> .....	72
<b>4.1 Кристаллохимические и морфоструктурные особенности рудных минералов и микроагрегатов, определяющие их магнитные свойства</b> .....	72
<b>4.2 Постановка эксперимента поведения рудных минералов под воздействием внешнего магнитного поля</b> .....	76
<b>4.3 Влияние минералогических особенностей продуктов сепарации на их распределение</b> .....	78
<b>4.4 Анализ раскрытия рудных и нерудных микроагрегатов в продуктах сепарации</b> .....	86
<b>5 НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ И ФАЗОВОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ РУДНЫХ МИКРОАГРЕГАТОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА</b> .....	91
<b>5.1 Возможности преобразования рудных микроагрегатов в результате их твердофазных превращений</b> .....	91

<b>5.2 Постановка эксперимента по твердофазному превращению титаномагнетита при термической обработке в окислительной среде .....</b>	<b>93</b>
<b>5.3 Твердофазные превращения в рудных микроагрегатах .....</b>	<b>95</b>
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>108</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>110</b>

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ВАК – Высшая Аттестационная Комиссия

ОГ – оптико-геометрический анализ

ОМ – методы оптической микроскопии

РСМА – рентгеноспектральный микроанализ

РТР – распад твердого раствора

ФГБУ «ВИМС» – Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского»

ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова» – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

ГБЗ – Государственный баланс запасов

Ab – альбит

Hbl – роговая обманка

Pbs – псевдобрукит

Ilm – ильменит

Pl – плагиоклаз

Tmt – титаномагнетит

Ttn – титанит

ММС – мокрая магнитная сепарация

СМС – сухая магнитная сепарация

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Запасы титаномагнетитовых руд, характеризующиеся низким содержанием диоксида титана (до 3%), согласно данным государственного доклада о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ, учитываются как запасы месторождений железных руд. Из них на долю ванадиево-титаномагнетитовых руд приходится 12,3% запасов РФ. Добыча и переработка титаномагнетитовых руд с содержанием  $TiO_2$  менее 3% осуществляется только на Гусевогорском месторождении с получением железного концентрата (Государственный доклад, 2018; Ляпунов, Макушев, 2019).

Титаномагнетитовые, ильменит-титаномагнетитовые и существенно ильменитовые руды ( $TiO_2$  более 3%), заключенные в габброидах, составляют 25,3% запасов месторождений титана РФ. Добыча таких железо-титановых руд, ассоциирующих с габброидами, не ведется в связи с отсутствием возможности получения кондиционного железного концентрата, удовлетворяющего требованиям доменного производства, и выделения ильменитового продукта заданного качества (Быховский, Тигунов, 2003). Поэтому для обеспечения химической титановой промышленности применяется импортируемое титановое сырье - в основном ильменитовые (200 тыс. т) и в небольшом количестве рутиловые концентраты (12 тыс. т) (Государственный доклад, 2018).

Анализ существующих технологий обогащения титаномагнетитовых руд показал, что основная причина получения некондиционного железного концентрата связана со сложностью реализации физического разделения рудных минералов микроагрегатов титаномагнетита (Байков, Бардин, Брицке, 1939; Гасик, 1969; Болотова, Несговорова, Сысолятин, 1975; Елохин, 1982; Резниченко, 1986; Смирнов, 1996; Чижевский, 2005; Иванков, Быховский и др., 2011; Гончаров, 2015; Газалеева, 2015; Лютоев, Макеев 2017, 2019 и др.). Вовлечение титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд с высоким содержанием  $TiO_2$  в промышленное освоение напрямую зависит от: особенностей морфологии рудных минералов; их гранулярного состава – наличия тонких выделений; структурной и фазовой неоднородности микроагрегатов титаномагнетита – степени перекристаллизации структур распада твердого раствора ряда магнетит-ильменит; гетерогенности химического состава магнетита – присутствия примесных элементов; относительной интенсивности преобразования – амфиболизации, хлоритизации и маргитизации минералов руд (Малышев, Пантелеев, Пэк, 1934; Малышев, 1957; Фоминых, 1980; Штейнберг, 1959; Пирогов, 1988, 2013, 2014; Щипцов, 2009, 2012; Холоднов, 2012, 2016; Макеев 2015, 2016; Ферштатер, 2005; Попов, 1984; Карпова, 1970; Цветков, Мясников, Щепочкина, 1965; Юдин, 1987).

Кристаллохимические и морфоструктурные характеристики минералов титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд определяют их технологические свойства, такие, как микротвердость (Герасимов, 1983; Ожогина, 2007; Быстров, Пирогов, 2013)

и удельная магнитная восприимчивость (Смит, 1962; Зайцева, Чернышева, 1979; Тикадзуми, 1983), лежащие в основе принципиального выбора способов переработки железо-титановых руд. Поэтому изучение минералого-технологических особенностей руд Медведевского месторождения, осложненных постмагматическими процессами и отличающихся гетерогенностью морфоструктурных характеристик и состава минералов, с позиции прогнозной оценки их переработки является весьма актуальным.

**Объектом исследований** являются вкрапленные титаномагнетитовые и ильменит-титаномагнетитовые руды Медведевского месторождения Кусинско-Копанского габбрового массива Южного Урала.

**Целью исследований** является выявление минералого-технологических особенностей – морфоструктурных характеристик и состава, физических свойств минералов, вкрапленных ильменит-титаномагнетитовых и титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения для обоснования способов их переработки.

Для достижения поставленной цели были реализованы следующие задачи:

1. Проанализировать геологическую ситуацию Медведевского месторождения железо-титановых руд – условия локализации рудных тел, их ассоциации с магматическими горными породами геологического разреза месторождения, «скрытую слоистость» массива, выраженную в изменении строения и сложения горных пород и элементного состава минералов.

2. Установить влияние особенностей вещественного состава и строения вкрапленных титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд, а также относительной интенсивности их изменения в постмагматические процессы минералообразования на степень раскрытия сростаний рудных и нерудных минералов при рудоподготовке.

3. Исследовать поведение минералов титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд в магнитном поле при разных значениях его напряженности.

4. Оценить структурную и фазовую неоднородности рудных микроагрегатов, проявившиеся в результате твердофазных превращений при окислительном обжиге дробленого материала руд разных классов крупности при температуре 1100°C во временном интервале, равном 24 ч., 48 ч. и 72 ч.

**Фактический материал.** Работа основана на минералогических исследованиях титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд, отобранных в горных выработках при участии д.г.-м.н. Е.А. Горбатовой, д.т.н. С.Е. Гавришева (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»), д.г.-м.н. В.А. Попова (ФГБУН ИМ РАН) и к.г.-м.н. С.С. Потапова (ФГБУН ИМ РАН), а также каменного материала малых технологических проб, предоставленных сотрудниками предприятия ООО «Медведевский ГОК», и коллекционного материала д.г.-м.н. В.А. Попова (ФГБУН ИМ РАН). Изыскания проводились в Федеральном государственном бюджетном

учреждении «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им Н.М. Федоровского» (ФГБУ «ВИМС») и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»).

В работе использованы результаты порядка 180 петрографических и минераграфических анализов руд и продуктов обогащения (д.г.-м.н. Горбатова Е.А., д.г.-м.н. Пирогова Б.И., к.г.-м.н. Астахова Ю.М., к.г.-м.н. Кривошеков Н.Н. при участии автора). Проанализировано 8 рентгенографических (А.В. Иоспа (ФГБУ «ВИМС»), П.В. Хворов (ФГБУН ИМ РАН)) и 80 химических (ПАО «ММК», ООО «Челябгеосъемка») анализов.

Рентгеноспектральный микроанализ в количестве 350 замеров осуществлялся к.т.н. Ю.Ю. Ефимовой (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»), м.н.с. А.А. Киселевым (ФГБУ «ВИМС») и экспертом Трифановым А.С. (ООО «Карл Цейсс») при участии автора и д.г.-м.н. Б.И. Пирогова. Электронно-микроскопические исследования титаномагнетита и ильменита выполнены к.т.н. Ю.Ю. Ефимовой (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова») при участии д.г.-м.н. Е.А. Горбатовой и автора.

Изучение образцов титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд методом мессбауэровской спектроскопии проведено д. г.-м. н. В. В. Коровушкиным (НИТУ «МИСиС»). Определения микротвердости минералов (порядка 600 замеров выполнено автором) и удельной магнитной восприимчивости продуктов магнитного анализа (в количестве 72 шт., выполненных д.г.-м.н. Л.Т. Раковым (ФГБУН ИГЕМ РАН) при участии автора). Экспериментальная часть работы – магнитный анализ и окислительный обжиг реализована автором при участии д.г.-м.н. Е.А. Горбатовой, д.т.н. В.А. Бигеева (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова») и магистранта В.И. Сысоева (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»).

Защищаемые положения.

1. Многостадийность процессов минералообразования в габброидах и, прежде всего, явления постмагматического характера предопределили минералого-технологические особенности вкрапленных руд – минеральный состав, типы сростания, морфоструктурный состав рудных минералов и их физические свойства, которые обусловили основные показатели раскрытия зерен минералов (микроагрегатов) и в целом особенности обогатимости руд.

2. Выявлена зависимость значений удельной магнитной восприимчивости титаномагнетита и ильменита от их кристаллохимических (строения магнитной структуры магнетита и ильменита, присутствия изоморфных элементов-примесей и т. д.) и морфоструктурных (морфологии минерального индивида, фазового состава и гетерогенности микроагрегатов) характеристик, позволяющих прогнозировать уровень селективного разделения минеральных агрегатов в процессе магнитной сепарации.

3. Установлено, что окислительный обжиг минеральных индивидов и агрегатов ильменита и титаномагнетита приводит к уменьшению степени неоднородности минерального (фазового) и химического составов, что позволяет прогнозировать повышение раскрываемости вновь образованных железо- и титансодержащих минералов в технологических продуктах и в целом повышение извлечения титана в продукты различного типа. Определены параметры процессов техногенеза для создания перспективной технологической схемы переработки руд.

#### **Научная новизна.**

1. Прослежена эволюция продуктов распада твердого раствора ряда магнетит-ильменит на примере руд Медведевского месторождения, выраженная в изменении строения и состава микроагрегатов титаномагнетита в процессе их собирательной перекристаллизации.

2. Установлено влияние элементов-примесей на значение спинового магнитного момента магнетита и ильменита титаномагнетита руд Медведевского месторождения.

3. Определено поведение микроагрегатов титаномагнетита разной степени перекристаллизации и мартитизации во внешнем магнитном поле.

4. Экспериментально доказана возможность направленного изменения технологических свойств рудных минералов при окислительном обжиге как продолжение природных процессов минералообразования. Установлена зависимость структурной и химической неоднородности рудных минералов (микроагрегатов) в рамках гранулометрического спектра от временного интервала окислительного обжига.

#### **Практическая значимость.**

1. Полученные экспериментальные данные о характере раскрытия минеральных агрегатов вкрапленных железо-титановых руд могут быть использованы для обоснования крупности измельчения в процессе рудоподготовки.

2. Анализ распределения рудных микроагрегатов в продуктах магнитной (электромагнитной) сепарации, полученных при разных значениях напряженности магнитного поля, позволил определить оптимальные параметры селективной магнитной сепарации для выделения титаномагнетитового и ильменитового продуктов.

3. Разработаны методические указания «Определение раскрытия рудных минералов в продуктах магнитной сепарации железо-титановых руд» для выполнения лабораторных работ по дисциплине «Магнитные методы обогащения» студентами специализации «Обогащение полезных ископаемых».

4. Результаты окислительного обжига на воздухе дробленого материала мартитизированных титаномагнетитовых и ильменитовых микроагрегатов подтверждают, что оптимальными условиями получения продуктов псевдобрукит-гематитового и рутил-



псевдобрукитового составов являются время обжига 72 часа при крупности материала - 0,25+0,125 мм.

**Соответствие результатов работы научным специальностям.** Результаты работы соответствуют пунктам: 9 (технологическая минералогия, минералого-технологическое картирование и обоснование эффективной технологии переработки минерального сырья, утилизация промышленных и других отходов) 11 (экспериментальная минералогия) паспорта специальности 25.00.05.

Основные положения работы были представлены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: XIII Международная научно-техническая конференция молодых специалистов ОАО «ММК» (Магнитогорск, 20-24 мая 2013 г.); V Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 14-17 октября 2013 г.); XXII Международный научный симпозиум «Неделя горняка-2014» (Москва, 27-31 января 2014 г.); IX Российский семинар по технологической минералогии (Магнитогорск, 22-24 апреля 2014 г.); XXIII Международный научный симпозиум «Неделя горняка-2015» (Москва, 26-30 января 2015 г.); II Международная научно-практическая конференция «Маркшейдерское и геологическое обеспечение горных работ» (Магнитогорск, 17-19 февраля 2015 г.); Международное совещание «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья» (Иркутск, 21-25 сентября 2015 г.); Восьмая научно-практическая школа-конференция молодых ученых и специалистов с международным участием, посвященная 140-летию со дня рождения В. В. Аршинова «Геология, поиски и комплексная оценка месторождений твердых полезных ископаемых» (Москва, 14-15 мая 2019 г.); X Международная конференция «Комбинированная геотехнология: переход к новому технологическому укладу» (Магнитогорск, 27-31 мая 2019 г.); Международное совещание «Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья» (Иркутск, 9-14 сентября 2019 г.); XXVIII Международный научный симпозиум «Неделя горняка-2020» (Москва, 27-31 января 2020 г.); XXI международный научный семинар «Минералогия техногенеза-2020» (Миасс, 18-21 июня 2020 г.).

Результаты были отмечены наградами: Диплом II степени в аналитической секции XIII Международной научно-технической конференции молодых специалистов ПАО «ММК»; Диплом II степени Российского Минералогического Общества за доклад «Минералогические особенности титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения»; Диплом за активное участие и содержательный доклад на международном совещании «Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья».

Основные положения диссертационной работы опубликованы и представлены в 13 печатных работах (статьях, тезисах докладов и методических рекомендациях), в том числе в 3 статьях рецензируемых научных журналов, включенных в перечень ВАК и/или индексируемых в системе Web of Science.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация включает введение, пять глав, заключение и список литературы (141 наименование). Общий объем работы составляет 120 страниц, включая 49 рисунков и 33 таблицы.

**Благодарности:**

Глубокая благодарность, признательность и уважение своему научному руководителю Елене Александровне Горбатовой за помощь и обучение, терпение, благожелательность и ценнейшие советы, за интереснейшую и разнообразную работу. За внимание, поддержку, критический анализ рукописи и важные замечания автор сердечно признателен д.г.-м.н. Елене Германовне Ожогойной. За содержательные консультации, обсуждение результатов исследования и ценные советы диссертант искренне благодарен д.г.-м.н. профессору Борису Ивановичу Пирогову. Особую признательность автор выражает д.г.-м.н. Попову Владимиру Анатольевичу (ФГБУН ИМ УрО РАН, г. Миасс), д.г.-м.н. Холоднову Владимиру Васильевичу (ФГБУН ИГиГ УрО РАН, г. Екатеринбург) и д.т.н. Газалеевой Галине Ивановне (ОАО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург) за содержательные консультации. Выражает особую благодарность д.т.н. профессору Бигееву Вахиту Абдрашитовичу за ценные советы и консультации по постановке эксперимента по окислительному обжигу руд. За помощь в проведении экспериментальных работ автор благодарит коллективы обогатительной лаборатории и лаборатории металлургии ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова». Автор считает своим долгом выразить благодарность сотрудникам минералогического отдела ФГБУ «ВИМС» и лично Кривошекову Николаю Николаевичу, Иоспе Анастасии Владимировне, а также сотруднику ФГБУН ИГЕМ РАН д.г.-м.н. Ракову Леониду Тихоновичу. Автор благодарит сотрудников кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова» за поддержку и помощь, особенно к.т.н. Гришина Игоря Анатольевича, к.т.н. Романько Елену Александровну, к.т.н. Шавакулеву Ольгу Петровну. За плодотворное сотрудничество диссертант признателен к.т.н. Галямову Виктору Шамилиевичу, Чернову Данилу Валентиновичу, к.г.-м.н. Быстрову Ивану Георгиевичу.

## 1 СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

### 1.1 Минерально-сырьевая база железо-титановых руд магматогенного происхождения

Самостоятельно титановые руды, согласно методическим рекомендациям по применению классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых, разработанным Федеральным государственным учреждением «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» (ФГУ ГКЗ), не выделяются. Они относятся к промышленным типам железных руд и россыпных месторождений.

Различаются три основных промышленных типа россыпных месторождений титана: собственно титановые месторождения – ильменитовые аллювиальные россыпи, связанные с массивами габбро-анортозитов и их корами выветривания (Ариадненское в Приморском крае), лейкоксеновые и лейкоксен-ильменитовые россыпи, ассоциирующие с ильменитоносными метапелитами (Ярега в Республике Коми), комплексные титано-циркониевые (рутил-циркон-ильменитовые) россыпи прибрежно-морского генезиса (Россыпные месторождения, 2007).

Среди промышленных типов железных руд выделяются типы титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд, представляющих собой зоны концентрированной вкрапленности (со шпировыми и жило-линзообразными обособлениями) ванадий- и титансодержащих магнетитов в интрузивах основного и ультраосновного составов (таблица 1) (Железные руды, 2007).

Таблица 1 – Промышленный тип железных руд (Железные руды, 2007)

Тип руд	Главные и характерные рудные минералы	Главные и характерные элементы-примеси в рудах	Типичные месторождения
Титаномагнетитовые и ильменит-титаномагнетитовые руды в ультраосновных и основных породах	Титаномагнетит, ильменит, магнетит, самородная платина и платиноиды	Ti, V, Sc, Cu, Co, Ni, S, Pt, Os и др.	Качканарское, Копанское, Первоуральское, Пудожгорское, Чинейское, Медведевское, Бушвельдский комплекс, Роутивара, Таберг, Аллард-Лейк (Лак-Тио)

Титаномагнетитовые и ильменит-титаномагнетитовые месторождения, генетически связанные с основными и ультраосновными магматическими горными породами, сгруппированы по принадлежности к габбро-пироксенит-дунитовой, габбровой, габбро-диабазовой и габбро-анортозитовой формациям, характеризующимся различными особенностями рудоносных массивов, составом вмещающих пород, характером оруденения и минеральным составом руд (таблица 2) (Справочник, 1985; Борисенко, 1997; Короленко, 2003).

Таблица 2 – Группировка магматогенных титаномагнетитовых месторождений по формационной принадлежности (Борисенко, 1997)

Магматическая формация	Главные особенности рудоносных массивов	Рудоносные породы	Форма рудных тел и характер оруденения	Минеральные типы руд	Содержание в рудах Fe, % масс.	Характерные месторождения (район)
1	2	3	4	5	6	7
Дунит-пироксенит-габбровая	Межформационные интрузии, вытянутые в виде поясов	Пироксенит, верлит, горнблендит, габбро	Залежи сложной формы. Руды вкрапленные, редко шширообразные и мелкопрожилковые	Титаномагнетитовые, редко апатит-титаномагнетитовые с сульфидами	14-18	Гусевогорское, Качканарское, Первоуральское (Урал)
Габбро-диорит-диабазовая	Вытянутые пластообразные крутопадающие тела	Габбро и амфиболизированное габбро	Пласто- и жиллообразные формы. Руды вкрапленные и сплошные	Ильменит-титаномагнетитовые, магнетитоильменитовые	20-26	Копанское, Медведевское, Маткальское (Урал)
Базальт-сиенит-пироксенитовая	Удлиненный крутопадающий массив	Пироксенит	Залежи. Руды вкрапленные	Апатит-титаномагнетитовые	15-20	Суроямское (Урал)
Габбро-сиенитовая	Удлиненный крутопадающий массив	Габбро	Линзовидно-пластовая форма. Руды вкрапленные и сплошные	Ильменит-титаномагнетитовые; апатит-титаномагнетит-ильменитовые	до 50 (для сплошных руд)	Гремяха-Вырмес (Кольский п-ов)
Габбро-диабазовая	Вытянутые дайкообразные тела пологого залегания	Габбро-диабаз	Пластообразная форма. Руды вкрапленные	Титаномагнетитовые с небольшим количеством сульфидов	20-30	Пудожгорское, Койкарское (Карелия)

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
Габбро-анортитовая	Вытянутый моноклиально падающий плутон	Габбро, пироксениты	Линзовидные тела вкрапленных руд и жилы массивной руды	Ильменит-титаномагнетитовые; апатит-ильменомагнетитовые	до 50 (для сплошных руд)	Большой Сейим (Амурская обл.)
Расслоенных габброидов	Расслоенный плутон	Габбро-нориты, габбро	Линзо- и пластообразные тела вкрапленных и сплошных руд	Титаномагнетитовые с ильменитом	40-60 (для сплошных руд)	Чинейское (Читинская обл.)
Щелочно-ультраосновная	Воронкообразный интрузив зонального строения (кольцевой в плане)	Пироксениты	Жилообразные и гнездообразные рудные обособления. Руды вкрапленно-прожилковые	Перовскит-титаномагнетитовые	17-18	Африканда (Кольский п-ов)

Руды магматогенных титаномагнетитовых месторождений по соотношению в них титаномагнетита и ильменита классифицируются на следующие промышленные сорта – титаномагнетитовые, ильменит-титаномагнетитовые и существенно ильменитовые, оказывающие существенное влияние на технологический процесс и качество выделяемых конечных продуктов обогащения (таблица 3) (Быховский, 2003; Быховский, 2005; Быховский, 2008).

Таблица 3 – Классификация руд магматогенных титаномагнетитовых месторождений

Промышленный сорт	Минеральный состав	Содержание, %		Месторождения
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	
Титаномагнетитовый	Титаномагнетит, ильменит (менее 5%)	1-6	15-30	Гусевогорское, Качканарское, Первоуральское, Волковское, Суроямское, Пудожгорское Койкарское, Подлысанское Малотагульское
Ильменит-титаномагнетитовый	Ильменит содержится в подчиненном количестве, а титан - в основном (на 75%), связан с титаномагнетитом	5-7	15-36	Копанское, Харловское, Чинейское
Существенно ильменитовый	Преобладает ильменит	7-14	15-30	Юго-Восточная Гремяха, Медведевское, Кручининское, Большой Сейим, Куранахское, Ариадненское

Запасы титаномагнетитовых руд с содержанием TiO<sub>2</sub> менее 3%, согласно данным государственного доклада о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации, учитываются как запасы месторождений железных руд (таблица 4). На долю руд ванадиево-титаномагнетитового геолого-промышленного типа Гусевогорского, Собственно-Качканарского и Суроямского месторождений приходится 12,3% запасов РФ, а на долю руд титаномагнетитового типа Чинейского месторождения – 0,8% (Государственный доклад, 2018).

Ильменит-титаномагнетитовые и существенно ильменитовые руды (TiO<sub>2</sub> более 3%), заключенные в габброидах, составляют 25,3% месторождений титана запасов РФ (таблица 4). Кручининское месторождение сложено апатит-ильменит-титаномагнетитовыми рудами – 8,3%, остальные – Медведевское, Большой Сейим и Юго-Восточная Гремяха – представлены титаномагнетитовыми и ильменит-титаномагнетитовыми рудами – 17% (Государственный доклад, 2018).

Таблица 4 – Магматогенные месторождения титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд (Государственный доклад, 2018)

Месторождение (Субъект РФ)	Геолого- промышленный тип	Запасы на 01.01.2019г. категорий тыс. т Fe / TiO <sub>2</sub>		Доля в запасах РФ, %	Содержание Fe / TiO <sub>2</sub> в рудах, %	Добыча в 2018г., тыс. т TiO <sub>2</sub>
		A+B+C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>			
<b>Месторождения железных руд</b>						
<b>Разрабатываемые</b>						
АО «ЕВРАЗ Качканарский ГОК»						
Гусевогорское (Свердловская область)	Ванадиево- титаномагнетитовый	1 986,0	1 289,0	2,9	15,9	58,3
<b>Подготавливаемые к эксплуатации</b>						
АО «ЕВРАЗ Качканарский ГОК»						
Собственно- Качканарское (Свердловская область)	Ванадиево- титаномагнетитовый	3 602,6	3 269,9	6,1	16,0	0
ООО «ЛЕКС ЭЛЕКТРА»						
Суроямское (Челябинская область)	Ванадиево- титаномагнетитовый	1 791,2	1 918,5	3,3	14,3	0
ОАО ГМК «Забайкалстальинвест»						
Чинейское (Забайкальский край)	Титаномагнетитовый	464,1	472,4	0,8	33,5	0
<b>Месторождения титана</b>						
<b>Подготавливаемые к эксплуатации</b>						
ООО «Медведевский ГОК»						
Медведевское (Челябинская область)	Ильменит- титаномагнетитовый	20 686,0	9 523,0	5	7	0
ООО «Уралмайнинг» (RC Ltd)						
Большой Сейим (Амурская область)	Ильменит- титаномагнетитовый	20 784,0	1 678,0	3,7	7,7	0
<b>Нераспределенный фонд</b>						
Юго-Восточная Гремяха (Мурманская область)	Ильменит- титаномагнетитовый	39 664,0	10 130,0	8,3	8,6	0
Кручининское (Забайкальский край)	Апатит-ильменит- титаномагнетитовый	24 790,0	25 229,0	8,3	8,4	0

На рисунке 1 отражены магматогенные месторождения железо-титановых руд, входящие в минерально-сырьевую базу РФ как железных руд, так и месторождений титана.



Рисунок 1 – География железных руд и месторождений титана (Государственный доклад, 2018)

В настоящее время разрабатываются только руды низкотитанистого Гусевогорского месторождения (Свердловская обл.), что обусловлено менее сложным строением и составом титаномагнетитовых руд со средним содержанием Fe – 15,9% и TiO<sub>2</sub> – 1,22%.

## 1.2 Практика и перспективы переработки титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд

На современном этапе развития технологии и техники переработке подвергаются только титаномагнетитовые руды с низким содержанием TiO<sub>2</sub> (до 3%) с получением конечной продукции доменного передела – чугуна. Существенно ильменитовые и ильменит-титаномагнетитовые руды с высоким содержанием TiO<sub>2</sub> (до 14%) невозможно обогатить с получением концентрата, удовлетворяющего требованиям доменного производства.

В основе принципиального выбора способов переработки железо-титановых руд с последующей разработкой схем обогащения лежат технологические свойства рудных и нерудных минералов, а именно их контрастность. К основным технологическим свойствам минералов руд титаномагнетитовых месторождений можно отнести удельную магнитную восприимчивость, плотность и гидрофобность (Ананенко, 2017; Авдохин, 2017; Абрамов, 2016; Шохин, 1993).

Учитывая, что главными рудными минералами являются титаномагнетит, магнетит и ильменит, характеризующиеся высокими и средними значениями удельной магнитной



восприимчивости по сравнению с основной массой нерудных минералов, то контрастность магнитных и электромагнитных свойств минералов предопределила применение магнитной (электромагнитной) сепарации (Кармазин, 1984; Кармазин, 2017).

Выбор гравитационного метода обогащения обоснован контрастностью плотностных характеристик ильменита (более  $4 \text{ г/см}^3$ ) и нерудных минералов ( $2\text{-}3 \text{ г/см}^3$ ), что обуславливает характер и скорость их движения в текучих средах под действием силы тяжести и сил сопротивления (Пелевин, 2003).

Для максимального извлечения ильменита целесообразно использовать процесс флотации, эффективность которого возможно повысить с помощью применения синтетических реагентов. Поведение минерала определено преобладанием на его поверхности ненасыщенных молекулярных связей, которые слабо взаимодействуют с водой, что подчеркивает природную гидрофобность ильменита по сравнению с нерудными минералами (Шохин, 1993).

Принципиальная схема переработки титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд носит комбинированный характер (рисунок 2) (Пахомов, 2009; Иванков, 2011).

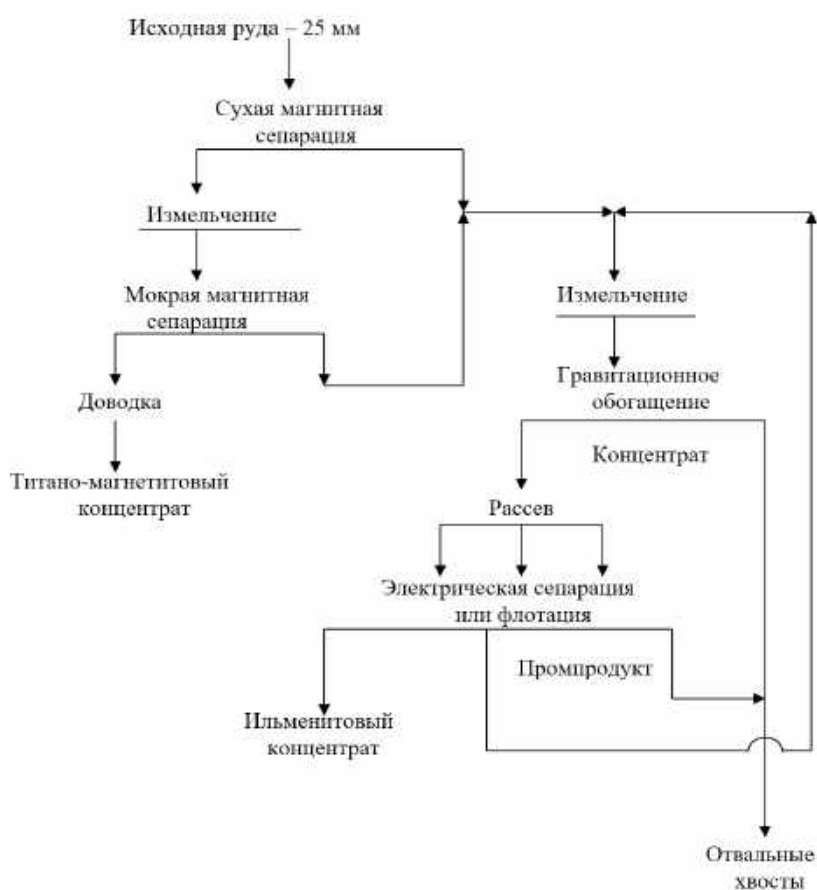


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема обогащения железо-титановых руд (ильменитовых, ильменит-титаномагнетитовых, титаномагнетитовых) (Пахомов, 2009; Иванков, 2011).

Согласно разработанной схеме (рисунок 2), выделение титаномагнетитового концентрата осуществляется на первой стадии обогащения с применением последовательной сухой и мокрой магнитной сепарации с доизмельчением до  $-0,1+0$  мм. Немагнитный продукт направляется на гравитацию на концентрационных столах с последующей доводкой промпродукта флотацией с получением ильменитового концентрата и хвостов обогащения.

Получаемый железорудный концентрат не удовлетворяет требованиям металлургического производства, поскольку титаномагнетит характеризуется структурной и фазовой неоднородностью, связанной с наличием продуктов распада твердого раствора ряда магнетит-ульвошпинель и магнетит-ильменит. Наличие таких микроагрегатов способствует разубоживанию титаномагнетитового концентрата  $TiO_2$ , а ильменитового –  $Fe_2O_3$ . Поэтому содержание диоксида титана в концентрате превышает кондиции на готовую товарную продукцию (концентрат).

В настоящее время в России единственное предприятие – ЕВРАЗ КГОК перерабатывает титаномагнетитовые ванадийсодержащие руды Гусевогорского месторождения, характеризующиеся низким содержанием диоксида титана.

Главным минералом, составляющим 90% руды, является титаномагнетит, около 9% - ильменит и 1% представлен гематитом, пиритом, халькопиритом и т.д. Ильменит находится в сростках с магнетитом, что делает его практически неразделимым при обогащении руды (Абрамов, 2016).

Сложный состав руд и высокие требования доменного производства к конечной продукции – агломерату и окатышам предопределили технологическую схему обогащения, оптимальную для переработки титаномагнетитов качканарского типа (рисунок 3) (Абрамов, 2016; Ляпунов, 2019).

Технологический цикл предусматривает производство железо-ванадиевого концентрата согласно схеме, включающей дробление, сухую магнитную сепарацию (СМС), измельчение и мокрую магнитную сепарацию (ММС). Сухая магнитная сепарация в технологической схеме является первой стадией обогащения и служит для выделения пустой породы из дробленой руды. Хвосты являются одним из видов готовой продукции ЕВРАЗ КГОКа – щебнем товарных фракций 20-40 и 5-20 мм.

Мокрая магнитная сепарация включает три стадии измельчения и четыре стадии мокрой магнитной сепарации, в процессе которых последовательно вскрываются зерна магнетита и удаляется пустая порода. На четвертой стадии сепарации получается готовый железо-ванадиевый концентрат для производства агломерата с массовой долей железа 61,44% и концентрат для производства агломерата с массовой долей железа 62,38%.

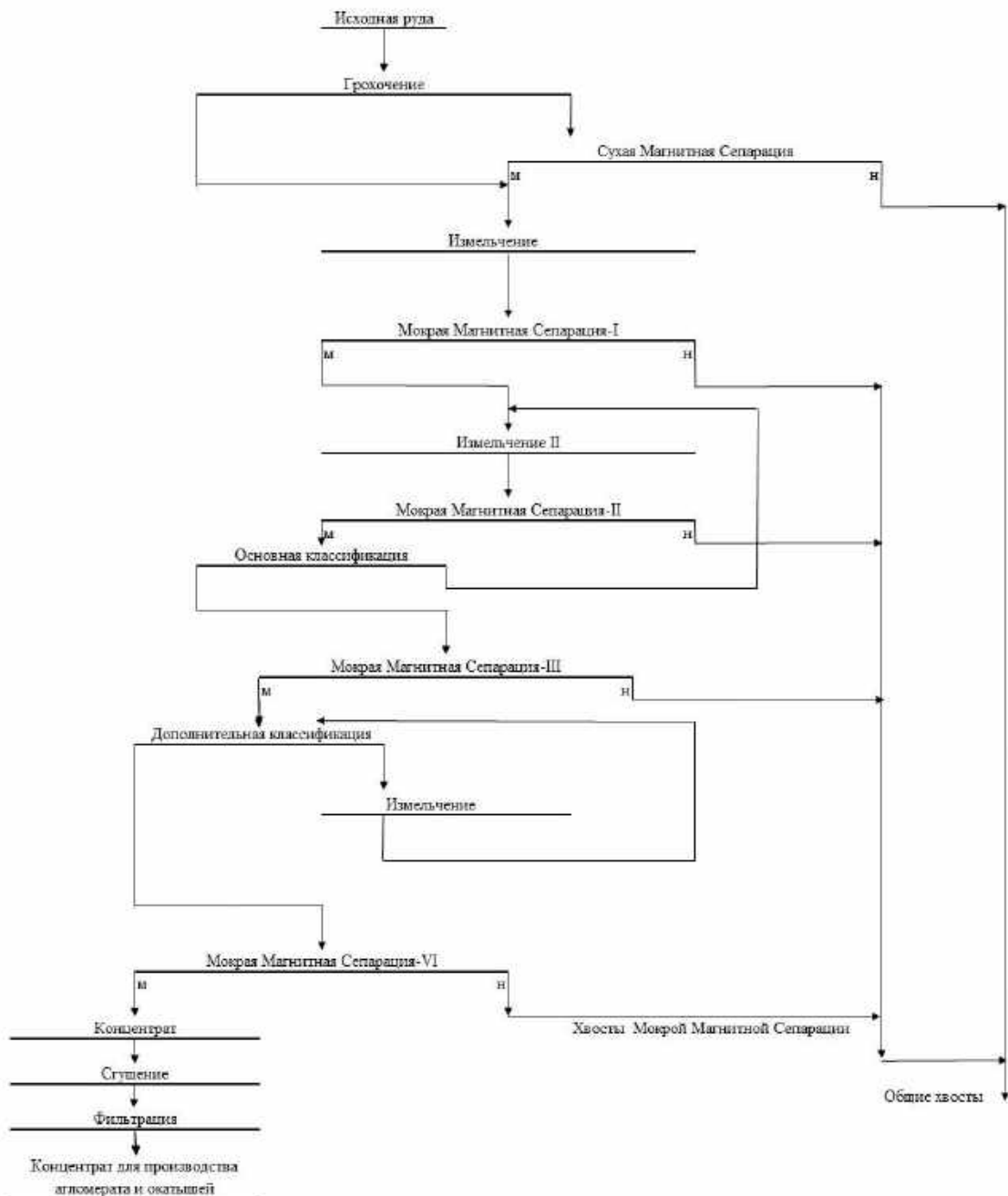


Рисунок 3 – Технологическая схема обогащения ванадиево-титаномагнетитовых руд Гусевгорского месторождения (Абрамов, 2016; Ляпунов, 2019)

В таблице 5 приведены примеры существующих технологий переработки титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд магматогенных месторождений. Анализ предложенных технологий показывает, что выделенные железные концентраты содержат диоксид титана более 4%, что не приемлемо для сырья (агломерат, окатыши) доменного процесса.

Таблица 5 – Существующие схемы переработки железо-титановых руд (Железные руды, 2007; Государственный доклад, 2018; Пахомов, 2009; Иванков, 2011; Резначенко, 1986)

Наименование месторождения	Типы руды	Переработка			
		Обогащение	Конечный продукт	Металлургия	Конечный продукт
1	2	3	4	5	6
<b>Месторождения Южного Урала</b>					
<b>Медведевское</b>	Ильменит-титаномагнетитовые	Магнитно-гравитационное магнитно-флотационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 56,7\%$ ; $TiO_2 = 12,5\%$ ; $V_2O_5 = 0,8\%$ ) Ильменитовый концентрат ( $TiO_2 = 44,1\%$ ; $Fe_2O_3 = 35,2-36,3\%$ ; $V_2O_5 = 0,13-0,21\%$ )	Доменная плавка Одностадийная электроплавка Метод прямого получения железа Двухстадийный метод плавки.	Металлическая, титанованадиевая (шлаковая) фаза
<b>Копанское</b>	Ильменит-титаномагнетитовые	Магнитно-флотационное магнитно-гравитационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 60\%$ ; $TiO_2 = 11\%$ ; $V_2O_5 = 0,85\%$ ) Ильменитовый концентрат ( $TiO_2 = 40,2\%$ ; $Fe_2O_3 = 39\%$ )	Доменная плавка Одностадийная электроплавка Метод прямого получения железа Двухстадийный метод плавки	Металлическая, титанованадиевая (шлаковая) фаза
<b>Собственно Качканарское</b>	Апатит-титаномагнетитовые	Магнитно-гравитационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 55...59\%$ ; $TiO_2 = 3,6\%$ ; $V_2O_5 = 0,4...0,55\%$ )	Доменная плавка, проводятся эксперименты электроплавки	Агломерат, окатыши, железофлюс, доменный шлак
<b>Гусевогорское</b>	Титаномагнетитовые с ильменитом (до 1%)	Магнитно-флотационное магнитно-гравитационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 59-62\%$ ; $TiO_2 = 3,0\%$ ; $V_2O_5 = 0,57-0,66\%$ )	Доменная плавка	Агломерат, окатыши, железофлюс, доменный шлак
<b>Суроямское</b>	Апатит-титаномагнетитовые	магнитно-гравитационное магнитно-флотационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 62,5\%$ ; $TiO_2 = 1,9\%$ ; $V_2O_5 = 0,28\%$ )	Доменная плавка	Агломерат, окатыши, железофлюс, доменный шлак

1	2	3	4	5	6
<b>Другие месторождения Российской Федерации</b>					
<b>Большой Сейим</b>	Ильменит-титаномагнетитовые	магнитно-флотационное магнитно-гравитационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 61-67\%$ ; $TiO_2 = 3,0-5,0\%$ ; $V_2O_5 = 0,04-1\%$ ) Ильменитовый концентрат ( $TiO_2 = 44-50\%$ ; $Fe_2O_3 = 34-38\%$ ; $V_2O_5 = 0,26\%$ )	Одностадийная электроплавка Метод прямого получения железа Двухстадийный метод плавки	Металлическая, титанованадиевая (шлаковая) фаза (с последующим извлечением ванадиевой фазы)
<b>Куранахское</b>	Ильменит-титаномагнетитовые	магнитно-флотационное магнитно-гравитационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 63\%$ ; $TiO_2 = 9,08\%$ ; $V_2O_5 = 1,16\%$ ) Ильменитовый концентрат ( $TiO_2 = 47-49\%$ ; $Fe_2O_3 = 34,4-34,9\%$ ; $V_2O_5 = 0,06-0,1\%$ )	Одностадийная электроплавка Метод прямого получения железа Двухстадийный метод плавки	Металлическая, титанованадиевая (шлаковая) фаза (с последующим извлечением ванадиевой фазы)
<b>Кручининское</b>	Апатит-ильменит магнетитовые		Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 63\%$ ; $TiO_2 = 9,08\%$ ; $V_2O_5 = 1,16\%$ ) Ильменитовый концентрат ( $TiO_2 = 47-49\%$ ; $Fe_2O_3 = 34,4-34,9\%$ ; $V_2O_5 = 0,06-0,1\%$ )	Одностадийная электроплавка	Титановый шлак
<b>Чинейское</b>	Титаномагнетитовые с ильменитом	магнитно-флотационное магнитно-гравитационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 51-56\%$ ; $TiO_2 = 8-9\%$ ; $V_2O_5 = 0,8-1,09\%$ ) Ильменитовый концентрат ( $TiO_2 = 44-46\%$ ; $Fe_2O_3 = 35-37\%$ ; $V_2O_5 = 0,05-0,1\%$ )	Одностадийная электроплавка	Титановый шлак
<b>Пудожгорское</b>	Титаномагнетитовые с сульфидами	магнитно-флотационное магнитно-гравитационное	Титаномагнетитовый концентрат ( $Fe_{\text{общ}} = 53-54\%$ ; $TiO_2 = 15-17\%$ ; $V_2O_5 = 1,0-1,2\%$ ) Ильменитовый концентрат ( $TiO_2 = 47-50\%$ ; $Fe_2O_3 = 35-38\%$ ; $V_2O_5 = 0,08-0,1\%$ )	Электротермическая переработка	Технический пентаоксид ванадия, рутиловый и стальной природнолегированный продукт
<b>Юго-Восточная Гремяха</b>	Ильменит-титаномагнетитовые	магнитно-гравитационное магнитно-флотационное	Ильменитовый (сод. титана не менее 47%) титаномагнетитовый концентрат (сод. железа не менее 53%)	Одностадийная электроплавка	Титановый шлак

Таким образом, обогащение титаномагнетитовых руд, характеризующихся структурной и фазовой неоднородностью рудных микроагрегатов, является сложным комплексным процессом, включающим рудоподготовку и различные методы обогащения (магнитную сепарацию, гравитацию и флотацию). Для получения железного концентрата, соответствующего требованиям доменного процесса металлургических комбинатов РФ, необходимо детальное изучение титаномагнетитовых руд, в том числе, особенностей состава и строения рудных микроагрегатов – титаномагнетита и ильменита.

### 1.3 Технологические свойства рудных минералов

Одним из важных этапов, предопределяющих эффективность обогащения руды, является процесс рудоподготовки. При дроблении руды образуются минеральные сростки с разным соотношением и размером рудных и нерудных минералов, что обусловлено их морфологией и контрастностью физических свойств, в частности, микротвердости (таблица 6).

Таблица 6 – Физические свойства минералов

Минерал	Физические свойства	
	Спайность (отдельность) (Бетехтин, 2008)	Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup> (Лебедева, 1977)
<i><b>Нерудные</b></i>		
Плагиоклазы	Совершенная по пинакоиду {001}, чуть хуже по пинакоиду {010}	800
Пироксены	Средняя по призме {110}	$\frac{650-800}{725}$
Оливин	Средняя или несовершенная по пинакоиду {010}, реже по пинакоиду {100}	$\frac{897-1290}{925}$
Амфиболы	Совершенная по призме {110}, несовершенная по пинакоиду {010}	$\frac{650-800}{725}$
Хлорит	Весьма совершенная по пинакоиду {001}	$\frac{60-80}{70}$
Цоизит	Совершенная по пинакоиду {010}, несовершенная по пинакоиду {100}	800
<i><b>Рудные</b></i>		
Магнетит	Отдельность по октаэдру	$\frac{364-897}{620}$
Гематит	Грубая отдельность по ромбоэдру {10 $\bar{1}$ 1}	$\frac{920-1062}{953}$
Ильменит	Несовершенная по ромбоэдру {10 $\bar{1}$ 1}	$\frac{593-734}{640}$
Гетит	Совершенная по призме {101}	$\frac{420-662}{554}$

При магнитной сепарации слотки с преобладанием нерудных минералов, как правило, засоряют магнитные и электромагнитные продукты, тем самым снижая эффект разделения дробленых руд во внешнем магнитном поле. Переизмельченные руды нередко образуют магнитные флокулы – объединение частиц рудных и нерудных минералов, что отрицательно сказывается на селективном их разделении в процессе сепарации (Чижевский, 2012). Магнитная флокуляция, с одной стороны, способствует более полному извлечению тонких ферромагнитных зерен, с другой стороны, вызывает засорение концентрата путем захвата во флокулы частиц немагнитных минералов, что существенно влияет на технологические показатели процесса магнитного обогащения. Поэтому рекомендуется предварительное изучение физических свойств (микротвердости и трещиноватости) минералов и магнитных характеристик минеральных агрегатов в рамках гранулометрического спектра.

### **1.3.1 Микротвердость**

Микротвердость является чувствительным кристаллохимическим индикатором параметров процесса минералообразования, поскольку зависит от макрокомпонентного состава, концентрации элементов примесей, косвенно отражающих условия формирования, развития и изменения минералов (Герасимов, 1988).

При изоморфном вхождении элементов в структуру минерала отмечается уменьшение твёрдости в тех случаях, когда параметр кристаллической структуры увеличивается, и наоборот. Исходя из кристаллохимического анализа структуры магнетита и прочности связи атомов в полиэдрах в шестерной и четверной координациях (Поваренных, 1963; Синяков, 1967; Домнина, 1986; Юшкин, 1966), установлена упрочняющая роль таких элементов-примесей, как кремний, хром, титан, ванадий, алюминий, изоморфное замещение которыми трехвалентного железа в октаэдрической позиции приводит к увеличению твердости минерала. Тот же эффект наблюдается при замещении двухвалентного железа магнием, кобальтом, никелем и трехвалентным железом. Вхождение марганца в структуру магнетита приводит к уменьшению твердости, если вхождение элементов-примесей не сопровождается распадом твердых растворов с выделением кристаллов шпинели, ильменита и хромита (Герасимов, 1988).

Так, исследования магнетитов железорудных месторождений Сибирской платформы, характеризующихся наличием магния (иногда до 10-13% MgO), показали, что повышенная микротвердость магномагнетита по сравнению с обычным магнетитом связана с изоморфным замещением в кристаллической структуре магнетита части атомов двухвалентного железа атомами магния, имеющими несколько меньший атомный радиус, а также с изменением типа структуры (таблица 7) (Синяков, 1967).

Таблица 7 – Зависимость микротвердости от состава магнетита различных месторождений (Синяков, 1967)

Окислы	Магнетит				Магномагнетит	
	Татьянинское	Коршуновское К-52/62	Коршуновское К-10	Коршуновское К-11	Камышевский Байкитик, КБ	Илимпей
SiO <sub>2</sub>	0,67	3,27	2,81	2,72	0,03	0,06
TiO <sub>2</sub>	Сл.	Сл.	0,74	Сл.	0,49	0,42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	5,67	6,13	4,33	2,60	4,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68,46	61,37	62,73	66,86	70,24	70,25
FeO	26,94	22,99	19,75	18,86	15,97	11,83
MnO	0,06	0,13	0,24	0,18	0,12	–
MgO	1,29	3,76	5,88	6,26	10,0	13,32
CaO	–	2,10	1,36	0,40	Сл.	–
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,20	0,02	0,02	0,63	–
Сумма	99,46	99,55	99,65	99,61	100,07	100,64
Миналы						
Магнетит	92	71	55	55,4	46	32,1
Магнезио-феррит	4	17	29	37	47,5	57,3
Шпинель	4	12	13	7,6	5,3	9,6
Ильменит	–	–	3	–	1,3	1
Микротвердость						
Разброс значений Н	540-740	830-940	840-1090	600-860	670-960	650-920
H <sub>ср</sub> , кг/мм <sup>2</sup>	613	883	960	725	800	793

Установлено, что микротвердость магнетита зависит от степени перекристаллизации и идиоморфизма. Возрастание значений микротвердости происходит с увеличением степени перекристаллизации его зерен, при этом наименьшая микротвердость отмечена в мелкозернистом магнетите, наибольшая в крупнозернистом. Четко прослеживается увеличение микротвердости от ксеноморфных выделений магнетита до идиоморфных (таблица 8) (Рокачев, 1974).

В работах Фоминых В.Г. и Быстрова И.Г. была установлена зависимость микротвердости титаномагнетита и ильменита от содержания титана в нем для низко-, средне- и высокотитанистых месторождений (таблица 9, 10) (Фоминых, 1969; Быстров, 2014).



Таблица 8 – Микротвердость магнетитов железорудных месторождений Тургая, кг/мм<sup>2</sup> (Рокачев, 1974)

Месторождение	Ксеноморфные выделения	Идиоморфные зерна	Кристаллы на грани (111)
Соколовское	515 (49)*	515 (22)	515 (10)
Качарское	534 (72)	582 (18)	621 (26)
Куржункульское	550 (34)	643 (40)	–

\*В скобках число замеров.

Таблица 9 – Микротвердость (кгс/мм<sup>2</sup>) титаномагнетитов (Лебедева, 1977; Быстров, 2014)

Минерал	Значение микротвердости по Лебедевой С.И.	Месторождение		
		Собственно-Качканарское (низкотитанистое)	Чинейское (среднетитанистое)	Пудожгорское (высокотитанистое)
Титаномагнетит	593-734	593-724	540-677	522-712
Ильменит	460-642	610-695	590-676	573-671

Таблица 10 – Микротвердость и точка Кюри титаномагнетитов различных типов месторождений Урала (Фоминых, 1969)

Месторождение	Тип руды	Микротвердость Н, кгс/мм <sup>2</sup>	Химический состав, %		
			Fe	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Высокотитанистые месторождения					
Малый Куйбас	с	659	56,18	12,27	0,57
	в	588	57,36	10,37	0,50
Копанское	с	666	60,48	12,92	0,87
	в	589	60,68	10,74	0,56
Волковское	с	650	60,02	8,40	0,85
	в	615	62,1	7,20	0,80
Низкотитанистые месторождения					
Качканарское	с	611	64,75	4,33	0,53
	в	539	64,14	3,55	0,44
Гусевогорское	с	614	65,10	4,08	0,50
	в	534	64,12	3,80	0,41
Первоуральское	с	594	65,62	3,85	0,47
	в	527	65,15	2,28	0,42

Примечание: с – сплошные руды; в – вкрапленные руды

Таким образом, микротвердость зависит от кристаллохимических (наличия элементов примесей, дефектности структуры) и морфоструктурных (морфологии и размера зерен) особенностей минералов, а также генетического типа руды. Четко прослеживается зависимость микротвердости от содержания диоксида титана в титаномагнетитах. Поэтому оценка значений

микротвердости рудных и нерудных минералов конкретного месторождения позволит прогнозировать их поведение в процессе дезинтеграции руд.

### 1.3.2 Магнитные свойства

Магнитные свойства минералов (диамагнитных, парамагнитных, ферромагнитных) зависят от природы присутствующих в их составе атомов или ионов, от геометрии распределения их в пространстве и от типа действующей между ними химической связи. Основными ионами магнитофорами являются:  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  из числа лантаноидов –  $Dy^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Yd^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ , а также другие. Они могут быть компонентами основного состава минералов или примесями (Смелянская, 1967).

Важные результаты по изучению магнитных свойств отражены в работах исследователей В.М. Винокурова (1959-1963), Д.С. Поваренных (1957), Е.В. Францесон (1962), А.А. Вальтер, Г.К. Еремеев (1963), Г.П. Кудрявцевой (1982, 1988), Л.В. Колесникова (1970), В.А. Жилиевой (1966, 1974) и др.

Установлено, что магнитные характеристики минералов подразделяются на три группы в зависимости от тех особенностей вещества, с которыми они связаны функциональной связью (Колесников, 1970). К первой группе относятся первичные характеристики – удельная намагниченность  $J_s$  и температура Кюри  $\theta$  (таблица 11), функционально связанные с кристаллохимическими особенностями минерала (рисунок 4). Они относятся к структурно-нечувствительным, поскольку не зависят от морфоструктурных характеристик минерала – размера и формы зерен (Кудрявцева, 1988).

Таблица 11 – Первичные магнитные характеристики минералов

Минералы	Температура Кюри $\theta$ , °С	Удельная намагниченность $J_s$ , А * м <sup>2</sup> /кг
Магнетит	580 (Смит, 1962)	95,0 (Смит, 1962)
Гематит	680 (Dunlop, 1971)	0,36 (Tasaki, 1963)
Ильменит ( $Fe_2O_3$ )	341 (Коровушкин, 2003)	7,2 (Коровушкин, 2003)

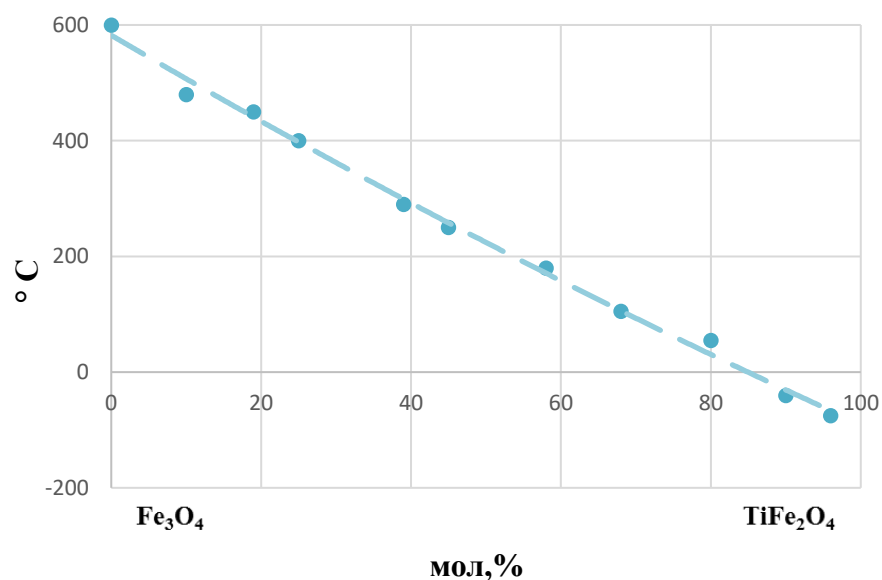


Рисунок 4 – Зависимость точки Кюри от химического состава в изоморфном ряду магнетит-ульвошпинель (Изучение магнитных свойств минералов, 1967)

Первичными магнитными характеристиками обладают также минеральные агрегаты. Например, удельная магнитная восприимчивость минерального агрегата ильменита изменяется от степени его окисления (таблица 12).

Таблица 12 – Характеристика продуктов гипергенного изменения ильменита (Коровушкин, 2003)

№ обр.	Плотность г/см <sup>3</sup>	Состав, масс %			K <sub>0</sub> = Fe <sup>3+</sup> / (Fe <sup>3+</sup> + Fe <sup>2+</sup> )	Удельная намагниченность, А м <sup>2</sup> /кг
		TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	4,7-4,9	50,5	41,2	3,0	0,13	7,2
2	4,6-4,7	51,5	34,6	10,7	0,21	7,5
3	4,5-4,6	54,3	26,5	15,4	0,15	7,2
4	4,4-4,5	56,2	17,5	21,9	0,43	5,0
5	4,3-4,4	58,6	9,2	27,2	0,57	2,8
6	4,2-4,3	59,9	4,9	26,4	0,81	1,2
7	4,1-4,2	62,2	4,2	26,5	0,85	1,1
8	4,0-4,1	63,0	3,9	25,4	0,91	0,8

Изменение температуры Кюри микроагрегата титаномагнетита зависит от его титанистости (таблица 13).

Таблица 13 – Сопоставление данных образцов магнетита, температуре Кюри (Быстров, 2014)

Месторождение	Собственно-Качканарское		Чинейское		Пудожгорское		
Содержание Ti (мас. %)	1,51		1,87		2,54		
T <sub>c</sub> , °C	556,1	556,4	565	568	555	555	557

Ко второй группе относятся вторичные магнитные характеристики – различные виды магнитной восприимчивости и коэрцитивная сила. Наибольшей информативностью, как показали исследования Жилиевой В.А. (1966, 1974) и Колесникова Л.В. (1970), обладают такие магнитные характеристики, как коэффициент магнитной вязкости  $S_v$  и разрушающего поля насыщения вещества  $H_{cv}$ . Они зависят не только от кристаллохимии минерала, но и от реального кристаллического состояния, поэтому являются структурно-чувствительными. Данные характеристики относятся к индивидам или их агрегатам со своими структурно-текстурными особенностями и существенно зависят от размеров и формы выделения, структурной и фазовой неоднородности и других факторов реального кристаллического состояния (Кудрявцева, 1982, 1988).

Изменения вторичных магнитных характеристик в зависимости от микротекстурных особенностей титаномагнетита представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Характеристика титаномагнетита из оливинитов и оливин-пироксеновых пород Ковдорского массива (Кудрявцева, 1988)

Микротекстурные особенности	Магнитные характеристики	
	Коэффициент магнитной вязкости, $S_v$	Разрушающее поле насыщения вещества $H_{cv}$
Структуры распада твердого раствора магнетит-магнезиальная ульвошпинель с размером ячеек ~ 0,1 мкм	72,0	21 094,0
Тонкие прожилки магнетита по трещинам и межзерновым границам титаномагнетита	179,0	8 676,0
Мелкозернистый титаномагнетит (размер зерен ~ 2 мкм) с выделением ильменита по периферии зерен и межзерновом пространстве	56,0	6 846,0
Структура распада твердого раствора магнетит-ульвошпинель с размером ячейки ~ 0,1 мкм; ксеноморфные и грубопластинчатые включения ильменита	41,0	15 125,0
Структуры распада твердого раствора магнетит-магнезиальная шпинель с размером ячеек ~ 1,5-2 мкм	32,0	14 328,0

Основной магнитной характеристикой третьей группы является остаточная намагниченность, отражающая всю историю развития минерального индивида или агрегата, начиная с зарождения, роста и заканчивая их преобразованием.

Для понимания поведения микроагрегатов титаномагнетита и ильменита, характеризующихся фазовой и структурной неоднородностью, во внешнем магнитном поле необходимо изучить особенности строения и состава рудных минералов и их агрегатов, позволяющие выявить зависимость между их магнитными характеристиками и параметрами технологического процесса.

Таким образом, высокотитанистые месторождения, ассоциирующие с габброидами, обладают большими запасами железо-титановых руд, но на данном этапе развития горного дела и металлургии не вовлекаются в освоение. Анализ результатов обогащения по ранее предложенным технологическим схемам переработки ильменит-титаномагнетитовых и титаномагнетитовых руд показал отсутствие возможности получения кондиционных продуктов, что обусловлено высоким содержанием диоксида титана и морфоструктурными особенностями руд. Поэтому необходимы более прогрессивные решения в области обогащения высокотитанистых руд с позиции их минералогических особенностей (строения и состава рудных минеральный агрегатов), влияющих на технологические характеристики руд.

Актуальным является изучение минералогических особенностей железо-титановых руд (с позиции их переработки) Медведевского месторождения – стратегически важного источника железа и титана для металлургических комбинатов Уральского региона.

## **2 ГЕОЛОГИЯ МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-ТИТАНОВЫХ РУД И СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

### **2.1 Краткая геологическая характеристика месторождения**

Медведевское месторождение расположено на западном склоне Южного Урала в пределах территории, подчиненной городу Златоусту Челябинской области. С севера месторождение ограничено р. Ай, с юга разведочным профилем № 47. Площадь месторождения составляет 5 км<sup>2</sup>.

В 1930 году месторождение впервые упоминается в трудах Казанцева В. П. как титаномагнетитовое оруденение после поверхностного обследования района месторождения и обнаружения коренных выходов титаномагнетита. В 1950 году Златоустовской геологоразведочной партией треста «Уралчерметразведка» были начаты поисковые работы, а в 1958-1959 гг. Копанской КГРП под руководством Н. Н. Кускова продолжена оценка перспектив рудоносности Медведевского массива. В 1962-1968 гг. Миасской геологоразведочной партией Челябинской комплексной геологоразведочной экспедиции была проведена детальная разведка ильменитовых и титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения (Новиков, 1971). Запасы ильменитовых и титаномагнетитовых руд на месторождении по состоянию на 01.07.1968 г. утверждены протоколом ГКЗ ССР №5444 от 27.11.1968 г. (Медведевское месторождение, 1978). На 1 января 2018 г. запасы ильменит-титаномагнетитовой руды по категории А+В+С<sub>1</sub> составляют 20686 тыс. тонн, а по категории С<sub>2</sub> – 9523 тыс. тонн при среднем содержании TiO<sub>2</sub> равном 7,03% (Государственный доклад, 2018).

В 1967 году институтом «Уралмеханобр» под руководством Захаровой Т. П. были выполнены промышленные испытания по обогащению ильменит-титаномагнетитовых и титаномагнетитовых руд (Захарова, 1971).

В 1973 году в соответствии с постановлением Совета Министров СССР институтом «Гиредмет» было составлено технико-экономическое обоснование строительства Медведевского ГОКа, которым предусмотрено освоение Медведевского месторождения открытым способом с годовой производительностью по руде 7 млн. тонн (Медведевское месторождение, 1978).

В настоящее время лицензия ЧЕЛ 14742 ТЭ на пользование недр принадлежит компании ООО «Медведевский рудник», целевое назначение пользованиями недрами – добыча ильменит-титаномагнетитовых руд и строительного камня. По состоянию на 2020 г. месторождение не обрабатывается.

Большой вклад в изучение минералогии, геологического строения Медведевского месторождения и генезиса железо-титановых руд внесли ученые ФГБУН «Институт геохимии и минералогии им. А. Н. Заварицкого» УрО РАН, ФГБУН «Институт минералогии» УрО РАН, ФГБУН «Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии» РАН и ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья

им. Н. М. Федоровского». К комплексным работам можно отнести труды И. И. Малышева, П. Т. Пантелеева, А. В. Пэка, В. Г. Фоминых, Д. С. Штейнберга, В. В. Холодного, Г. Б. Ферштатер, В. А. Попова, В. С. Мясникова, О. В. Карповой, Г. М. Зайцевой, Л. В. Чернышевой и др.

Медведевское месторождение локализуется в одноименном габбровом массиве, являющемся частью Кусинско-Копанского комплекса габбровых интрузий, находящемся на западном склоне Южного Урала. Интрузия приурочена к восточному склону Каменных (Шишимских) гор и западному склону Березовых гор.

Кусинско-Копанский комплекс, датированный возрастом 1380-1350 млн. лет (Холоднов и др., 2012, 2015, 2016), локализуется в пределах Центрально-Уральского поднятия вдоль глубинного Юрюзано-Зюраткульского разлома, разделяющего Башкирский и Зилаирский мегантиклинории (Алексеев, 1984, 1992).

Комплекс габбровых интрузий прослеживается в северо-восточном направлении на протяжении 70 км и состоит из четырех самостоятельных массивов (с севера на юг): Кусинского, Медведевского, Маткальского и Копанского (рисунок 5, таблица 15). Породы массивов слагают тела линзовидно-пластообразной формы и имеют единое юго-восточное падение под углом 35-70° (Медведевское месторождение, 1978; Новиков, 1971).

Таблица 15 – Геометрические параметры интрузивных массивов Кусинско-Копанского комплекса (Новиков, 1971)

Наименование интрузивного массива	Площадь, км <sup>2</sup>	Длина, км	Ширина, км	
			максимальная	средняя
Кусинский	15	15	0,8	0,37
Медведевский	4,7	12	1,5	0,39
Копанский	31,0	28	2,2	1,16
Маткальский	-	7	2,1	1,0

С массивами связаны одноименные месторождения железо-титановых руд, залегающих непосредственно в интрузиях в виде пластовых залежей сплошных и вкрапленных руд, чередующихся с габброидами. По соотношению ильменита и титаномагнетита, согласно классификации Н. Н. Кускова, на месторождениях выделяются ильменитовый, ильменит-титаномагнетитовый и титаномагнетитовый типы руд (таблица 16) (Новиков, 1971; Кусков, 1960).

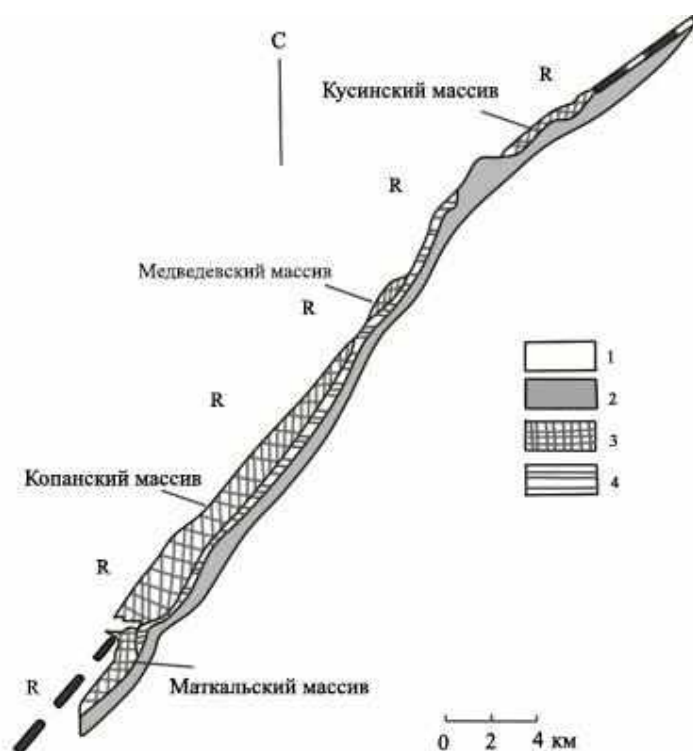


Рисунок 5 – Схема размещения массивов и месторождений Кусинско-Копанского комплекса (Ферштатер, 2001)

1 – рифейские, преимущественно карбонатные породы саткинской и бакальской свит;  
 2 – машакские аповулканыты; 3 – габброиды; 4 – граниты Рябиновского и Губенского массивов

Таблица 16 – Классификация железо-титановых руд магматического генезиса

Тип магматических руд	Минеральный состав от суммы рудных, %		Химический состав, %		$\frac{\text{TiO}_2}{\text{Fe}_{\text{общ}}}$
	Пм	Ti-Mgt	Fe <sub>общ</sub>	TiO <sub>2</sub>	
Ильменитовый	>50	<50	не огр.	>50	<0,38
Ильменит-титаномагнетитовый	<50	>50	20-35	не огр.	>0,38
Титаномагнетитовый	<50	>50	>35	не огр.	<0,38

В пределах Кусинско-Копанского комплекса с юга на север наблюдается ярко выраженная фациальная эволюция массивов и минерального состава оруденения, что определяется их формированием в тектонически подвижной рифтовой структуре (Холоднов, 2008). Глубина образования массивов возрастает с юга на север от 3-4 км до 20-30 км. Соответственно, меняются физические параметры процессов:  $P = 1-3$  кбар,  $T = 900-1100^\circ\text{C}$  на юге (Копанский и Маткальский массивы) и  $P = 5-7$  кбар,  $T = 600-900^\circ\text{C}$  на севере (Кусинский и Медведецкий массивы). Температура образования пород и руд титаномагнетитовых месторождений по магнетит-ильменитовому и амфибол-плагиоклазовому геотермометрам приведены в таблице 17.



Таблица 17 – Температура формирования пород и руд месторождений Кусинско-Копанского комплекса (Фоминых, 1979)

Месторождение	Порода, руда	Т, °С	
		<i>Mgt-Ilm</i>	<i>Amf-Pl</i>
Кусинское	Габбро-норит трахитовый	$\frac{825 (2)}{825}$	-
	Сплошная и густовкрапленная ильменит-титаномагнетитовая руда	$\frac{740 (8)}{600-750}$	-
	Амфиболит	$\frac{735 (3)}{710-750}$	$\frac{660 (8)}{550-750}$
Медведевское	Сплошная титаномагнетитовая руда	865 (1)	-
	Сплошная сегрегационная титаномагнетитовая руда	725 (1)	725 (1)
	Амфиболизированное и амфиболовое габбро	$\frac{820 (2)}{815-825}$	$\frac{765 (10)}{650-800}$
Копанское	Сплошная титаномагнетитовая руда	875 (1)	-
	Сплошная сегрегационная титаномагнетитовая руда	$\frac{725 (3)}{700-750}$	-
	Рудное трахитовое габбро	$\frac{825 (2)}{800-850}$	-
	Амфиболизированное габбро	$\frac{740 (8)}{700-780}$	$\frac{700 (4)}{650-725}$
Маткальское	Сплошная титаномагнетитовая руда	$\frac{925 (2)}{900-950}$	-
	Сплошная титаномагнетитовая руда с сульфидами	$\frac{845 (2)}{845-850}$	-
	Рудное трахитовое габбро	$\frac{875 (5)}{825-925}$	-
	Амфиболизированное габбро	$\frac{720 (6)}{600-800}$	$\frac{730 (2)}{725-735}$

С ростом глубины в составе титаномагнетитов постепенно снижается содержание титана: Маткальское и Копанское месторождения – 15 мас. %  $TiO_2$ , Медведевское – 10 мас. % и менее, Кусинское – 1-6 мас. % и растет содержание ванадия (от 0,5 до 1,5 мас. %) и хрома (от 0,1 до 2,5 мас. %). В ильмените повышается количество магния (от 0,7 до 1,4 %) и гематитового минала, что свидетельствует о высоком значении фугитивности кислорода. В рудах более глубинных северных месторождений растет количество первично обособленного легкообогатимого ильменита (до 20-40%). Такая эволюция приводит к преимущественному накоплению в менее глубоких месторождениях титана и к росту  $TiO_2/Fe_2O_3+FeO$  отношения (Холоднов, 2008, 2012, 2016).

Интенсивность изменения пород последовательно уменьшается с севера на юг. Так, северный Кусинский массив сложен амфиболитами, возникшими в результате метаморфизма габбро; Медведевский – измененным сосюритизированным габбро, и только в области восточного контакта – амфиболитами; Копанский и Маткальский массивы представлены преимущественно неизменным габбро (Малышев, 1934, 1957; Мясников, 1959).

**Медведевский массив** характеризуется северо-восточным простиранием и падением на юго-восток под углом 40-70°. Форма массива линзовидная, его длина составляет около 12 км при ширине в южной части 1,5 км, в северной – 200 м.

Массив сложен первичной ритмично-расслоенной серией пород. В лежачем боку залегают пироксениты и оливинные лабрадор-битовнитовые габбро-нориты, в центральной части массива они сменяются безоливинными мезократовыми лабрадоровыми габбро-норитами. В висячем боку расположены лейкократовые андезиновые габбро-нориты (рисунок 6).

Все породы в той или иной степени претерпели изменения: амфиболизацию, сосюритизацию, участками альбитизацию, хлоритизацию, мартитизацию, иногда и карбонатизацию (Новиков, 1971).

Лежачий бок южной части массива габброидов, по данным геологоразведочных работ, непосредственно контактирует с кварцитами, кварцито-песчаниками, кварц-слюдистыми и карбонатными породами саткинской свиты нижнего рифея, висячий бок граничит с гранитами и гранито-гнейсами Губенской интрузии (Холоднов, 2012). Контакт имеет юго-восточное падение, угол 50-60°.

Характерной особенностью Медведевского массива является ритмичная слоистость, образованная слоями габбро, содержащими разное количество нерудных (плагиоклаза, авгита, гиперстена, оливина) и рудных минералов. В общем случае наблюдается тенденция к увеличению содержания плагиоклаза в направлении от лежачего к висячему боку массива, уменьшению в этом же направлении количества авгита и гиперстена. Оливин фиксируется только в пробах лежачего бока, в направлении центральной части массива он постепенно исчезает (Новиков, 1971).

Важно отметить наличие «скрытой слоистости» Медведевского массива, выраженной в постепенном изменении с глубиной элементного состава породообразующих минералов – плагиоклаза, авгита, гиперстена и оливина. Состав каждого минерала преобразуется по мере приближения к висячему боку, породы постепенно обогащаются низкотемпературными членами реакционного ряда твердых растворов. Оливины и пироксены обогащаются железом, а плагиоклазы – натрием.

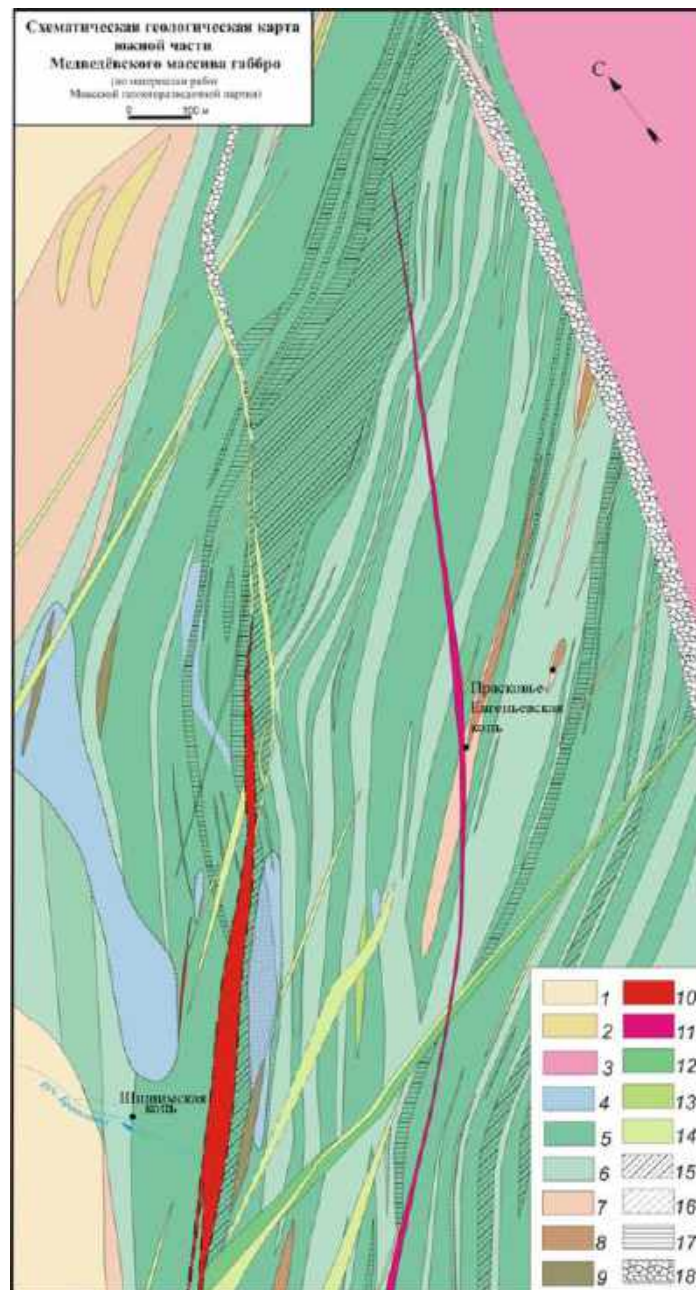


Рисунок 6 – Геологическая карта Медведевского массива габбро (южная часть) (Попов, 2010)

1 – кварциты; 2 – кварцево-сланцевые породы и сланцы; 3 – гранито-гнейсы, сланцы кварц-полевошпат-сланцевые; 4 – габбро-нориты; 5 – габбро мезократовое, меланократовое, пегматоидное; 6 – анортозиты, габбро лейкократовое; 7 – пироксениты, амфибол-хлоритовые и хлорит-амфиболовые породы; 8 – скарны; 9 – роговики; 10 – граниты амфиболовые и биотит-амфиболовые; 11 – граниты биотитовые; 12 – габбро мелкозернистое; 13 – габбро-диабазы; 14 – диабазы и диабазовые порфириды; 15 – вкрапленные ильменитовые руды; 16 – вкрапленные ильменитовые руды забалансовые; 17 – вкрапленные титаномагнетитовые руды; 18 – зоны дроблёных, катаклазированных и сильно рассланцованных пород.

Структуры и, в меньшей степени, текстуры пород также претерпевают изменения в этом направлении. В лежачем боку оливиновые габбро-нориты и мезократовые габбро-нориты обладают преимущественно пойкилитовой структурой, которая в центральной части разреза

сменяется офитовой. В всячем боку массива мезократовые габбро-нориты обладают габбро-офитовой и габбровой структурой, а лейкократовые габбро-нориты – зернистой. Также отмечаются переходы мезократовых габбро-норитов от мелко- до средне- и крупнозернистых разновидностей. Текстура пород лежачего бока преимущественно массивная, породы центральной части массива обнаруживают полосчатую текстуру, обусловленную ориентировкой зерен породообразующих минералов (таблица 18).

В южной части массива выявлены две зоны вкрапленных железо-титановых руд (Западной, или Главной и Восточной), характеризующихся отсутствием четких границ с вмещающими их породами. Оконтуривание их производилось по данным опробования.

Главная зона прослежена на 2700 м по простиранию и на 600 м по падению. Мощность зоны колеблется от 75 до 250 м. В лежачем боку рудной зоны залегают преимущественно вкрапленные титаномагнетитовые руды, а в всячем – вкрапленные существенно ильменитовые с переходной полосой между ними вкрапленных ильменит-титаномагнетитовых руд. В составе Главной рудной зоны, а также параллельно первичной расслоенности массива встречаются пластообразные залежи сплошных титаномагнетитовых руд (Медведевское месторождение, 1978; Новиков, 1971).

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 массива, почти целиком сложена вкрапленными ильменитовыми рудами, и лишь в лежачем боку наблюдается выклинивающийся прослой титаномагнетитовых руд. В зонах вкрапленных титаномагнетитовых руд и ниже часто отмечаются прослой массивных титаномагнетитовых руд. Они имеют постепенные переходы к густовкрапленным и затем вкрапленным титаномагнетитовым рудам.

Руды залегают в виде пластообразных и линзообразных тел, согласных с расслоенностью (полосчатостью) массива. Среди вкрапленных руд встречаются маломощные прослой массивных титаномагнетитовых руд.

Вкрапленные ильменитовые и титаномагнетитовые руды месторождения представляют собой среднезернистые мезократовые и меланократовые габбро и габбро-нориты, содержащие вкрапленность рудных минералов – ильменита, титаномагнетита, гематит.

Ильменитовые руды на 75-95% представлены ильменитом, в титаномагнетитовых рудах резко преобладает титаномагнетит, составляющий 80-90% от суммы рудных минералов.

Таблица 18 – Изменение состава пород и минералов в направлении от лежачего к висячему боку Медведевского массива (Новиков, 1971)

Расстояние от висячего бока (м)	Наименование породы	Минералы						Структура
		№ плагиоклаза	Железистость, %					
			оливина	гиперстена	авгита	биотита	буровой роговой обманки	
610	Габбро-норит оливиновый	40-66	33	29-31	37	-	-	Пойкилолитовая
585	Пироксенит	44-73	32-34	28-31	35-39	-	-	Панидиоморфнозернистая
550	Габбро-норит оливиновый	43-65	32-37	27-31	33-36	32-35	50	Пойкилитовая
440	Габбро-норит среднезернистый мезократовый	38-65	35	29-30	32-37	48-50	-	Офитовая, реже габбро-офитовая
325	Габбро-норит среднезернистый мезократовый	32-60	-	-	31	54	47	Офитовая, реже габбро-офитовая
235	Габбро-норит среднезернистый мезократовый	30-55	-	30-39	32-44	55	-	Габбро-офитовая
180	Габбро-норит среднезернистый мезократовый	30-35	-	-	48	54	59	Габбро-офитовая
165	Габбро-норит лейкократовый	36	-	-	-	-	-	Призматически-зернистая
125	Габбро-норит среднезернистый мезократовый	46	-	-	-	-	-	Габбро-офитовая
80	Габбро-норит среднезернистый мезократовый	-	-	-	-	58	-	Габбро-офитовая

Железо-титановые руды Медведевского месторождения, характеризующиеся высокой изменчивостью структурных особенностей и вещественного состава, представляют собой практический интерес с позиции получения железного и ильменитового концентратов для обеспечения металлургических предприятий сырьем при остром дефиците собственной минерально-сырьевой базы.

## 2.2 Существующие технологии переработки железо-титановых руд Медведевского месторождения

На Кусинской обогатительной фабрике в период с 6 по 11 июля 1967 г. институтом «Уралмеханобр» под руководством Захаровой Т.П. были выполнены промышленные испытания ильменит-титаномагнетитовой и титаномагнетитовой руды. Основной задачей исследований было получение опытной партии концентрата, пригодного для использования в черной металлургии (Захарова, 1971).

Установлено, что ильменит-титаномагнетитовые руды сложены ильменитом и титаномагнетитом. Микроагрегаты титаномагнетита расположены в интерстициях нерудных минералов, образуя сидеронитовую структуру. Размер выделений варьируется от долей до 2,0 мм, преобладают зерна размером 0,3-1,0 мм. Титаномагнетит представляет собой магнетит со значительным количеством тонких, закономерно ориентированных зерен ильменита от тысячных долей до 0,8 мм (таблица 19). Размер участков магнетита, свободных от включений ильменита, составляет 0,05-0,3 мм (Болотова, 1991).

В титаномагнетитовых рудах главным рудным минералом является титаномагнетит (магнетит с изоморфной примесью титана). В рудных агрегатах размер зерен титаномагнетита изменяется в широких пределах и достигает 0,1-0,2 мм, но основная масса зерен характеризуется размером 0,02-0,07 мм. Отмечается тонкое прораствание магнетита и ильменита. Причем ильменитовые ламели в титаномагнетите имеют, в свою очередь, включения магнетита размером в десятые и сотые доли мкм.

Таблица 19 – Размер выделений ильменита в титаномагнетите

Размер зерен, мм	Количество, %
более 0,071	4,2
0,071-0,030	8,1
0,030-0,015	31,7
0,015-0	56,0
Итого:	100,0

Рудоподготовка исследуемых руд включала трехстадиальное дробление с последующим измельчением в стержневых мельницах. Тонина помола составляла 0,071 мм.

Обогащение ильменит-титаномагнетитовой руды проводилось по магнитно-флотационной схеме с получением железного и ильменитового концентратов. Доводка железного концентрата осуществлялась методами гидрометаллургии и пирометаллургии (обжигмагнитный метод) (Болотова, 1991; Чижевский, 2012). Технологические показатели представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Технологические показатели промышленных испытаний

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Fe	TiO <sub>2</sub>	Fe	TiO <sub>2</sub>
Исходная руда	100	<b><u>24,3</u></b>	<b><u>7,30</u></b>	100	100
Железо-ванадиевый концентрат	16,4	<b><u>62,4</u></b>	<b><u>9,90</u></b>	42,2	22,3
Ильменитовый концентрат	11,0	<b><u>43,8</u></b>	<b><u>30,20</u></b>	19,8	45,5
Сульфидный концентрат	0,4	39,9	1,80	0,6	0,1
Шламы	17,4	16,1	5,60	11,6	13,4
Хвосты	54,8	11,4	2,50	25,8	18,7

Ильменитовый концентрат, содержащий 30,2 % TiO<sub>2</sub>, переищался в лабораторных условиях на магнитном анализаторе (таблица 21).

Таблица 21 – Результаты доводки ильменитового концентрата

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Fe	TiO <sub>2</sub>	Fe	TiO <sub>2</sub>
Железо-ванадиевый концентрат (магнитная фракция)	3,9	<b><u>54,9</u></b>	<b><u>12,7</u></b>	8,9	6,8
Ильменитовый концентрат (немагнитная фракция)	7,1	<b><u>37,5</u></b>	<b><u>40,0</u></b>	10,9	38,6
Ильменитовый концентрат флотации	11,0	43,8	30,2	19,8	45,5

Обогащение титаномагнетитовых руд осуществлялось по комбинированной схеме, включающей магнитно-гравитационные и флотационные методы (таблица 22).

Из-за высокого содержания TiO<sub>2</sub> (ильменит-титаномагнетитовые руды – 9,9% TiO<sub>2</sub>; титаномагнетитовые руды – 8,9% TiO<sub>2</sub>) полученные продукты не могут использоваться в качестве исходного сырья для металлургического передела.

Таблица 22 – Результаты обогащения титаномагнетитовых руд по магнитно-флотационной схеме обогащения

Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		Fe	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Исходная руда	100	<b><u>24,30</u></b>	<b><u>7,30</u></b>	0,27	100	100	100,0
Железо-ванадиевый концентрат	20,0	<b><u>62,15</u></b>	<b><u>8,90</u></b>	0,97	51,0	28,21	66,0
Ильменитовый концентрат	7,44	<b><u>36,30</u></b>	<b><u>42,50</u></b>	0,30	11,05	41,60	6,50
Пиритный концентрат	0,40	39,30	1,80	-	0,65	0,10	-
Общие хвосты	72,16	12,56	3,0	0,10	37,30	32,09	28,50

Таким образом, руды Медведевского месторождения по содержанию и соотношению ильменита и титаномагнетита представлены большей частью ильменит-титаномагнетитовыми и титаномагнетитовыми разностями, ассоциирующими с амфиболизированными и сосюритизированными габбро-норитами. Руды характеризуются фазовой и структурной неоднородностью, выраженной изменчивостью минерального состава и строения, и осложненной постмагматическими процессами, что непосредственно оказывает влияние на изменение технологических свойств руды.

Полученные результаты обогащения титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд по магнитно-флотационной схеме продемонстрировали отсутствие возможности выделения железного концентрата с низким содержанием диоксида титана, что, вероятно, обусловлено сложностью строения руд. Поэтому существует необходимость в изучении минералогических особенностей руд на разных уровнях (текстурном, структурном и уровне минерального индивида) организации минерального вещества для выявления технологических свойств, определяющих эффективность процессов рудоподготовки и способов переработки.



### 3 МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖЕЛЕЗО-ТИТАНОВЫХ РУД

#### 3.1 Текстурно-структурные характеристики вкрапленных железо-титановых руд

Измененные габбро-нориты, содержащие рудную минерализацию, представляют собой плотные образования массивного сложения с равномерным распределением силикатных и феррических минералов в объеме. Титаномагнетитовая руда ассоциирует с меланократовыми амфиболизированными габбро-норитами, а ильменит-титаномагнетитовая руда – с их мезо- и лейкократовыми разновидностями (рисунок 7).

Руды подвержены вторичным изменениям – амфиболизации, хлоритизации, соссюритизации, альбитизации, мартитизации, что непосредственно оказывает влияние на изменение минерального состава руды и технологических свойств минералов, в частности, микротвердости и удельной магнитной восприимчивости. Для титаномагнетитовых руд характерна средняя относительная интенсивность изменения, для ильменит-титаномагнетитовых – более высокая. Такая разница в преобразовании руд проявляется в образовании шламующего материала при их дезинтеграции, что подтверждается экспериментальными данными (см. п. 3.4).



Рисунок 7 – Вкрапленные титаномагнетитовая (а) и ильменит-титаномагнетитовая (б) руды

Ильменит-титаномагнетитовые и титаномагнетитовые руды характеризуются небольшим разнообразием текстурного рисунка (Новиков, 1968; Новикова, Левченко, 1970; Костенко, Стариков, 1978; Чернышева, 1981). По количественному соотношению рудных и силикатных минералов в пробах преобладают вкрапленные руды с равномерным распределением моно- или полиминеральных агрегатов титаномагнетита и ильменита. Поскольку визуально рудная минерализация и феррические минералы темного цвета, то при внешнем осмотре возможны ошибочные выводы о густовкрапленном сложении руды.

Участками наблюдается сгущение вкрапленников с образованием пятнистого сложения руды. Форма вкрапленников варьирует в широких пределах от округлой, изометричной до сложной, размер – от тонко- до мелкозернистой.

Этапы магматического формирования и преобразования руд в постмагматические процессы ярко отражаются в существующих природных минеральных ассоциациях. Для вкрапленных руд доминирующими являются рудно-силикатные и силикатно-рудные ассоциации, обладающие первичными – сидеронитовым и (или) интерстиционным строением (рисунок 8) и вторичными структурами – растворения и замещения (рисунок 9).

Сидеронитовая структура большей частью проявляется в меланократовых породах, с ними связаны значительные содержания рудных минералов, характеризующихся резким ксеноморфизмом и заключающих относительно идиоморфные зерна силикатов (рисунок 8, а).

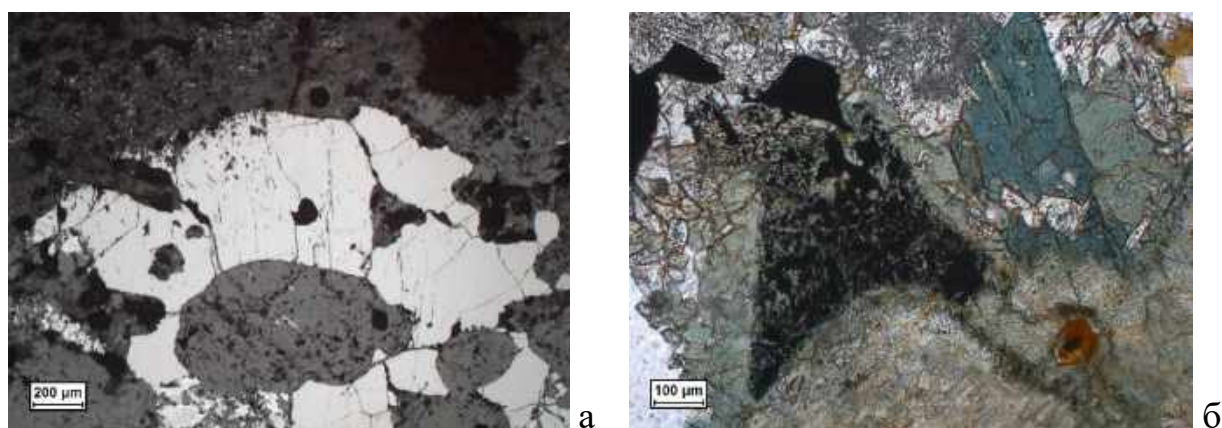


Рисунок 8 – Сидеронитовое (а) и интерстиционное (б) строение вкрапленной железо-титановой руды. Отраженный свет, николи параллельны (а), проходящий свет, николи параллельны (б)

Интерстиционное строение руды проявляется в расположении рудных минералов и микроагрегатов в промежутках между зернами силикатов, принимая угловатую форму выполняемого пространства. Иногда они частично облекают порообразующие минералы (рисунок 8, б).

Эти структуры характеризуются межзерновым расположением рудных минералов, ровной поверхностью границ срастаний с силикатами с частичным проникновением друг в друга, что положительно влияет на разделение минеральных агрегатов титаномагнетита и ильменита с силикатной составляющей с последующим получением грубого железо-титанового концентрата и хвостов обогащения.

Структура растворения прослеживается в рудах с частичным или полным замещением магнетитовой основы в титаномагнетите сине-зеленой роговой обманкой в результате регионального метаморфизма амфиболитовой фации (Новикова, Левченко, 1970). В процессе

замещения ильменитовые включения выделяются в свободном виде, образуя облочковые скопления мелких зерен, повторяющие контуры исходного микроагрегата титаномагнетита (рисунок 9), что приводит к очищению руды от магнетита с увеличением количества свободного ильменита.

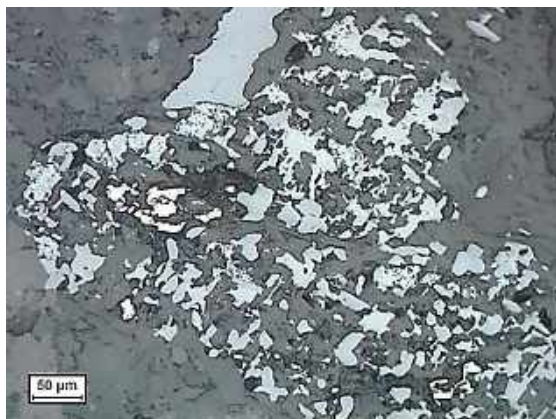
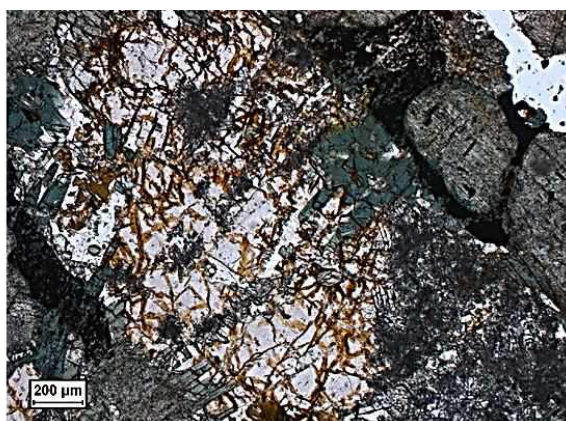


Рисунок 9 – Структура замещения магнетита с образованием свободного ильменита. Отраженный свет, николи параллельны

В процессе постмагматических преобразований по-разному проявляются изменения в силикатной и рудной составляющих. Преобразования в силикатной части отмечаются проявлением структур изменения – ситовидных и замещения (рисунок 10).

Для минеральных агрегатов структуры замещения характерно развитие более поздних минералов (эпидота, цоизита, кварца, амфибола, хлорита и др.) по первичным – плагиоклазу и пироксену (рисунок 10, а). Ситовидное строение обусловлено наличием многочисленных мелких включений пироксена в амфиболе (актинолите) или реликтов актинолита в зеленой роговой обманке (рисунок 10, б).



а



б

Рисунок 10 – Структуры силикатных агрегатов: замещения плагиоклаза сосюритом (а); ситовидного строения – псевдоморфоза амфибола по пироксену (б). Проходящий свет, николи параллельны (а) и скрещены (б)

Для рудных микроагрегатов характерны структуры распада твердых растворов (I – магнетит-ильменит, II – гематит-ильменит) и замещения (развитие процесса мартитизации) (рисунок 11).

Продукты окислительного распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит отличаются морфологией и размерами выделений ильменита, а также его пространственным расположением в минерале-хозяине – магнетите. Различают паркетную, тонкорешетчатую структуры и структуру сегрегационного обособления, отражающие разные этапы эволюционного развития титаномагнетита (Юдин, 1980; Холоднов, 2014, 2016).

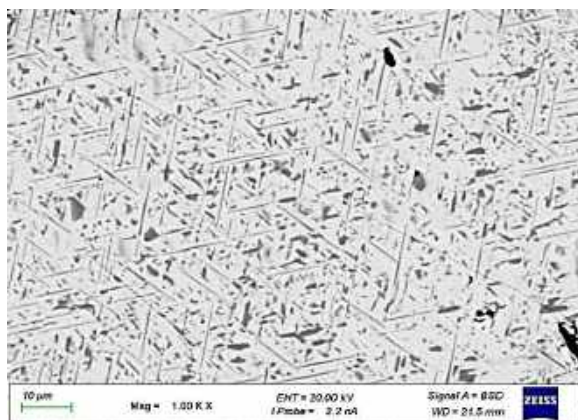
Паркетная структура микроагрегатов представлена тонкими пластинками ильменита, равномерно распределенными и ориентированными параллельно граням октаэдра (111) магнетита (рисунок 11, а) (Рамдор, 1962; Чернышева, Смелянская, 1981). Тонкорешетчатое строение титаномагнетита выражается в наличии ламелей ильменита, ориентированных параллельно граням октаэдра (111) магнетита в виде табличек по (0001) (рисунок 11, б). Участками фиксируются две системы ламелей, расположенные под прямым углом друг к другу по направлению граней (100) и под углом  $60^\circ$  по (111) (Мясников, 1959; Мясников, 1965).

Ильменит в микроагрегатах титаномагнетита, ориентированный по направлениям (111), вероятно, образовался в результате низкотемпературного магнетит-ульвёшпинеливого сольвуса, а ильменит, расположенный по направлениям (100) – как результат окисления распавшегося магнетит-ульвёшпинеливого твердого раствора (Чернышева, 1981; Duchesne, 1970). Небольшая часть хорошо сформированных пластинок ильменита вероятно обособляются в процессе непосредственного распада магнетит-ильменитового твердого раствора, учитывая ограниченную растворимость ильменита (5%) в магнетите (Чернышева, 1974; Basta, 1960).

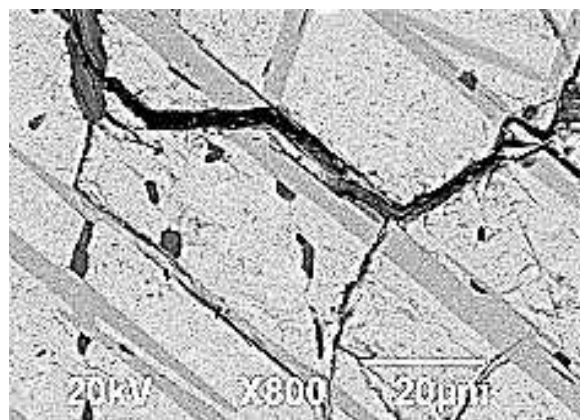
Особенности морфологии выделений ильменита и сложные структуры прорастания рудных минералов определяют низкую степень их раскрытия при обогащении. Микроагрегаты паркетной и тонкорешетчатой структур сохраняются в магнетитовых концентратах. Повышенное содержание титана, сконцентрированное в ильмените, не позволяет использовать данные продукты как сырье на железо при современном состоянии металлургического производства.

Существенно изменяются морфология и размеры сегрегационных обособлений от идиоморфных зерен, незакономерно расположенных в межзерновом пространстве магнетита, вдоль его трещин и контуров до ксеноморфных выделений в полостях трещин (рисунок 11, в). Для сегрегационных обособлений ильменита характерны более укрупненные выделения, что определяет возможность их раскрытия с выделением ильменитового продукта.

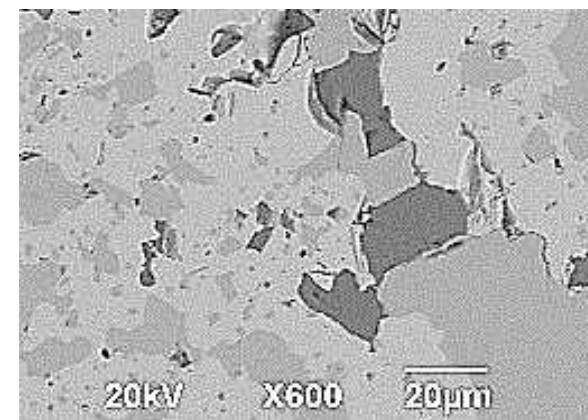




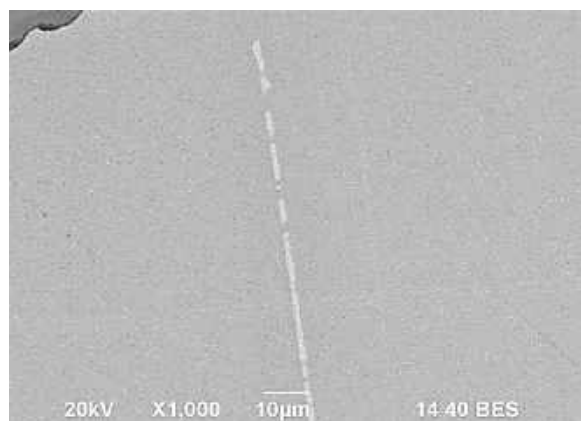
а



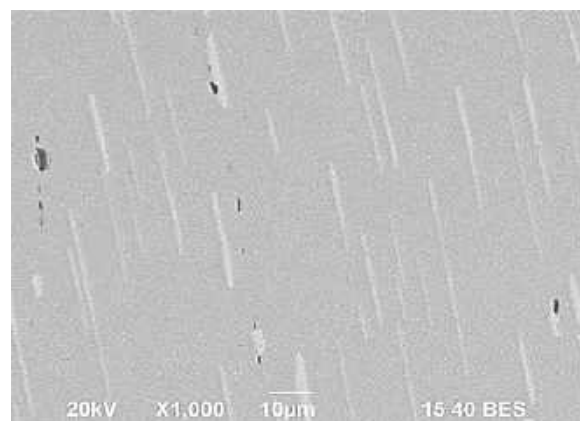
б



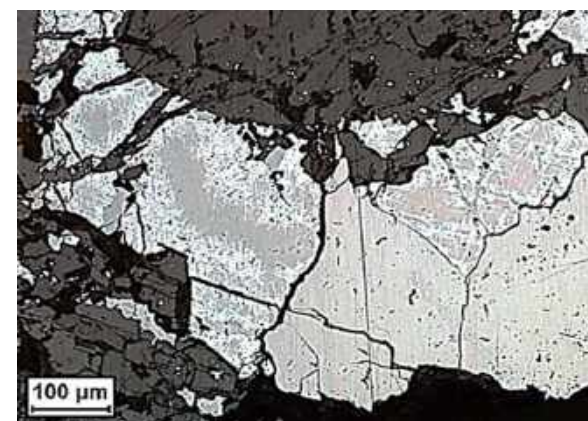
в



г



д



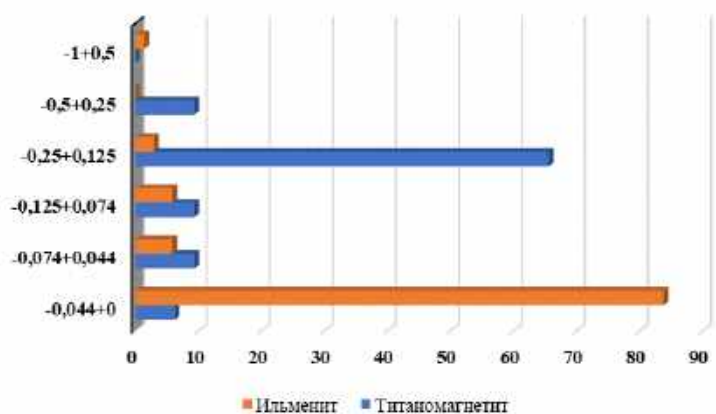
е

Рисунок 11 – Структуры рудных агрегатов. Продукты распада твердого раствора ряда магнетит-ильменит с формированием паркетного (а) и решетчатого (б) строения, сегрегационных обособлений (в). Продукты распада твердого раствора ряда ильменит-гематит с образованием отдельных пластин гематита в ильмените (г) и гемоильменита (д). Структура замещения магнетита гематитом (е). Изображение в отраженных электронах (а-д). Отраженный свет, николи параллельны (е)

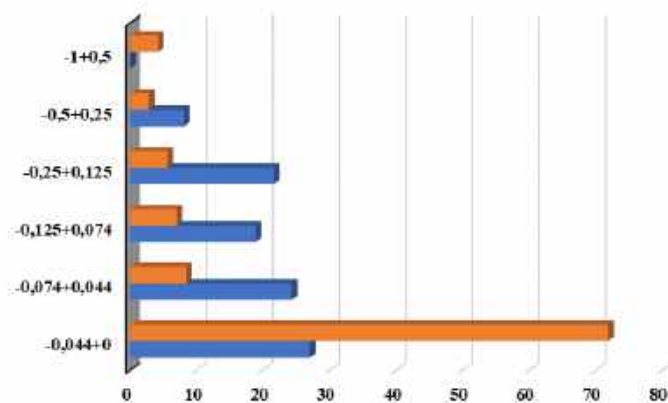
Структура распада твердых растворов ряда гематит-ильменит прослеживается в свободных зернах ильменита, где параллельно граням пинакоида {0001} фиксируются единичные пластинки гематита или их серия (Рамдор, 1962; Сергеева, 1968; Холоднов, 2014, 2016). Обилие и мощность пластин сильно изменчивы, что обусловлено, вероятно, стадийностью проявления распада твердого раствора с образованием двух и более разновидностей гематита (рисунок 11, г, д).

Микроагрегаты титаномагнетита подвержены мартитизации, выраженной в частичном или полном замещении магнетита гематитом. По периферии зерен магнетита и по трещинкам четко фиксируется развитие иголок гематита с постепенным его проникновением внутрь зерна (рисунок 11, е), что приводит к снижению значений удельной магнитной восприимчивости и изменению поведения мартитизированного титаномагнетита в процессе магнитной сепарации.

Структура руд по размеру зерен рудных минералов варьирует в широких пределах от тонко- до среднезернистой, что подтверждается распределением ильменита и титаномагнетита в рамках гранулометрического спектра (рисунок 12).



а



б

Рисунок 12 – Гранулярный состав ильменита и микроагрегатов титаномагнетита титаномагнетитовой (а) и ильменит-титаномагнетитовой (б) руд

Распределение зерен рудных минералов характеризуется левосторонней асимметрией. На общем фоне постепенного увеличения количества зерен в тонких классах, начиная с класса крупности  $-1+0,5$  мм, фиксируются четко выраженные пики в классах крупности  $-0,044+0$  мм, что непосредственно связано с высвобождением тонкого ильменита в результате процесса растворения магнетита в титаномагнетите, и  $-0,25+0,125$  мм для титаномагнетитовой руды, что обусловлено гетерогенностью строения микроагрегатов титаномагнетита.

Таким образом, вкрапленные титаномагнетитовая и ильменит-титаномагнетитовая руды Медведевского месторождения, характеризуются высокой изменчивостью текстурно-структурных особенностей и минерального состава, обусловленной многостадийностью их формирования с последующим наложением постмагматических процессов – амфиболизации, хлоритизации, сосюритизации и мартитизации.

### 3.2 Химический состав железо-титановых руд

Главными рудообразующими элементами являются железо, ванадий и титан. Именно в титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых рудах проявляется близость или сродство этих элементов между собой, выраженное в явлениях изоморфизма (Глазовский, 1954).

Железо во вкрапленных рудах связано в основном с железосодержащими силикатами – сине-зеленой роговой обманкой, хлоритом и биотитом (см. п. 3.3). Меньшее количество идет на образование рудных минералов, таких как магнетит, ильменит (рисунок 13, 14), пирит и гидроксиды железа. Окись железа ассоциирует с магнетитом, гематитом и гидроксидами железа (таблица 23).

Таблица 23 – Химический состав руд

Тип руды	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
Малая технологическая проба											
Ильменит-титаномагнетитовая	17,43	12,17	11,37	10,08	36,46	11,00	8,26	6,60	0,029	0,232	<0,05
Титаномагнетитовая	23,67	14,13	17,1	8,64	31,74	9,72	7,01	5,70	0,019	0,264	<0,05
По данным научно-исследовательской работы (Новикова, 1970)											
Ильменит-титаномагнетитовая	-	15,20	5,97	7,18	37,42	10,44	9,35	5,31	0,08	0,15	0,40
Титаномагнетитовая	-	18,42	15,42	8,67	30,11	13,08	7,42	4,89	0,350	0,314	0,45

Титан является вторым ценным элементом железо-титановых руд, его содержание косвенно определяет возможность их переработки. Титан почти полностью связан с ильменитом, и только небольшое количество содержится в магнетите и роговой обманке.

Ванадий неизменно присутствует в руде и является особо ценным элементом. Его наличие определяет рентабельность использования малотитанистых руд (Глазовский, 1954). Ванадий образует изоморфную примесь к железу в магнетите, иногда в ильмените (рисунок 13, 14). Редко фиксируется в железосодержащих силикатах, например, в роговой обманке. Возможно, что некоторая часть ванадия представлена самостоятельными минералами.

Установлено, что при обогащении высокотитанистых руд ( $V_2O_5 = 0,27\%$ ) Медведевского месторождения по существующей технологии (см. п. 2.2) в среднем может извлекаться: в железо-ванадиевый концентрат –  $66\% V_2O_5$ ; в ильменитовый концентрат –  $6,5\% V_2O_5$ ; в хвосты обогащения –  $28,50\% V_2O_5$ .

Марганец, хром, кобальт и медь в данных пробах присутствуют в небольших количествах в виде изоморфных примесей, обычно связанных с магнетитом и ильменитом (рисунок 13, 14).

Вредные элементы (S, P) фиксируются в подчиненном количестве и не играют значительной роли. Следует отметить, что в отношении фосфора руды относятся к особо чистым.

Шлакообразующие оксиды образуют, главным образом, силикаты, слагающие вмещающие породы, и лишь некоторое количество Al и Mg входит в состав магнетита в виде изоморфной примеси.

Согласно принятой классификации (Сборник руководящих материалов, 1985), по соотношению шлакообразующих компонентов ( $CaO+MgO/SiO_2+Al_2O_3 = 0,313$  и  $0,306$ ) руды относятся к кислым. Следует иметь в виду, что благоприятный коэффициент основности сырой руды меняется в худшую сторону при обогащении руд.

Исследуемые руды по содержанию  $TiO_2$  относятся к высокотитанистым, что предопределяет неэффективность их обогащения на современном этапе развития горно-металлургического производства. Сопоставление химического и минерального составов руд позволит на микроуровне уточнить формы нахождения главных рудообразующих и примесных элементов, что позволит прогнозировать поведение минералов в процессах переработки.



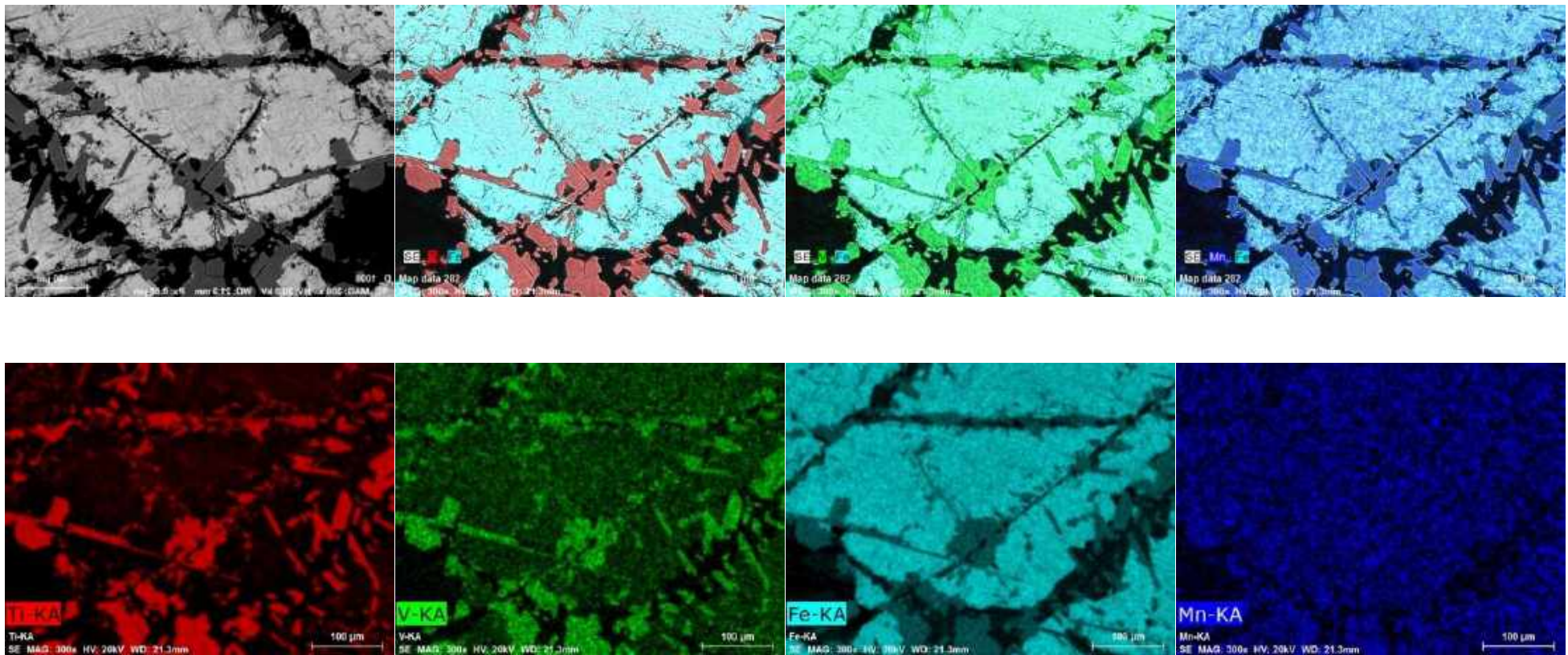


Рисунок 13 – Карта распределения химических элементов в микроагрегатах титаномагнетита паркетного строения. РЭМ

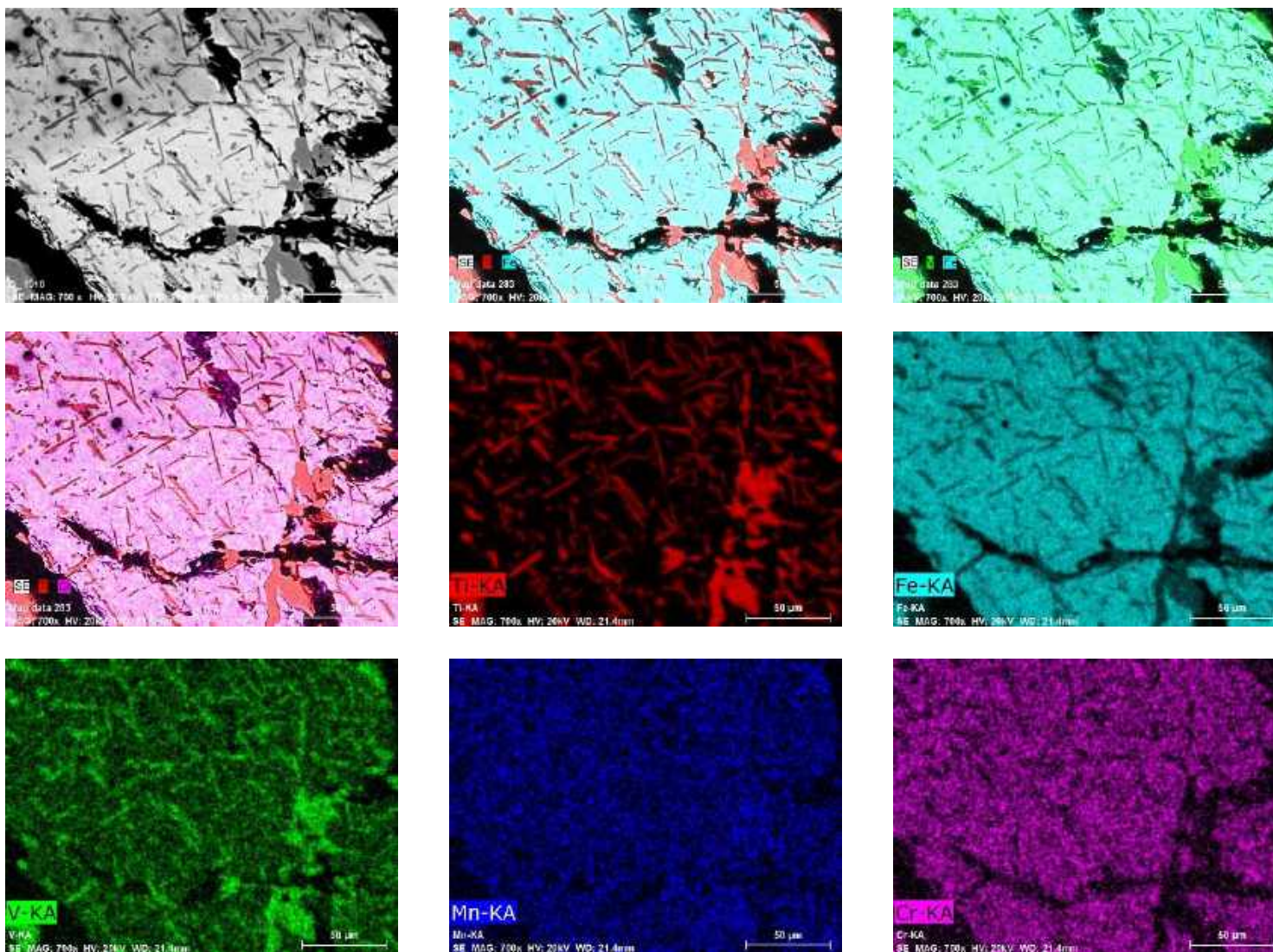


Рисунок 14 – Карта распределения химических элементов в микроагрегатах титаномагнетита решетчатого строения. РЭМ



### 3.3 Минеральный состав вкрапленных руд

Минеральный состав изучаемых вкрапленных титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд представлен нерудными минералами, в основном, амфиболом (60; 43), хлоритом (6; 2), плагиоклазом (5; 23), кварцем (2; 1), эпидотом (6), и рудными (22; 18) – ильменитом, магнетитом, титаномагнетитом, гематитом, пиритом и гидроксидами железа. В подчиненном количестве встречаются апатит, биотит, титанит.

*Плагиоклаз* образует идиоморфные зерна призматического габитуса размером до 1,2 мм. Выполняет угловатые промежутки между псевдоморфозами роговой обманки по пироксену. В шлифах зерна плагиоклаза окрашены в бледно-кремовый цвет (рисунок 15, а). По химическому составу плагиоклаз соответствует лабрадор-андезиту.

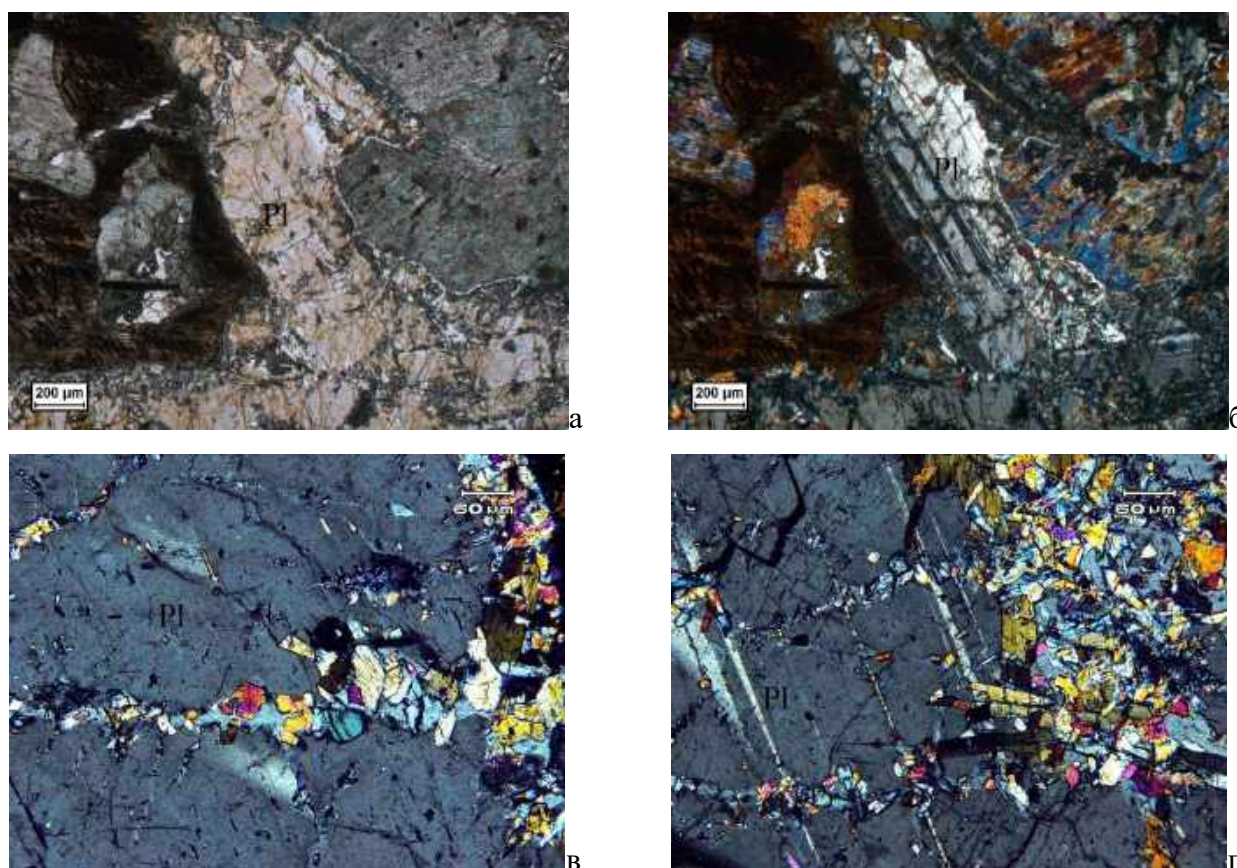


Рисунок 15 – Призматические кристаллы плагиоклаза, подверженные вторичным изменениям (а, б); Развитие сосюрита и альбита по кристаллу плагиоклаза (в, г). Проходящий свет, николи параллельны (а), проходящий свет, николи скрещены (б - г).

Фотографии в и г из архива В.А. Попова

Внутреннее строение плагиоклаза характеризуется наличием пойкилитовых включений амфиболов, нередко сам плагиоклаз выступает в качестве пойкилитовых включений в зернах

роговой обманки. Выделения плагиоклаза часто полисинтетически сдвойникованы по альбитовому и периклиновому законам (рисунок 15, б).

В породе плагиоклаз подвержен изменениям различной степени интенсивности – сосюритизации и развитию трещиноватости. В процессе сосюритизации образуются тонкозернистые агрегаты эпидот-цоизитовых минералов и альбита при подчиненном значении актинолита, хлорита и биотита (редко). На начальной стадии замещения вторичные минералы развиваются по контурам зерен и сети трещин, постепенно проникая во внутрь зерна (рисунок 15, в-г). Развивающийся агрегат сосюрита придает плагиоклазу землисто-серый цвет.

Микротвердость в центральной части зерен плагиоклаза титаномагнетитовой руды составляет 848-976 кгс/мм<sup>3</sup>, а ильменит-титаномагнетитовой – 802-860 кгс/мм<sup>3</sup>. Значения микротвердости периферийной зоны зерен 774-897 кгс/мм<sup>3</sup> и 707-813 кгс/мм<sup>3</sup> соответственно. Такое различие значений связано с относительной интенсивностью преобразования руд.

**Актинолит** присутствует в подчиненном количестве менее 5%. На стадии метаморфизма зеленокаменной фации актинолит полностью заместил пироксены, образуя псевдоморфозы, в которых сохранилась реликтовая спайность и отдельность, подчеркиваемая расположением мельчайших зернышек и пластинок ильменита. Морфология актинолита – игольчатая и волокнистая с различно ориентированными друг относительно друга индивидами.

На ранних стадиях замещения пироксенов железистость актинолита лишь незначительно превышает (на 10-12% относительных) железистость первичных гиперстена и авгита, причем отклонение сильнее в паре актинолит-гиперстен (Новикова, 1970).

В исследуемых породах актинолит в процессе регионального метаморфизма амфиболитовой фации частично или полностью замещен зелено-голубой роговой обманкой (рисунок 16) с образованием псевдоморфоз.

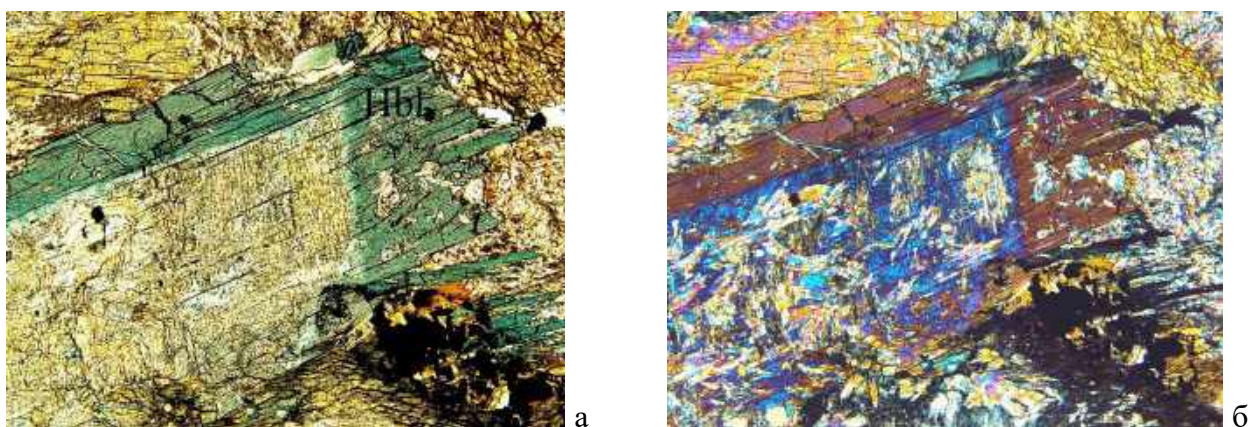


Рисунок 16 – Псевдоморфоза роговой обманки по актинолиту. Проходящий свет, николи параллельны (а) и скрещены (б). Фотографии из архива В.А. Попова

**Роговая обманка** распространена (до 60%) во вкрапленных рудах и большей частью приурочена к меланократовым разновидностям пород.

Псевдоморфозы роговой обманки имеют агрегатное строение и состоят из короткопризматических и шестоватых зерен, ориентированных друг относительно друга под углом около 90°. Кайма вокруг псевдоморфоз по актинолиту также состоит из шестоватых зерен роговой обманки, которые часто выходят за пределы контуров актинолита и развиваются в контактных с ними зернах плагиоклаза. Кайма, как правило, окрашена в более густой сине-зеленый цвет, чем центральные части псевдоморфозы (см. рисунок 16).

Железистость роговой обманки, образовавшейся на более поздних стадиях метаморфизма, характеризуется высокими значениями (в 1,5-2 раза больше), чем железистость первичных фемических минералов породы – гиперстена и авгита. Это объясняется тем, что формирование роговой обманки происходит не только за счет силикатов, но и за счет рудного минерала – магнетита из титаномагнетита (Новикова, 1970).

Для роговой обманки микротвердость в центральной и периферийной частях зерен различна. Для центральной части выделений титаномагнетитовой руды характерны значения в диапазоне от 780 до 850 кгс/мм<sup>3</sup>, а ильменит-титаномагнетитовой – 720-800 кгс/мм<sup>3</sup>. На периферийной части зерен микротвердость составляет 720-815 кгс/мм<sup>3</sup> и 700-780 кгс/мм<sup>3</sup> соответственно. Такие значения микротвердости свидетельствуют о разной степени изменения руд и позволяют предположить возможность переизмельчения силикатной составляющей ильменит-титаномагнетитовой руды.

**Биотит** встречается редко в виде мелких чешуек в промежутках между зернами главных минералов. **Хлорит** отмечается как вторичный минерал и развивается по биотиту и титаномагнетиту.

**Апатит** образует идиоморфные зерна призматического габитуса с прямоугольными и гексагональными сечениями, обусловленными направлением среза кристалла, и ксеноморфные выделения, расположенные в интерстициях породообразующих минералов. Размер зерен измеряется сотыми и десятными долями миллиметров.

Основными минералами (агрегатами), определяющими принадлежность руды к тому или иному типу, являются ильменит и титаномагнетит. А ценность руды с точки зрения возможности получения ильменитового и железного концентратов обуславливается содержанием ильменита, титаномагнетита и магнетита.

**Ильменит** в титаномагнетитовых рудах преимущественно встречается как продукт распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит, свободный ильменит имеет подчиненное значение. Ильменит-титаномагнетитовые руды сложены как индивидуализированными зернами ильменита, так и продуктами распада твердого раствора (Мясников, 1959).

В рудах ильменит представлен тремя основными морфологическими разновидностями: свободными аллотриоморфными зернами (рисунок 17), иногда в сростаниях с титаномагнетитом; продуктами распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит; идиоморфными и аллотриоморфными выделениями, образовавшимися в результате замещения матрицы магнетита.

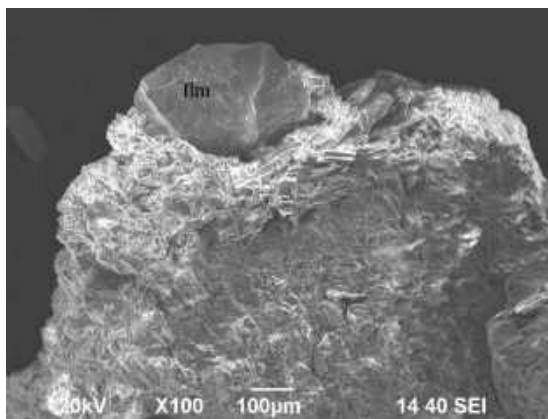


Рисунок 17 – Толстопластинчатый кристалл ильменита. РЭМ

Аллотриоморфные зерна ильменита характеризуются бухтообразными очертаниями и глубокими заливами, облегающими нерудные минералы. Внутреннее строение ильменита осложнено наличием продуктов распада твердого раствора – тонких пластин гематита (см. рисунок 11, г-д). Мощность пластин гематита составляет менее 3 мкм при максимальных размерах ильменита 0,8-1,2 мм.

Содержание диоксида титана в ильмените варьирует от 50,15 до 52,16%, при этом количество оксида железа (II) составляет 43,57-44,05%, оксида магния – 0,24-0,37%, а оксида марганца – 0,84-1,10% (таблица 24). Ильменит наиболее богат железом, что говорит о возможности его образования при высоких температурах (Холоднов, 2012).

Морфология выделения ильменита в продуктах распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит изменяется от пластинчатой, ламелей до сегрегационных обособлений. Геометрические параметры пластинок и ламелей определяются не только условиями образования ильменита, но и представительностью среза титаномагнетита в полированном шлифе. Длина пластинок достигает 10-12 мкм при ширине 1-2 мкм (см. рисунок 11, а). Ширина ламелей достигает 4–10 мкм при длине более 100 мкм (см. рисунок 11, б).

Для ильменита паркетной структуры характерно самое низкое содержание  $TiO_2$  – 47,68-50,14% при FeO и  $Fe_2O_3$ , равных 45,10-47,47% и 1,47-3,85% соответственно. С повышением степени перекристаллизации количество  $TiO_2$  увеличивается до 48,96-50,07% для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и 51,02-52,50% для ильменита сегрегационного обособления, а содержание FeO – 42,05-43,78% и 43,44-45,91% соответственно.



Таблица 24 – Химический состав и кристаллохимическая формула ильменита

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	
Свободный																
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	0,30	0,04	0,16	0,05	0,05	51,22	0,54	0,03	1,02	43,79	2,12	0,14	0,11	0,00	0,39	
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	0,16	0,07	0,19	0,00	0,00	48,91	0,44	0,00	0,99	46,29	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	51,72	0,31	0,00	0,87	44,76	1,58	0,04	0,00	0,04	0,20	

Примесные компоненты при этом составляют:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,24-5,68% и 0,2-2,97%;  $\text{MnO}$  – 0,45-1,24% и 0,70-1,14% соответственно для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и сегрегационного обособления.

Сегрегационные обособления ильменита наблюдаются в виде:

– аллотриоморфных зернистых агрегатов, выполняющих полости трещин, мощностью более 40 мкм с четко выраженными границами (рисунок 18, а-б);

– аллотриоморфных обособлений с неровными контурами, расположенными внутри или по периферии зерен магнетита, размер которых варьирует в широких пределах от 5 до 50 мкм (рисунок 18, в);

– идиоморфных зерен от тонко- до толстотаблитчатого габитуса, локализующихся вдоль трещин и по контурам зерен титаномагнетита; мощность кристаллов от 4 до 20 мкм (рисунок 18, г).

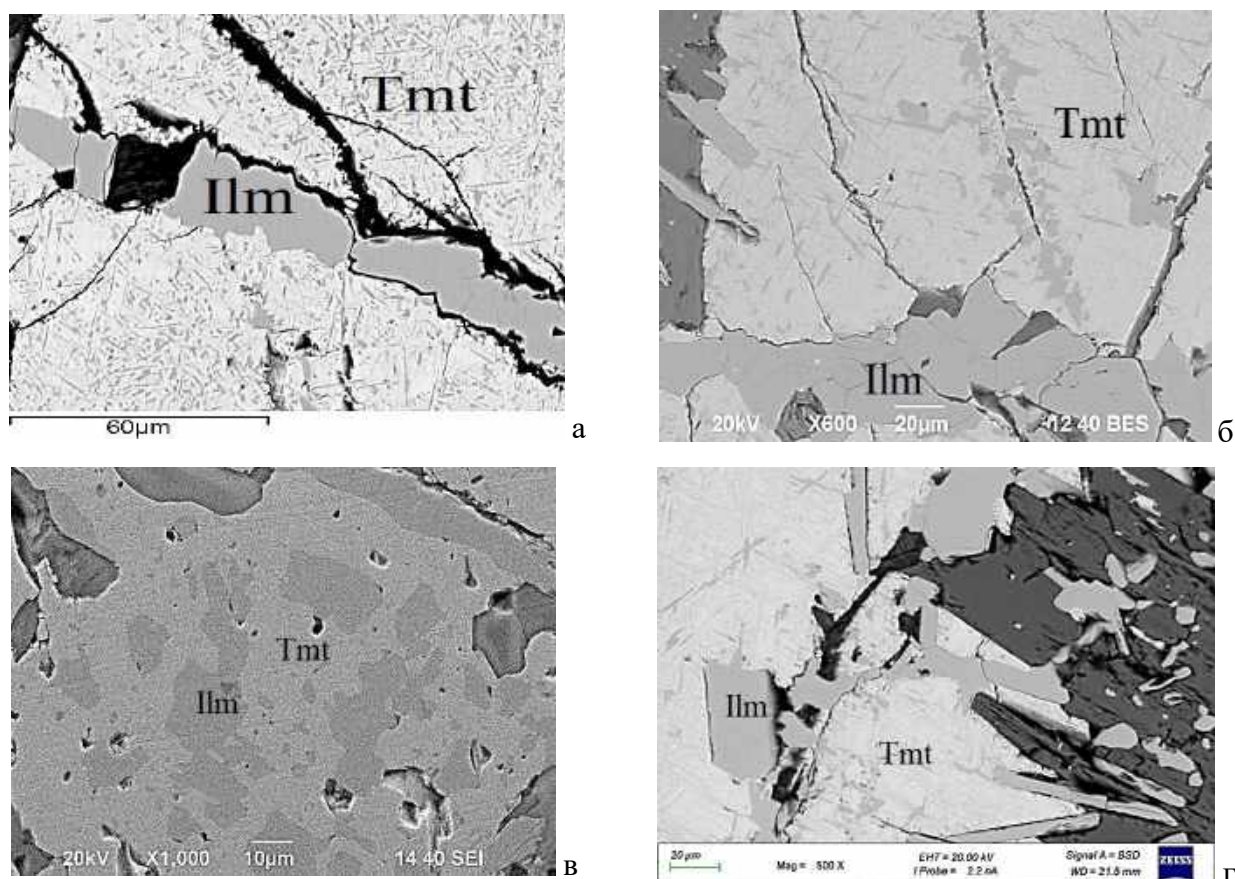


Рисунок 18 – Морфологические типы ильменита структур сегрегационного обособления: а, б – аллотриоморфные образования, выполняющие полости трещин, в – аллотриоморфные выделения; г – идиоморфные обособления



Морфология, размеры выделений ильменита облочковых структур (рисунок 19), определяются исходной его формой – пластинчатой, ламелей (идиоморфной) и сегрегационного обособления (аллотриоморфной), как продукта распада твердого раствора.

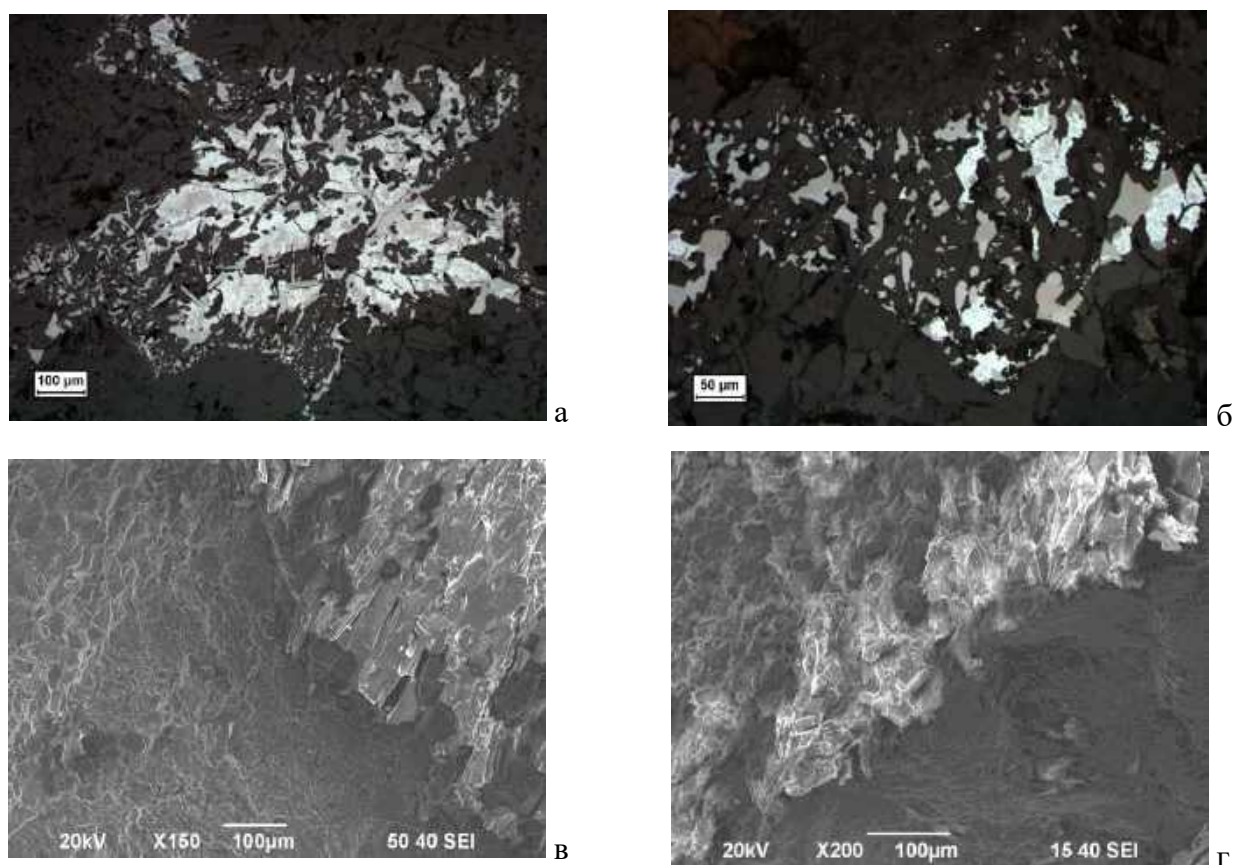


Рисунок 19 – Идиоморфные и аллотриоморфные выделения ильменита (а, б – розовое; в, г – черное) облочковых структур. Отраженный свет, николи параллельны (а, б); РЭМ (в, г)

Значения микротвердости ильменита центральной части зерен титаномагнетитовой руды составляют 794-860 кгс/мм<sup>3</sup>, а ильменит-титаномагнетитовой – 572-683 кгс/мм<sup>3</sup>. На границе зерен микротвердость равна 764-824 кгс/мм<sup>3</sup> и 433-593 кгс/мм<sup>3</sup> соответственно.

*Титаномагнетит* является характерным микроагрегатом вкрапленных руд. Обычно он образует ксеноморфные зерна, подчиняясь контурам силикатных минералов (рисунок 20).

Границы зерен микроагрегатов 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. Распределение зерен по классам крупности характеризуется правосторонней асимметрией (- 0,5+0,25 мм – 13,1%; -0,25+0,125 мм – 39,3%; -0,125+0,071 мм – 9,5%; -0,044+0 мм – 8,3%) с ярко выраженным пиком в классе крупности -0,25+0,125 мм.

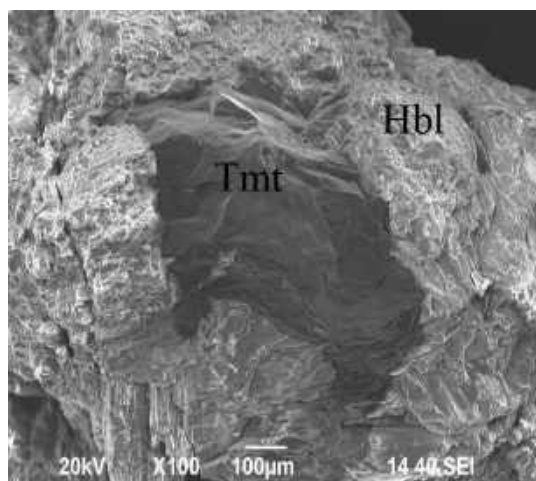


Рисунок 20 – Границы зерен титаномагнетита и роговой обманки. РЭМ

Титаномагнетит встречается в виде отдельных зерен или микроагрегатов. Сrostки обычно вытянуты согласно линейно-параллельной ориентировке минералов породы (Новиков, 1968). В титаномагнетите нередко присутствуют включения плагиоклазов и роговой обманки округлой или удлиненной форм выделения. Размер включений составляет 0,05-0,01 мм.

Микроагрегаты титаномагнетита характеризуются структурной и фазовой неоднородностью, обусловленной наличием продуктов распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит и осложненной процессами мартитизации и замещением вторичными силикатами. В результате собирательной перекристаллизации структуры распада твердого раствора претерпевают изменения от паркетной до сегрегационного обособления (см. рисунок 11, а-в). Такие преобразования сопровождаются очищением магнетитовой матрицы титаномагнетита от элементов-примесей, в первую очередь, от титана (таблица 25).

Для титаномагнетита паркетной структуры характерно самое низкое содержание  $Fe_2O_3$  – 64,63-66,89% при  $TiO_2$  и  $V_2O_5$ , равных 0,77-1,93% и 0,89-1,09% соответственно. С увеличением степени перекристаллизации количество  $Fe_2O_3$  увеличивается до 65,89-67,68% для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и 66,43-67,31% для магнетита сегрегационного обособления. Примесные компоненты при этом составляют  $TiO_2$  – 0,43-1,05% и 0,53-0,88%;  $V_2O_5$  – 0,72-1,22% и 0,83-1,11% соответственно для микроагрегатов тонкорешетчатой структуры и сегрегационного обособления.

Морфология и внутреннее строение титаномагнетита претерпели сильное изменение в процессе амфиболизации габбро-норитов при метаморфизме амфиболитовой фации (Новикова, 1970).

Таблица 25 – Химический состав и кристаллохимическая формула магнетита

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	
Тонкорешетчатый																
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	

Замещение магнетитовой основы сине-зеленой роговой обманкой начинается по контурам зерен, формируя шестоватые оторочки, или по ослабленным зонам – направлениям спайности, трещинам, границам зерен (рисунок 21). Постепенное проникновение роговой обманки вовнутрь микроагрегатов титаномагнетита приводит к образованию решетчатых и облочковых (см. рисунок 9) структур ильменита с реликтами магнетита. Интенсивность замещения магнетитовой основы различная, но в большей степени высокая.

Такое изменение титаномагнетита приводит к уменьшению магнетитовой основы при увеличении ильменита, что непосредственно повлияет на значение удельной магнитной восприимчивости.

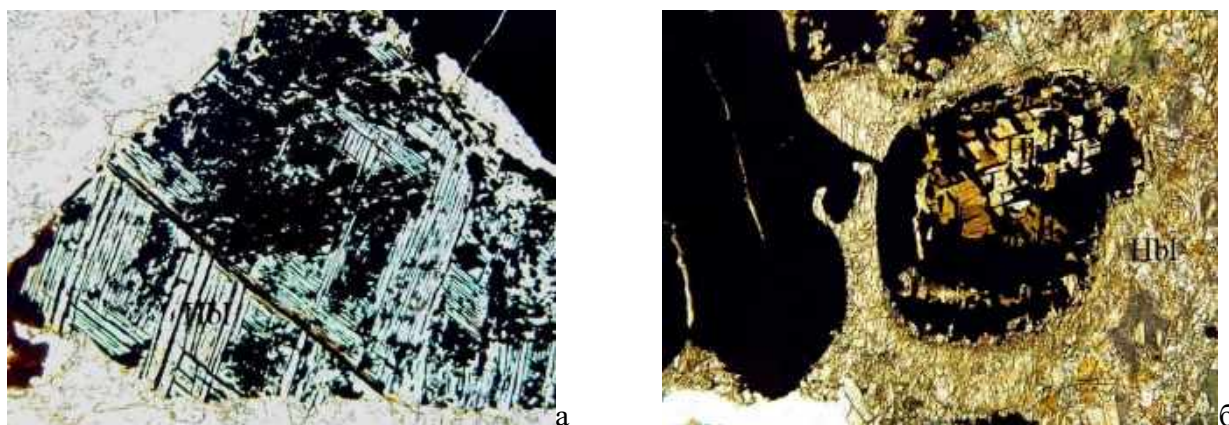


Рисунок 21 – Замещение магнетитовой основы титаномагнетита роговой обманкой: а – по границам зерен; б – по контуру и внутри микроагрегата. Проходящий свет, николи параллельны. Фотографии из архива В.А. Попова

Минеральные агрегаты титаномагнетита подвержены гипергенным процессам мартитизации – образованиям псевдоморфоз гематита. В рудах фиксируются разные стадии мартитизации от начальной до конечной, при этом ильменит не изменяется (Новикова, 1970).

На ранних этапах мартитизации гематит в виде тонких иголок развивается по периферии минеральных агрегатов титаномагнетита и магнетита и вдоль ослабленных зон – границ зерен и трещин. Постепенно проникая вовнутрь минеральных агрегатов, гематит образует тончайшие пластинки, ориентированные по (111). Развитие пластинок приводит к формированию решетки с последующим сгущением ее ячеек (рисунок 22, а, б).

Полные псевдоморфозы гематита по магнетиту и магнетитовой основе титаномагнетита прослеживаются очень редко, обычно процесс замещения наблюдается незавершенным (рисунок 22, в, г). Следует учесть, что интенсивность мартитизации магнетита и титаномагнетита значительно уменьшит их удельную магнитную восприимчивость.



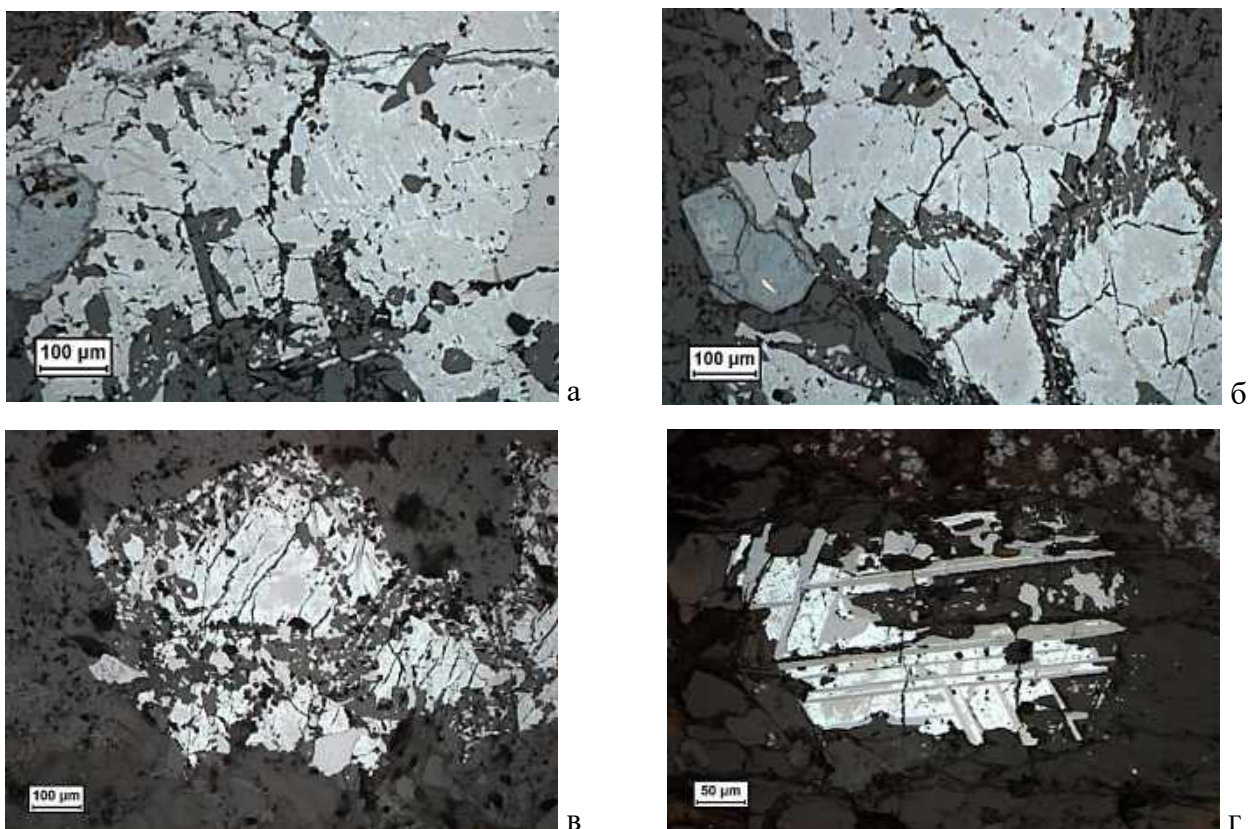


Рисунок 22 – Образование псевдоморфоз гематита по магнетиту и магнетитовой основе титаномагнетита с образованием решетки (а, б) и последующим укрупнением в виде минеральных агрегатов (в, г). Отраженный свет, николи параллельны

Микротвердость титаномагнетита центральной части зерен титаномагнетитовых руд составляет 724-813 кгс/мм<sup>3</sup>, а ильменит-титаномагнетитовых – 683-707 кгс/мм<sup>3</sup>. На границе зерен микротвердость равна 614-707 кгс/мм<sup>3</sup> и 489-683 кгс/мм<sup>3</sup> соответственно.

*Магнетит* встречается очень редко в виде ксеноморфных выделений, как продукт перекристаллизации микроагрегатов титаномагнетита.

*Пирит* встречается в подчиненном количестве, в рудах подвержен процессам окисления с образованием гидроксидов железа. Замещение происходит по контурам зерен, формируя псевдоморфозы зонального строения (рисунок 23).

Оценка дефектности структуры магнетита и содержаний примесных элементов, а также распределения железа по минералам проводилась методом ЯГР-спектроскопии, что способствовало проанализировать механизм изоморфных замещений и степень изменения минералов.

Ядерная гамма-резонансная спектроскопия позволяет разложить сложный спектр магнитного продукта на составляющие, закономерные комбинации, соответствующие минералам. Относительное содержание железа, связанного с каждой минеральной формой, определяется по площадям составляющих компонент (Коровушкин, 2003). Результаты исследований представлены на рисунках 24-25 и в таблицах 26-27.

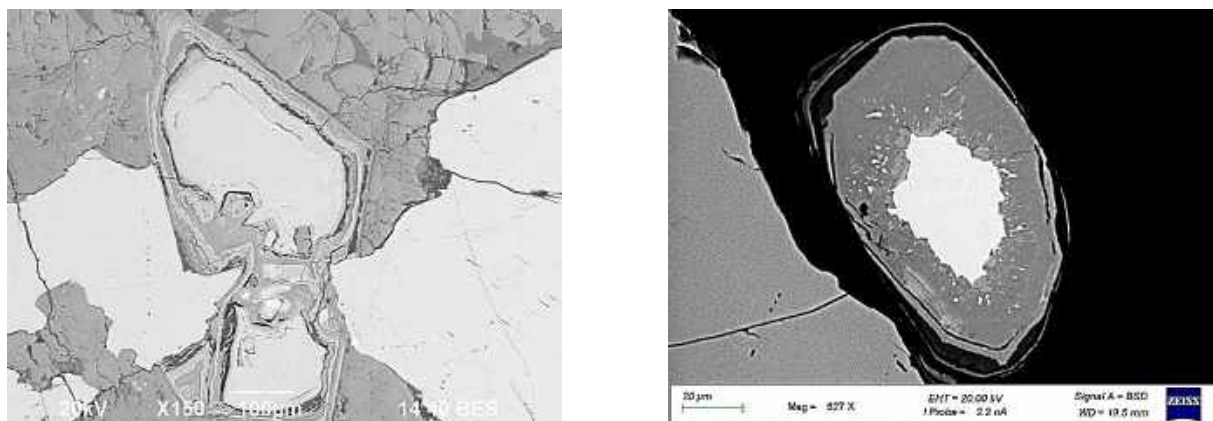


Рисунок 23 – Зональная псевдоморфоза гидроксидов железа по пириту. РЭМ

Мессбауэровский спектр магнитного продукта титаномагнетитовой руды (проба ТМ) (рисунок 24) 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 (-0,19 мм/с) и магнитным полем на ядрах Fe57 (515 кЭ) отвечает антиферромагнитному гематиту. Присутствие единственного секстета свидетельствует о том, что ионы Fe занимают идентичные позиции.

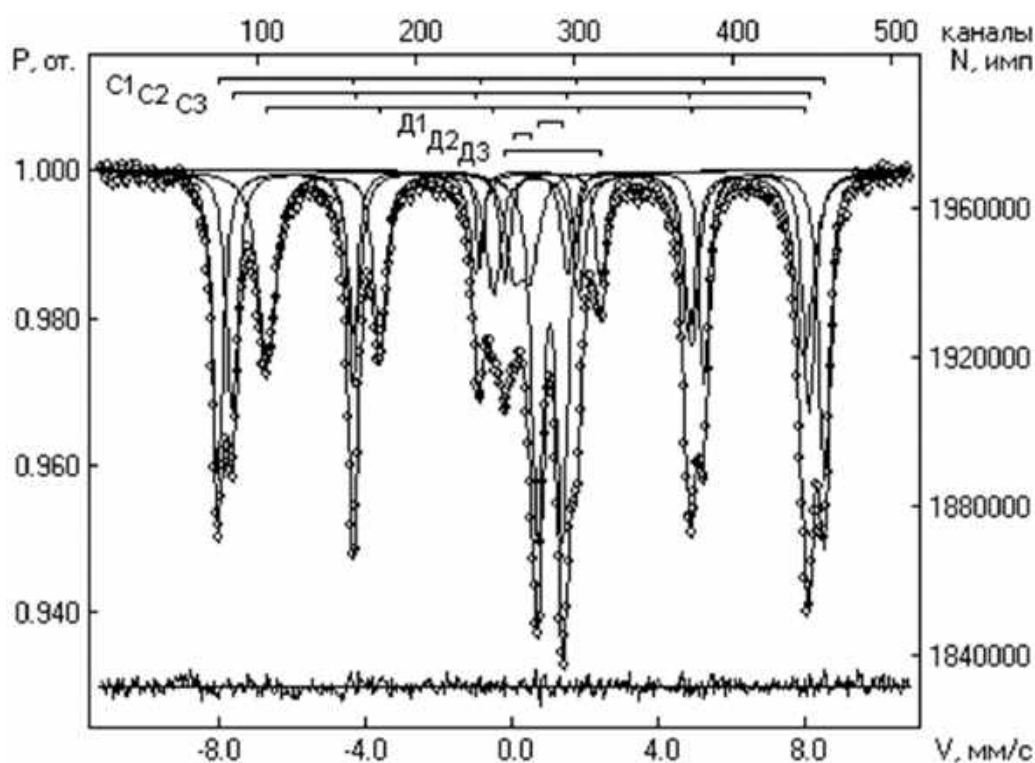


Рисунок 24 – Мессбауэровские спектры вкрапленной титаномагнетитовой руды

По мессбауэровским спектрам магнетита можно установить: вид примеси (изоморфная или механическая); факт наличия изоморфных замещений по отклонению площадей в ЯГР-спектре от ионов железа в А- и В-подрешетках от стехиометрического отношения 1:2; выявить валентность элементов примесей В-подрешетки по влиянию вышедших из электронного обмена  $Fe^{2+}$  или  $Fe^{3+}$  ионов на вид мессбауэровского спектра (Коровушкин, 1993, 2003).

Секстеты С2 и С3 отвечают ферромагнитному минералу – магнетиту, причем секстет С2 обусловлен ионами  $Fe^{3+}$  тетраэдрической (А) позиции, а С3 – ионами  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  октаэдрической (В) позиции. Соответствие секстета С2 ионам  $Fe_{(4)}^{3+}$  подтверждается значениями изомерного сдвига ( $\delta = 0,27$  мм/с), квадрупольного расщепления ( $\Delta = -0,02$  мм/с) и магнитного поля на ядрах  $Fe^{57}$  ( $H = 489$  кЭ). С3 обусловлен  $Fe_{(6)}^{3+}$  и  $Fe_{(6)}^{2+}$ , что подчеркивается  $\delta$  (0,67 мм/с),  $\Delta$  (-0,02 мм/с) и  $H$  (357 кЭ).

Таблица 26 – Результаты мессбауэровских исследований магнитного продукта титаномагнетитовой руды

Проба	Компонента спектра	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Магнитные поля на ядрах $Fe^{57}$ $H$ , кЭ	Площадь компонента $S$ , %.	Интерпретация
ТМ	С1( $Fe^{3+}$ )	0,37	-0,19	515	23,0	$Fe^{3+}$ гематита
	С2( $Fe^{3+}$ )	0,28	-0,02	489	23,7	$Fe^{3+}$ (тет.) магнетита
	С3 ( $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ )	0,67	-0,02	357	27,8	( $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ ) (окт.) магнетита
	Д1( $Fe^{2+}$ )	1,06	0,66		15,3	$Fe^{2+}$ ильменита
	Д2( $Fe^{3+}$ )	0,31	0,45		5,7	$Fe^{3+}$ ильменита + силиката
	Д3( $Fe^{3+}$ )	1,14	2,62		4,5	$Fe^{3+}$ силиката

Исследованиями установлено (Архипенкова, 1976; Архипенкова, 1985; Смелянская, 1976; Кудрявцев, 1986), что магнитное поле на ядрах  $Fe^{57}$ , химический сдвиг и квадрупольное расщепление являются менее чувствительными к небольшим изоморфным замещениям, нежели изменения интенсивностей А- и В- пиков мессбауэровского спектра магнетита. 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.

Количественно определить вакансии можно из соотношения:  $S_A/S_B = (1+5x)/(2-6x)$ , вытекающего из ЯГР-спектра и кристаллохимической формулы общего вида для нестехиометрического магнетита  $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{1+2x}Me_x]O_4$  (VolenicR., 1975). Поскольку неспаренные за счет вакансий ионы  $Fe^{3+}$  дают вклад в тетраэдрические пики  $Fe^{3+}$ , учитывая коэффициенты из формулы общего вида, можно получить зависимость  $S_A/S_B$  от числа вакансий и использовать ее для определения степени нестехиометрии магнетита. При  $x = 0,07$  кристаллохимическая формула магнетита приобретает следующий вид:  $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{0,79}Fe^{3+}_{1,14}Me_{0,07}]O_4$ .

Дублет Д1 от ионов  $Fe^{2+}$  по параметрам соответствует антиферромагнитному ильмениту, а дублет Д2 от ионов  $Fe^{3+}$  – суммарный эффект от тонкодисперсной оксидной фазы, частично окисленного железа ильменита и силиката. Ионы  $Fe^{3+}$  (Д3) связаны с силикатами.

Мессбауэровский спектр магнитного продукта ильменит-титаномагнетитовой руды (проба ИТМ) (рисунок 25) разложен на три секстета и три дублета. Секстет С1 с параметрами –  $\delta = 0,37$  мм/с,  $\Delta = -0,18$  мм/с и  $H = 515$  кЭ присуще антиферромагнитному гематиту, где ионы Fe занимают идентичные позиции.

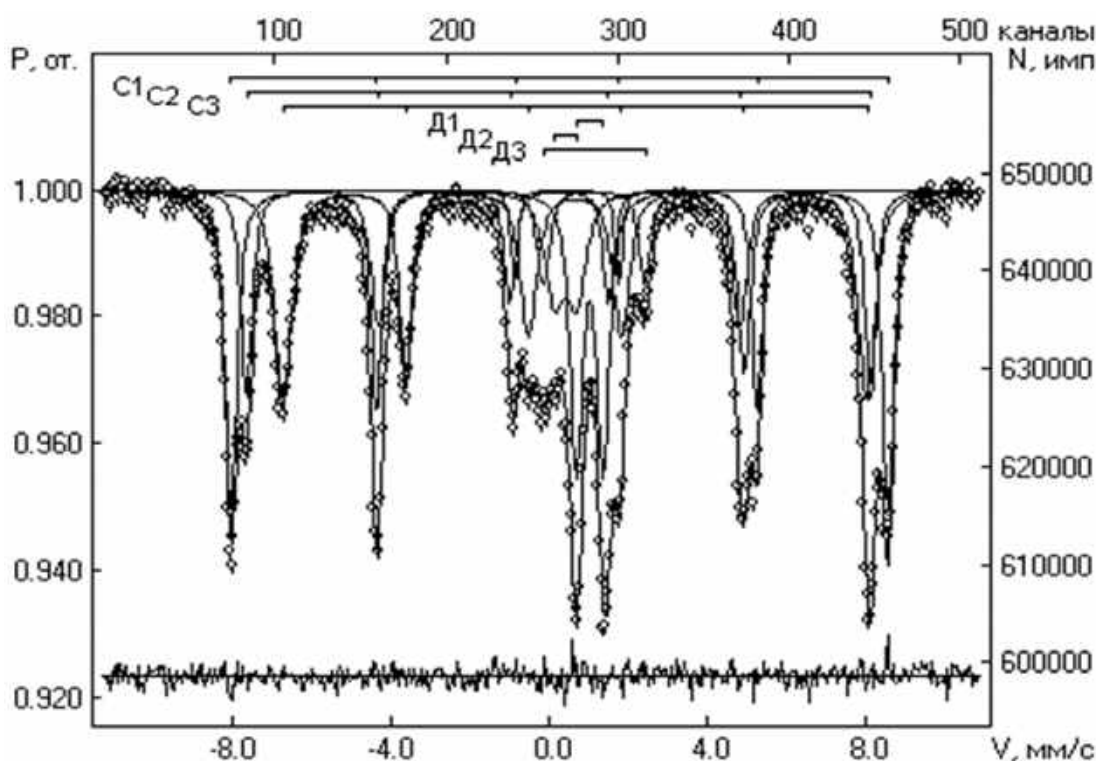


Рисунок 25 – Мессбауэровские спектры вкрапленной ильменит-титаномагнетитовой руды



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 магнетитов 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<sup>2+</sup><sub>0,88</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>1,08</sub>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 27 – Результаты мессбауэровских исследований магнитного продукта ильменит-титаномагнетитовой руды

Проба	Компонента спектра	Изомерный сдвиг δ, мм/с	Квадрупольное расщепление Δ, мм/с	Магнитные поля на ядрах Fe <sup>57</sup> Н, кЭ	Площадь компонента S, %.	Интерпретация
ИТМ	С1(Fe <sup>3+</sup> )	0,37	-0,18	515	25,0	Fe <sup>3+</sup> гематита
	С2(Fe <sup>3+</sup> )	0,26	0,01	489	20,3	Fe <sup>3+</sup> (тет.) магнетита
	С3 (Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup> )	0,67	0,00	458	30,5	(Fe <sup>3+</sup> +Fe <sup>2+</sup> ) (окт.) магнетита
	Д1(Fe <sup>2+</sup> )	1,04	0,68		12,7	Fe <sup>2+</sup> ильменита
	Д2(Fe <sup>3+</sup> )	0,43	0,56		7,3	Fe <sup>3+</sup> ильменита + силиката
	Д3(Fe <sup>2+</sup> )	1,16	2,57		4,2	Fe <sup>2+</sup> силиката

Сравнение полученных характеристик магнетитов титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд (таблица 28) показывает, что в количественном отношении наиболее богаты изоморфными примесями являются титаномагнетитовые руды. Основными изоморфными элементами в них являются ванадий, титан, хром и марганец. Кроме изоморфных примесей, магнетиты содержат механические примеси в виде продуктов распада твердого раствора и гематита, образующегося в результате процесса мартитизации.

Таблица 28 – Параметры мессбауэровских спектров и состав магнетитов

Проба	Соотношение площадей в ЯГР-спектре, $S_A / S_B$	Коэффициент окисления железа, $K_0 = Fe^{3+} / Fe_{общ}$	Изоморфные примеси, %	Механические примеси, %
ТМ	0,85	0,65	Ti – 2,39%, V – 0,79%, Mn – 0,25%, Cr – 1,47%	Гематит, продукты распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит
ИТМ	0,66	0,43	Ti – 2,85%, V – 0,63%, Mn – 0,04%	

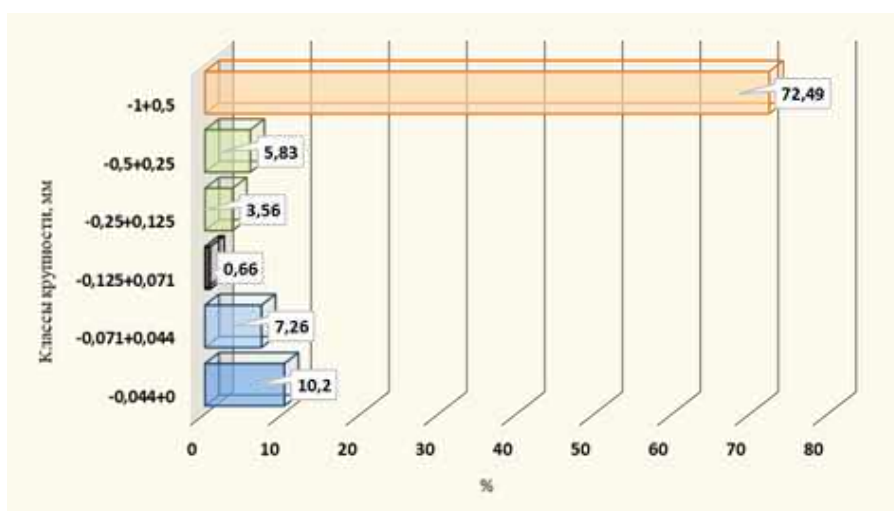
Таким образом, вкрапленные руды характеризуются сложным текстурно-структурным рисунком и различаются соотношением рудообразующих минералов, обусловленных этапностью образования и интенсивностью изменения в постмагматические процессы как силикатной, так и рудной составляющих. Для титаномагнетитовых руд свойственна средняя относительная интенсивность изменения, для ильменит-титаномагнетитовых – более высокая. Такая разница отражается в значениях микротвердости и нарушенности минералов и, как следствие, влияет на процесс дезинтеграции руд.

В рудах 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 (магнетита) неоднородность проявляется в наличии изоморфных и механических примесей. Гетерогенность микроагрегатов рудных минералов непосредственно будет оказывать влияние на их магнитные характеристики и поведение во внешнем магнитном поле.

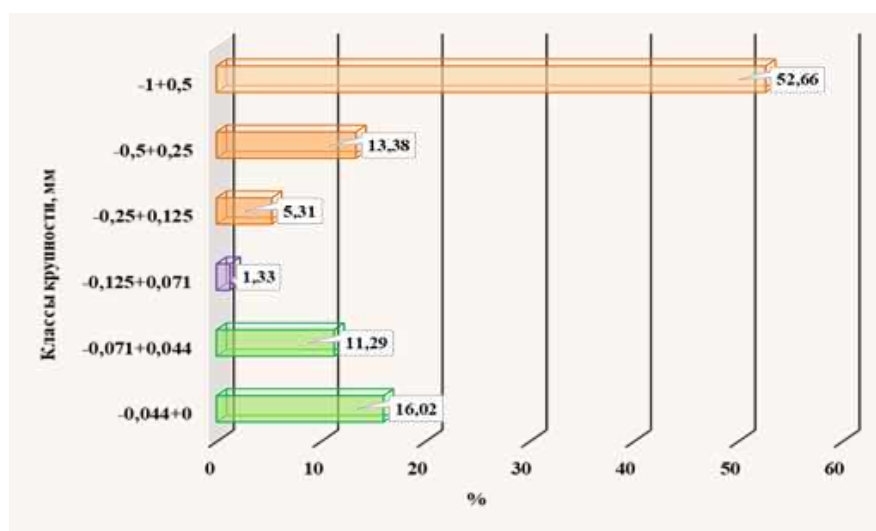
### 3.4 Анализ раскрытия минералов в процессе дробления

Характер распределения зерен дробленого материала руд в рамках гранулометрического спектра характеризуется параболической асимметрией с вершиной в классе крупности  $-0,125+0,071$  мм. Одновременно от вершины к классам крупности  $-0,044+0$  мм и  $-1+0,5$  мм фиксируется постепенное нарастание содержания дробленого материала. Резкий скачок наблюдается в классе крупности  $-1+0,5$  мм, определивший правостороннюю асимметрию распределения.

Количественное соотношение дробленого материала титаномагнетитовой руды классов крупности  $-1+0,5$  мм и  $-0,5+0$  мм составляет 2,6, а ильменит-титаномагнетитовой – 1,1, при этом выход тонкого класса крупности – 10,20% и 16,02% соответственно (рисунок 26).



а



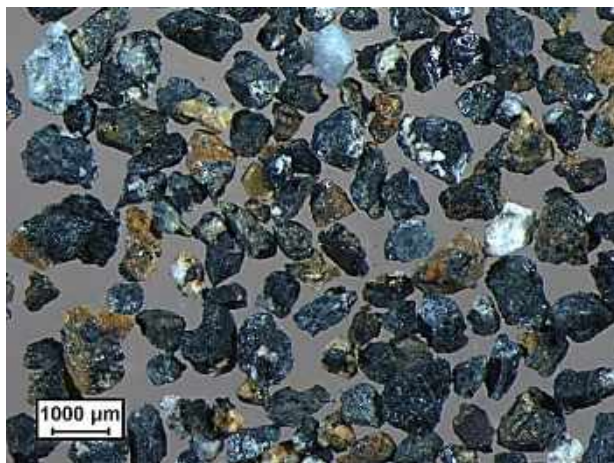
б

Рисунок 26 – Распределение зерен и микроагрегатов дробленых титаномагнетитовой (а) и ильменит-титаномагнетитовой (б) руд по классам крупности

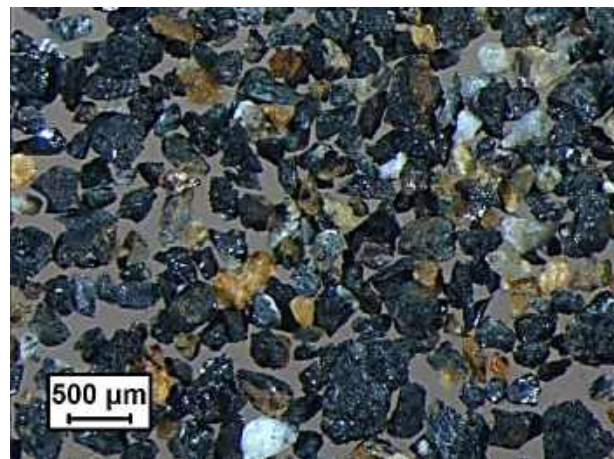
Характер распределения дробленого материала руд подчеркивает более высокую интенсивность изменения ильменит-титаномагнетитовой руды относительно титаномагнетитовой, что четко прослеживается в различии количества выделенного крупного и шламующего материала при их дезинтеграции (Горбатова, Шавакулева, 2014).

Морфология зерен классифицированных руд определяется их строением и составом. Хрупкие минералы высокой твердости, слагающие руды, при механическом воздействии будут образовывать остроугольные обломки с ровными контурами, мягкие – обломки неправильной формы со сложными, максимально изрезанными границами. Форма обломков минеральных агрегатов и минералов изменяется от прямоугольной до полигональной и вытянутой.

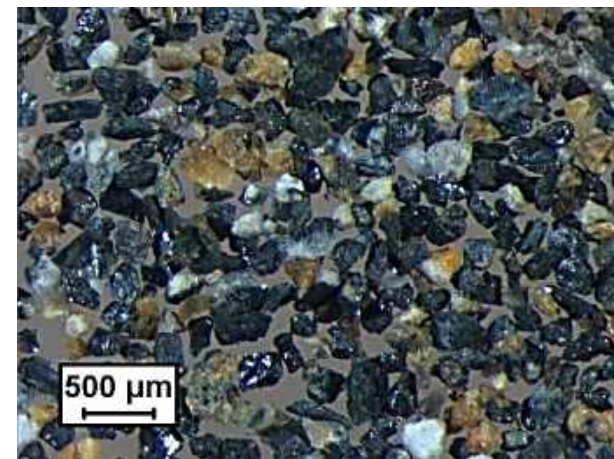
В дробленном материале как титаномагнетитовой руды, так и ильменит-титаномагнетитовой преобладают обломки неправильной угловатой формы, в единичных случаях наблюдаются вытянутые зерна (класс крупности  $-0,125+0,071$  мм).



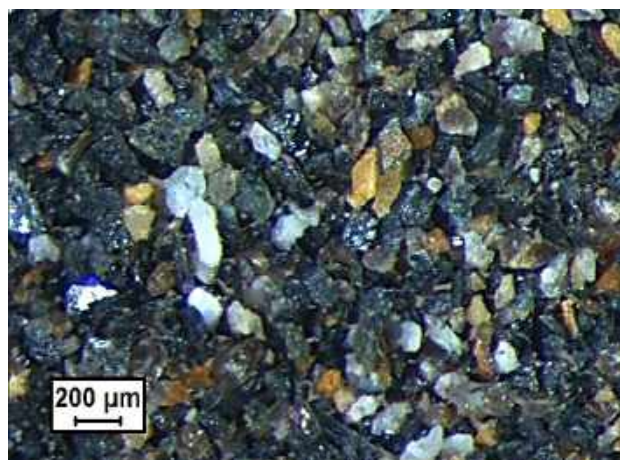
**-1+0,5 мм**



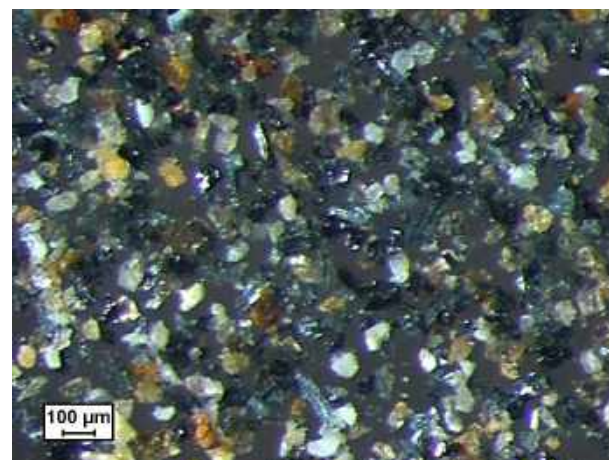
**-0,5+0,25 мм**



**-0,25+0,125 мм**



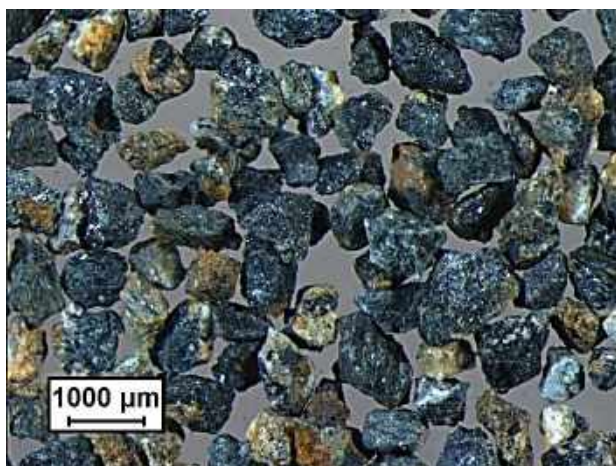
**-0,125+0,071 мм**



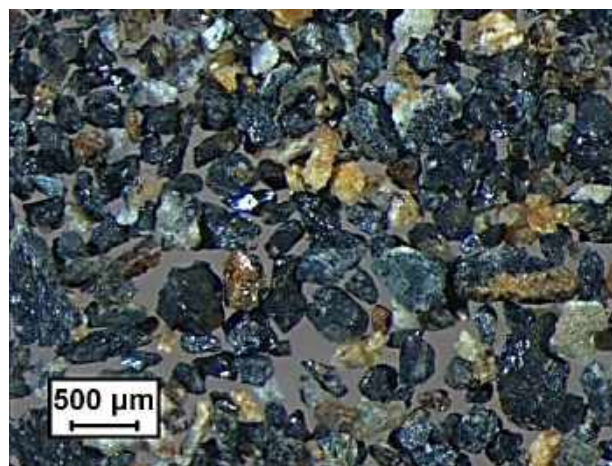
**-0,071+0,044 мм**

Рисунок 27– Продукты классификации дробленого материала вкрапленной титаномагнетитовой руды

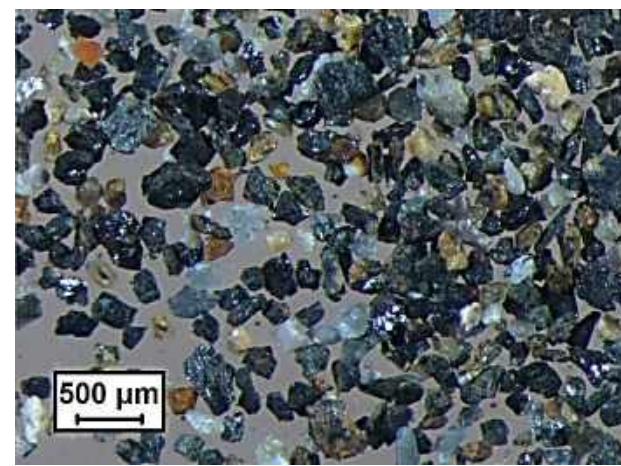




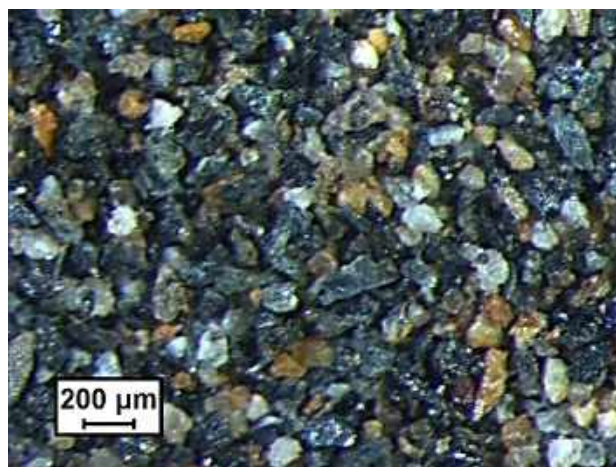
**-1+0,5 мм**



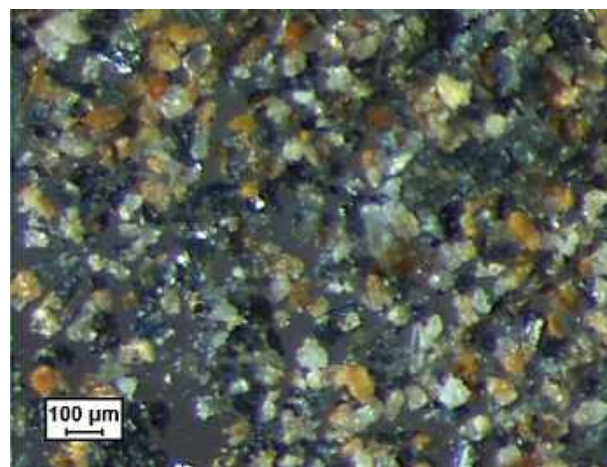
**-0,5+0,25 мм**



**-0,25+0,125 мм**



**-0,125+0,071 мм**



**-0,071+0,044 мм**

Рисунок 28 – Продукты классификации дробленого материала вкрапленной ильменит-титаномагнетитовой руды

Распределение фемических и салических минералов в классах крупности неравномерное. Анализ зерен в рамках гранулометрического спектра показывает, что для материала титаномагнетитовых руд четко прослеживается преобладание фемических и рудных минералов при подчиненном значении салических. Материал ильменит-титаномагнетитовых руд характеризуется увеличением количества салической составляющей. Тонкая фракция руд сложена большей частью светлой составляющей.

Следует отметить, что в классе крупности  $-0,071+0,044$  мм ильменит-титаномагнетитовых руд присутствует шламуемый материал, что, вероятно, связано с относительной интенсивностью их изменения в постмагматические процессы.

Характер направленности выделения рудных и нерудных микроагрегатов продемонстрирован на диаграмме, на которой отражено, что в классе крупности  $-1+0,5$  мм уже фиксируется наличие как свободных нерудных минеральных агрегатов, так и рудных (рисунок 29).

В классах крупности  $-0,25+0,1$  мм,  $-0,1+0,071$  мм и  $-0,071+0,044$  мм суммарное количество силикатно-рудных сростков составляет менее 15%, поэтому процесс раскрытия рудных и нерудных агрегатов в этих классах крупности можно отнести к весьма эффективному обогащению ( $\Pi = 75\%$ ).

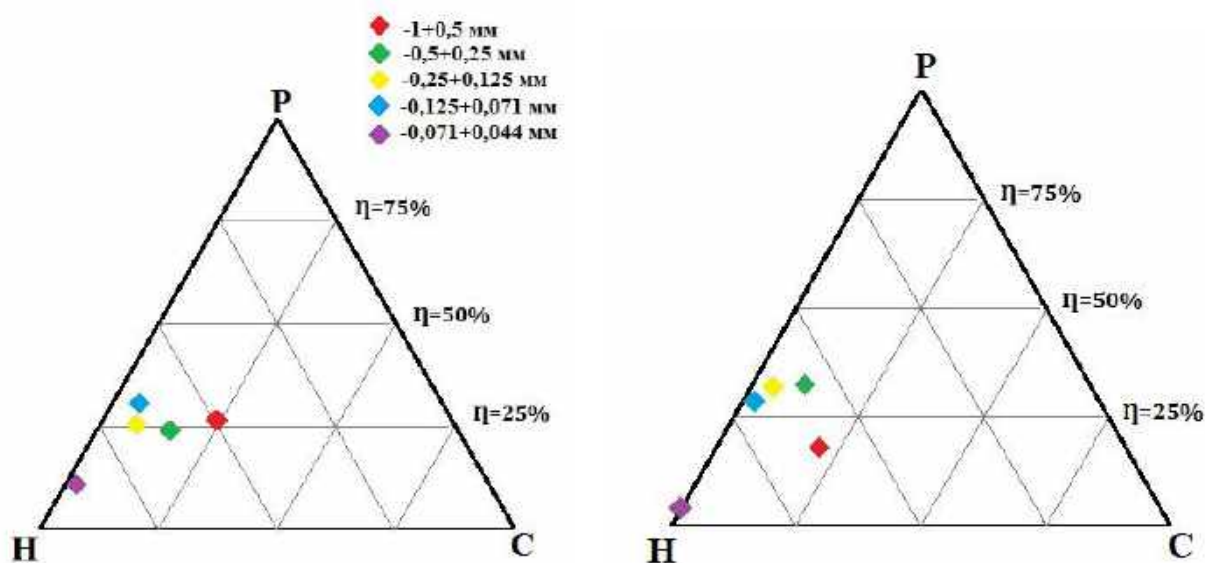


Рисунок 29 – Схема раскрытия рудных и нерудных микроагрегатов с учетом эффективности обогащения ( $\Pi$ ): С – зерна минеральных сростков, Н – свободные зерна нерудных микроагрегатов, Р – свободные зерна рудных микроагрегатов

Различия минералогических особенностей вкрапленных титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд обусловлены этапами их формирования и преобразования в постмагматические процессы и оказывают непосредственное влияние на поведение минералов в разделительных процессах.

Установленная взаимосвязь между текстурно-структурными признаками руд, их минеральным составом, физическими свойствами минералов и степенью их раскрытия в процессе дезинтеграции позволяет управлять технологическими операциями дробления с последующим получением продуктов заданного качества.

В основных операциях обогащения, учитывая сложное строение микроагрегатов титаномагнетита, физическими методами возможно выделить титаномагнетитовый, сложенный непосредственно микроагрегатами титаномагнетита, и ильменитовый продукты. Поэтому дальнейшая переработка титаномагнетитового продукта требует целенаправленного изменения фазовой и структурной неоднородности микроагрегатов с учетом уже запущенного природного процесса окисления магнетита (мартитизации).

**Многостадийность процессов минералообразования в габброидах и прежде всего явлений постмагматического характера во вкрапленных титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых рудах предопределили их минералого-технологическую неоднородность (типов срастания и физических свойств минералов), обуславливающую основные показатели раскрытия рудных минералов (микроагрегатов) и в целом особенностей обогатимости руд.**

## 4 ПОВЕДЕНИЕ МИКРОАГРЕГАТОВ ТИТАНОМАГНЕТИТА И ИЛЬМЕНИТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

### 4.1 Кристаллохимические и морфоструктурные особенности рудных минералов и микроагрегатов, определяющие их магнитные свойства

Магнитное состояние рудного минерального агрегата определяется его намагниченностью, а магнитные свойства минерала – удельной магнитной восприимчивостью, зависящими от кристаллохимических параметров минералов. Под намагниченностью ( $A/m$ ) понимают магнитный момент  $\vec{M}$  единицы объема минерала (Шинкоренко, 1980; Нагата, 1956):

$$\vec{J} = \frac{\vec{M}}{V}, \quad (1)$$

где  $M$  – магнитный момент ( $A \cdot m^2$ );

$V$  – объем минерала ( $m^3$ ).

Удельная магнитная восприимчивость ( $m^3/kg$ ) представляет собой магнитный момент минерала при его намагничивании в поле напряженностью  $1 A/m$ .

$$\chi = \frac{M}{m \cdot H}, \quad (2)$$

где  $m$  – масса минерала (микроагрегата) ( $kg$ );

$H$  – напряженность магнитного поля ( $A/m$ ).

Полный магнитный момент атома ( $\vec{M}$ ) – это векторная сумма орбитальных ( $\vec{\mu}_l$ ) и спиновых ( $\vec{\mu}_s$ ) моментов всех его электронов (3).

$$\vec{M} = \sum_{l=1}^n \vec{\mu}_{l_l} \cdot \mu_B + \sum_{s=1}^n \vec{\mu}_{s_l} \cdot \mu_B, \quad (3)$$

где  $l$  – орбитальное квантовое число;

$s$  – спиновое квантовое число;

$\mu_B$  – магнетона Бора ( $9.27 \cdot 10^{-24} A \cdot m^2$ ).

Магнетит обычно содержит разные элементы-примеси, некоторые из них – Mg, Mn, Ni, Co, Al, Ti, V, Cr, Sc могут входить изоморфно в его структуру (Чернышева, Смелянская, Зайцева, 1981; Кудрявцева, 1982; Минералы. Справочник, 1967). Учитывая геохимическую специализацию элементов-примесей в магнетитах габбро-норитов, наиболее распространенными являются Mn, Co, Ti, V, Cr.

В кристаллической структуре магнетита изоморфные примеси занимают позиции в шестерной координации, замещая в зависимости от заряда или двухвалентное, или трехвалентное железо, что непосредственно влияет на значение спинового магнитного момента (Тикадзуми, 1983; Смит, 1962; Кудрявцева, 1988; Кудрявцева, 1982).

Магнитная структура в случае обращенной шпинели характеризуется расположением ионов  $Fe^{3+}$  в узлах А, а в узлах В –  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ . Спины этих ионов, имеющих четверную и



шестерную координации, ориентируются антипараллельного друг другу вследствие отрицательного обменного взаимодействия (Тикадзуми, 1983):

$$\left(\overline{Fe^{3+}}\right) O \left(\overline{Fe^{3+}} \cdot \overline{Fe^{2+}}\right) O_3 \quad (4)$$

Спиновый магнитный момент иона  $Fe^{3+}$  ( $3d^5$ ) равен  $5\mu_B$ , а ион  $Fe^{2+}$  обладает  $\mu_S$  равным  $4\mu_B$ , для намагниченности насыщения, приходящейся на одну молекулу, описываемую выражением (4), при 0 К получим:

$$\mu_S = \{(5 + 4) - 5\}\mu_B = 4\mu_B \quad (5)$$

Спины  $Fe^{3+}$  взаимно компенсированы, следовательно, теоретически значение спинового магнитного момента магнетита равно  $4\mu_B$ . По экспериментальным данным он составляет  $4,06 - 4,10\mu_B$  (Кудрявцева, 1982; Бляссе, 1968; Смит, 1962).

Вхождение элементов-примесей  $M^{2+}$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) в кристаллическую структуру магнетита изменяет значение его спинового магнитного момента.  $\mu_S$  зависит от последовательности заполнения  $3d$ -оболочки электронами (рисунок 30), ориентация спинов которых в каждом ионе металла изменяется в соответствии с правилом Хунда (Босоло, 1966).

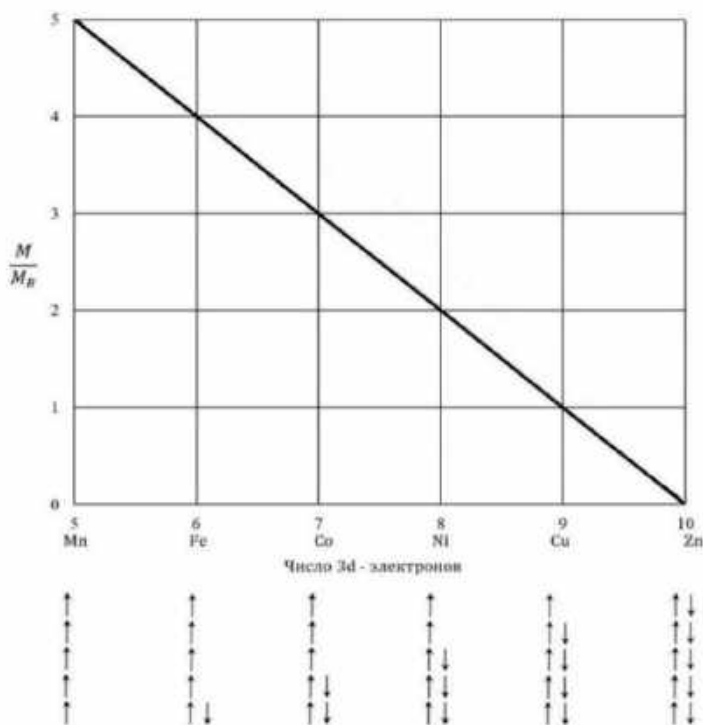
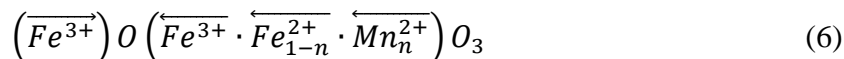
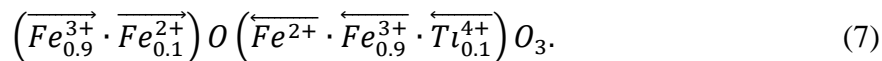


Рисунок 30 – Зависимость изменения магнитного момента насыщения на молекулу ферритов со структурой обратной шпинели от числа  $3d$  – электронов ионами  $M^{2+}$ . Стрелками внизу показывают расположение спинов внутри иона  $M^{2+}$ , обусловленное правилами Хунда (Тикадзуми, 1983)

Так, замещение ионов  $Fe^{2+}$  ( $4\mu_B$ ) ионами  $Mn^{2+}$  ( $5\mu_B$ ) в структуре магнетита приводит к увеличению значения спинового магнитного момента согласно магнитной структуре минерала (6) (Тикадзуми, 1983):



Присутствие ионов  $Ti^{4+}$  ( $0\mu_B$ , поскольку электронная конфигурация иона равна  $3d^0$ ) – к уменьшению (7):



На рисунке 31 продемонстрирована зависимость спинового магнитного момента магнетита от содержания титана (а) и марганца (б).

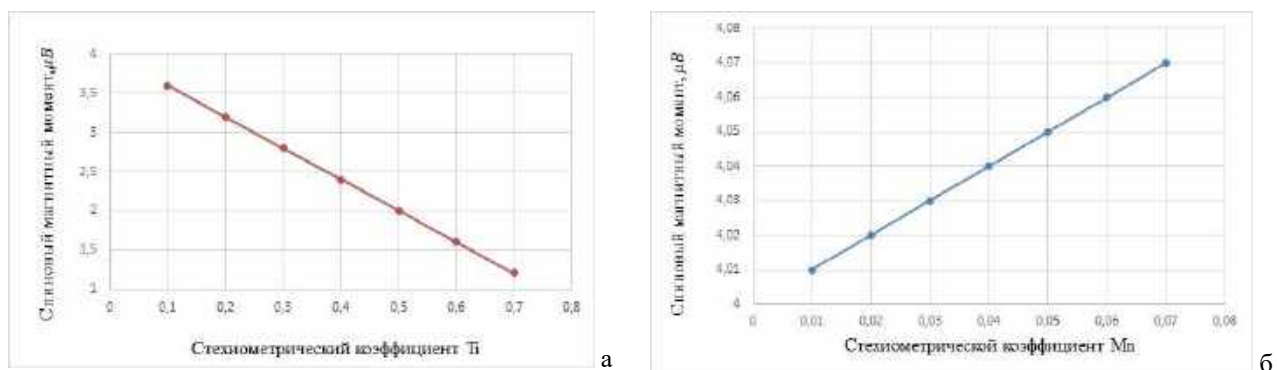
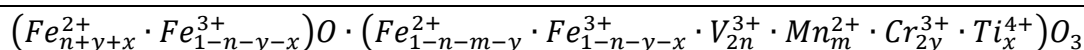


Рисунок 31 – Зависимость магнитного момента магнетита от стехиометрического коэффициента титана (а) и марганца (б) в кристаллохимической формуле

Определение значения спинового магнитного момента для смешанных ферритов-шпинелей в пропорции  $n : m : y : x : (1-n-m-y-x)$  подчиняется следующей формуле (8):

$$\begin{aligned} & n \cdot (Fe^{2+})O \cdot (V^{3+} \cdot V^{3+})O_3 \\ & m \cdot (Fe^{3+})O \cdot (Fe^{3+} \cdot Mn^{2+})O_3 \\ & y \cdot (Fe^{2+})O \cdot (Cr^{3+} \cdot Cr^{3+})O_3 \\ & x \cdot (Fe^{2+})O \cdot (Fe^{2+} \cdot Ti^{4+})O_3 \\ & (1 - n - m - y - x) \cdot (Fe^{3+})O \cdot (Fe^{3+} \cdot Fe^{2+})O_3 \end{aligned} \quad (8)$$



Спиновый магнитный момент для смешанных ферритов-шпинелей имеет вид (9):

$$M = (4-4n-2y-4x+m) \cdot \mu_B \quad (9)$$

Анализ примесного ряда магнетита микроагрегатов структур распада твердых растворов показал, что магнетит микроагрегатов со структурой сегрегационного обособления характеризуется наличием примеси  $TiO_2$  (0,67%) и  $V_2O_3$  (0,97%),  $\mu_S = 3,93 \mu_B$ ; для магнетита микроагрегатов паркетной структуры характерны примеси  $MnO$  (0,10%),  $V_2O_3$  (0,99%),  $Cr_2O_3$

(0,50%) и  $TiO_2$  (1,17%),  $\mu_s = 4,04 \mu_B$ ; в магнетите агрегатов тонкорешетчатой структуры фиксируются примеси  $TiO_2$  (1,06%) и  $V_2O_3$  (0,97%),  $\mu_s = 3,88 \mu_B$ .

Чистый ильменит является антиферромагнетиком благодаря наличию ионов  $Fe^{2+}$ . Ионы титана  $Ti^{4+}$  - диамагнитны, поскольку обладают электронной конфигурацией  $3d^0$ . В структуре идеального ильменита слабые магнитные взаимодействия между различными слоями осуществляются через анион и немагнитный катион  $Fe^{2+} - O - Ti^{4+} - O - Fe^{2+}$ . В связи с этим слабое взаимодействие в пределах одного слоя играет более важную роль. Поэтому ильменит характеризуется слабыми ферромагнитными свойствами (Тикадзуми, 1983; Кудрявцева, 1988; Кудрявцева, 1982).

Особый интерес представляют твердые растворы  $MgTiO_3 - FeTiO_3 - Fe_2O_3$  (Белоконева, 1978; Гаранин, 1979). Вероятное катионное распределение для ильменита приведено в таблице 28, где четко прослеживается зависимость значений спинового магнитного момента от содержания гематитового минала в ильмените.

Таблица 28 – Модель катионного распределения ильменита и величины магнитных моментов

№	Состав, катионное распределение	Магнитный момент, $\mu_s$
1	$0,01 * MgTiO_3 \cdot 0,98 * FeTiO_3 \cdot 0,01 * Fe_2O_3$ $(Mg_{0,005} Fe_{0,49}^{2+} Fe_{0,02}^{3+} Ti_{0,485}) (Mg_{0,005} Fe_{0,49}^{2+} Ti_{0,505}) O_3$	0,10
2	$0,01 * MgTiO_3 \cdot 0,96 * FeTiO_3 \cdot 0,03 * Fe_2O_3$ $(Mg_{0,005} Fe_{0,48}^{2+} Fe_{0,06}^{3+} Ti_{0,455}) (Mg_{0,005} Fe_{0,48}^{2+} Ti_{0,515}) O_3$	0,30

Вторичные магнитные характеристики – коэффициент магнитной вязкости  $S_v$  и разрушающего поля насыщения вещества  $H_{CR}$  чувствительны к морфоструктурным особенностям минералов – их гранулярному составу, определяющему характер его доменной структуры, и фазовой неоднородности (структурам распада твердого раствора, замещения и окисления) (Кудрявцева, 1982).

Так, вторичные магнитные характеристики существенно варьируют у микроагрегатов магнетита с фазовой неоднородностью – наличием продуктов распада твердого раствора ряда магнетит-ильменит, структур замещения (процесса мартитизации). Продукты распада твердого раствора рассматриваются как парамагнитные с включениями ильменита в ферромагнитной матрице (магнетита). Такие включения разных размеров являются препятствием на пути движения доменной границы в процессе намагничивания. Количество и размер включений ильменита оказывают непосредственное влияние на повышение значения коэффициента

магнитной вязкости, в связи с чем ферромагнитные агрегаты труднее намагничиваются (Кудрявцева 1988; Кудрявцева, 1982; Жилиева, 1973).

Интенсивность процесса мартитизации хорошо фиксируется возрастом значений вторичных магнитных характеристик микроагрегатов  $S_v$  и  $H_{CR}$  (Жилиева, 1973; Жилиева, 1974).

Таким образом, учитывая кристаллохимические и морфоструктурные особенности ильменита и магнетита, можно прогнозировать, что в процессе сепарации под воздействием внешнего магнитного поля при низких значениях напряженности будут выделяться микроагрегаты титаномагнетита паркетной структуры с относительно низкой и средней интенсивностью мартитизации (Горбатова, Пирогов, 2019). С увеличением значения напряженности магнитного поля в микроагрегатах титаномагнетита будет повышаться ильменитовая составляющая (тонкорешетчатая структура и структура собирательной перекристаллизации) и относительная интенсивность их мартитизации.

#### **4.2 Постановка эксперимента поведения рудных минералов под воздействием внешнего магнитного поля**

Поведение рудных минералов и микроагрегатов под воздействием внешнего магнитного поля исследовали путем анализа распределения магнитных (электромагнитных) продуктов, выделенных в процессе сепарации (Резниченко, 1986; Газалеева, 2013; Газалеева, 2015).

В экспериментах использовались пробы вкрапленных титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд классов крупности:  $-1+0,5$  мм;  $-0,5+0,25$  мм;  $-0,25+0,125$  мм;  $-0,125+0,071$  мм. Фракционирование классифицированного материала осуществлялось по магнитным (электромагнитным) свойствам при разных значениях напряженности магнитного поля (10, 85, 140, 250, 400 мТл). Магнитный анализ проводился на электромагнитном индукционно-роликовом сепараторе 138Т-СЭМ (Горбатова, Пирогов, 2020) (рисунок 32).

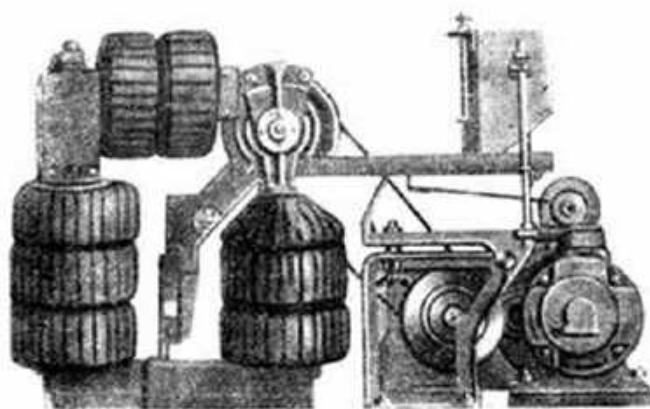


Рисунок 32 – Общий вид, индукционно-роликовый сепаратор 138Т-СЭМ

Конструкция сепаратора 138Т-СЭМ включает в себя замкнутую магнитную систему, в зазоре которой вращается ролик. Магнитная система имеет обмотки, питаемые постоянным током, и полюсные наконечники. Питание сепаратора осуществляется из бункера через вибрлоток.

Под роликом установлена делительная перегородка, разграничивающая магнитную и немагнитную фракции. В процессе эксперимента продукты сепарации после подачи в бункер перемещались по лотку и попадали под вращающийся ролик. Магнитные частицы под действием магнитного поля притягивались роликом и выносились им за делительную перегородку. За перегородкой магнитное поле ослаблено, и частицы под влиянием центробежной силы и силы тяжести отделялись от поверхности ролика в приемник для магнитной (электромагнитной) фракции. Частицы руды с пониженными значениями удельной магнитной восприимчивости, недостаточной для извлечения их в магнитную (электромагнитную) фракцию, разгружались у конца лотка в приемник для немагнитной фракции. Напряженность магнитного поля на зубце ролика зависит от намагниченного тока.

Регулировка силы тока и, соответственно, напряженности магнитного поля осуществляется путем вращения ручки автотрансформатора, расположенной на корпусе выпрямителя. Общая схема проведенного эксперимента отражена на рисунке 33.

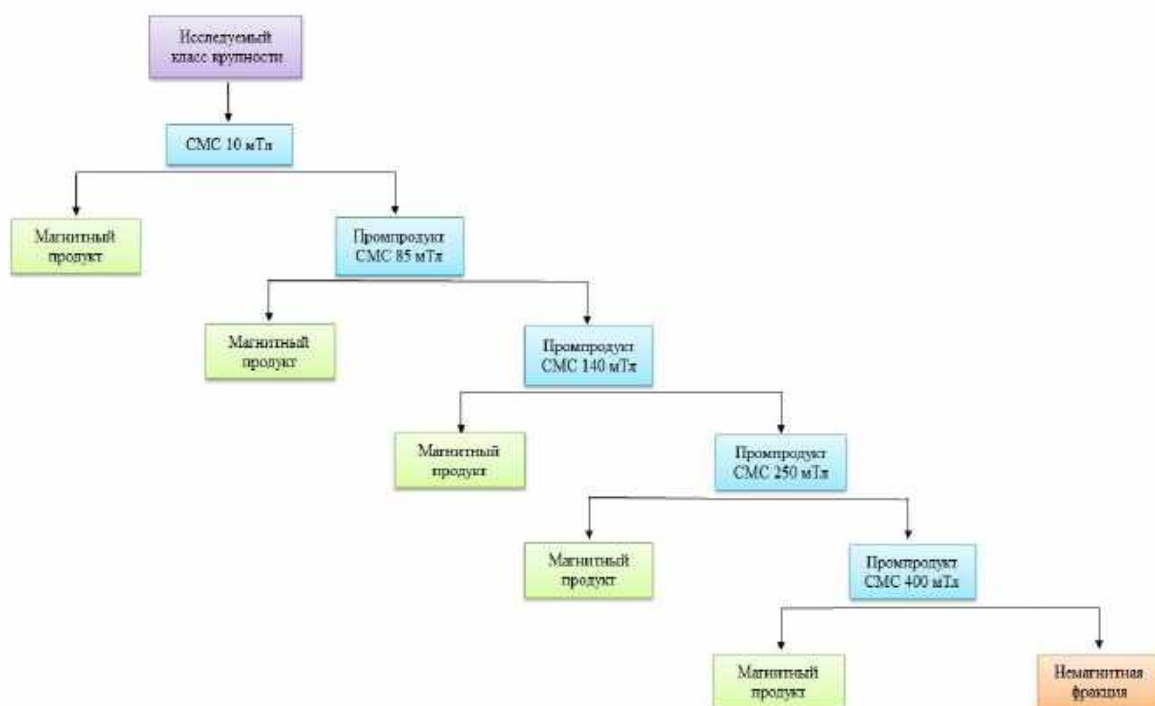


Рисунок 33 – Схема эксперимента

Результатами эксперимента является выделение продуктов магнитной (электромагнитной) сепарации в рамках гранулометрического спектра при разных значениях напряженности магнитного поля. Анализ распределения рудных микроагрегатов в продуктах сепарации позволит оценить их поведение во внешнем магнитном поле.

#### **4.3 Влияние минералогических особенностей продуктов сепарации на их распределение**

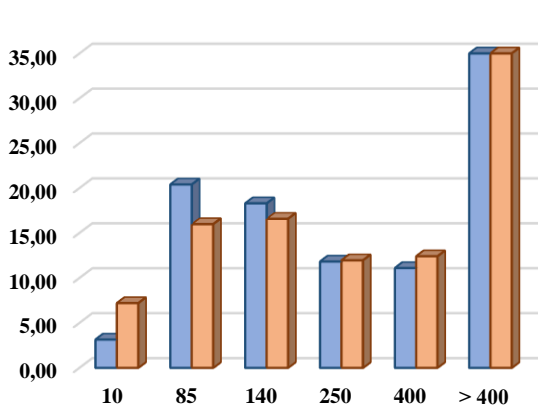
Продукты сепарации дробленых вкрапленных титаномагнетитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд характеризуются неравномерным распределением как внутри класса, так и во всем объеме пробы. Большая часть материала (35-64% в классах крупности; 32,26% и 33,33% в пробах) сконцентрирована в немагнитных фракциях, выделенных при напряженности магнитного поля, равной 400 мТл. Магнитная фракция присутствует в подчиненном количестве и составляет – 0,2-8% в классах крупности, 2,89% и 4,49% в пробах соответственно.

Распределение продуктов сепарации исследуемых руд в рамках гранулометрического спектра характеризуется левосторонней асимметрией с максимумом в немагнитных фракциях (51,76% и 63,95%) (рисунок 34).

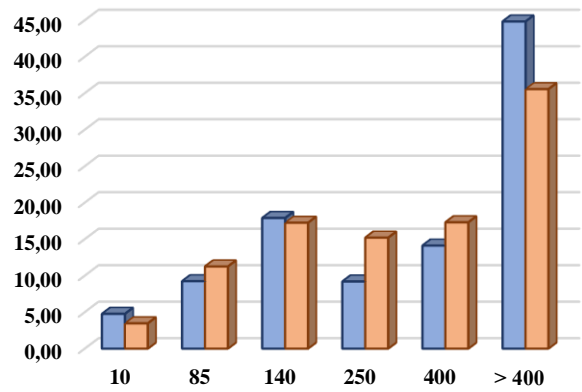
На общем фоне постепенного увеличения количества зерен в электромагнитных продуктах фиксируются четко выраженные пики в классе крупности  $-1+0,5$  мм при значении напряженности магнитного поля, равной 85 и 140 мТл и в классе  $-0,5+0,25$  мм – 140 мТл, что, вероятно, обусловлено гетерогенностью строения рудных микроагрегатов. При понижении тонины помола происходит плавное выравнивание распределения продуктов электромагнитной сепарации, что наглядно демонстрирует высокую степень раскрытия микроагрегатов рудных и нерудных минералов.

Следует отметить, что высокое содержание магнитной (7,57% и 4,51%) и немагнитной (52% и 64%) фракций характерно для класса крупности  $-0,125+0,071$  мм как титаномагнетитовой руды, так и ильменит-титаномагнетитовой, что определяется структурной и фазовой однородностью рудных микроагрегатов.

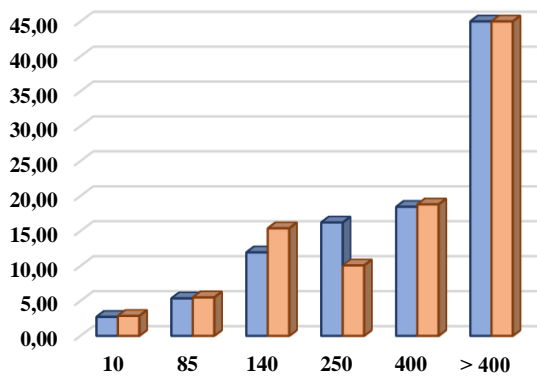
Значения удельной магнитной восприимчивости ( $\chi$ ) продуктов сепарации руд в рамках гранулометрического спектра определяются степенью раскрытия рудных и нерудных минеральных агрегатов, неоднородностью строения микроагрегатов – эволюцией продуктов распада твердых растворов ряда ильменит-магнетит и интенсивностью процесса мартитизации магнетита (таблица 29).



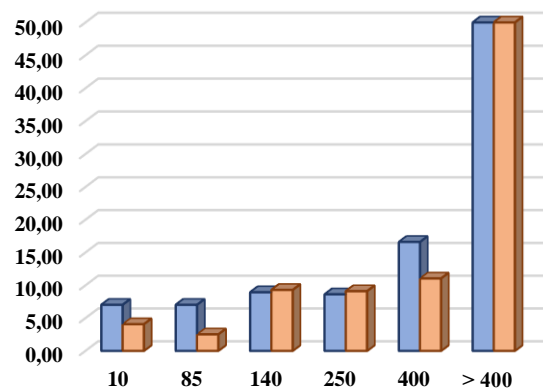
-1+0,5 мм



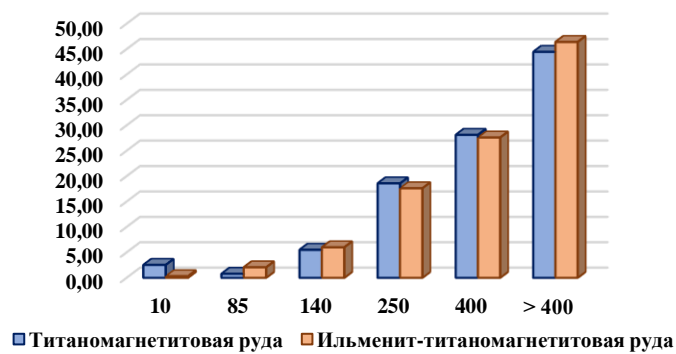
-0,5+0,25 мм



-0,25+0,125 мм



-0,125+0,071 мм



-0,071+0,044 мм

Рисунок 34 – Распределение продуктов сепарации дробленых вкрапленных руд, полученных при разных значениях напряженности магнитного поля (мТл)



Таблица 29 – Удельная магнитная восприимчивость продуктов магнитной сепарации,  $\chi \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$

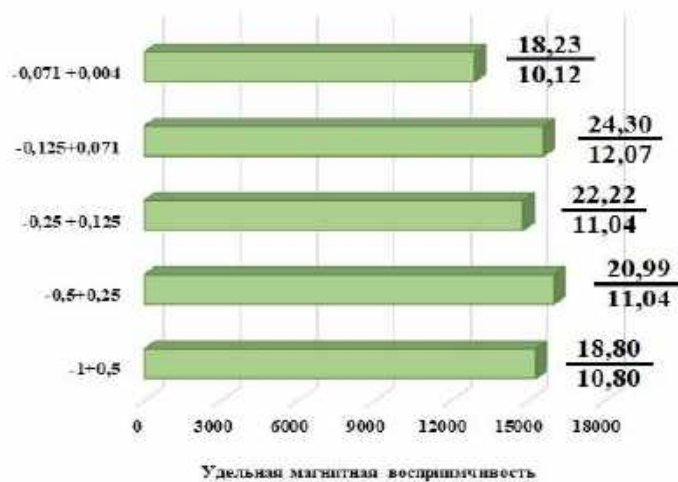
Классы крупности, мм	Магнитная фракция	Частицы, полученные при разных значениях напряженности магнитного поля, мТл				Немагнитная фракция
		85	140	250	400	
<b><i>титаномагнетитовая руда</i></b>						
-1,0+0,5	15300	1750	505	222	74	40
-0,5+0,25	16000	2250	520	249	78	39
-0,25+0,125	14800	2960	653	256	102	42
-0,125+0,07	15600	3420	1010	614	138	48
-0,07+0,04	12900	2880	430	162	107	54
<b><i>ильменит-титаномагнетитовая руда</i></b>						
-1,0+0,5	13000	2220	472	276	85	47
-0,5+0,25	13800	1830	483	227	75	41
-0,25+0,125	17300	2820	570	245	82	45
-0,125+0,07	15500	4100	678	488	143	49
-0,07+0,04	18000	7040	872	188	238	52

Например, значения удельной магнитной восприимчивости продуктов сепарации титаномагнетитовых руд, выделенных при  $H=10$  мТл, варьируют в пределах от 13000 до  $16000 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Максимальные  $\chi$  обусловлены высоким содержанием магнетита ( $\text{Fe}_{\text{маг}} = 20,99\%$  и  $24,30\%$ ), средней степенью мартитизации и однородным строением микроагрегатов титаномагнетита (рисунок 35 а, 36).

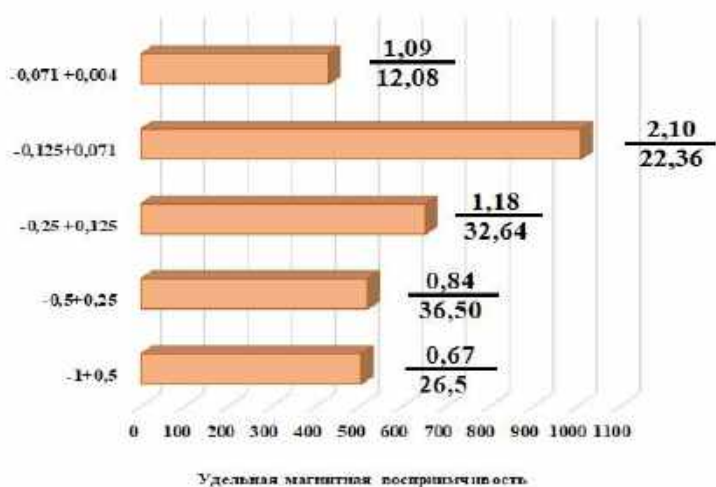
Продукты сепарации, полученные при  $H = 140$  мТл, характеризуются  $\chi$ , равной  $505\text{--}1010 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ . Высокое значение удельной магнитной восприимчивости связано с присутствием в подчиненном количестве магнетита ( $\text{Fe}_{\text{маг}} = 2,10\%$ ) и повышенным содержанием ильменита ( $\text{TiO}_2 = 22,36\%$ ) (рисунок 35 б, 37). В тонких классах отмечаются мартитизированные микроагрегаты титаномагнетита.

Результаты химического анализа продуктов сепарации титаномагнетитовых руд (рисунок 38) показали, что высокие содержания  $\text{Fe}_{\text{магн}}$  характерны для фракций, полученных при значении напряжения магнитного поля 10 мТл. С понижением класса крупности содержание магнетитового железа увеличивается с 18,80 до 24,30%, максимум достигается в классе крупности  $-0,125+0,071$  мм. А с увеличением напряженности магнитного поля содержание  $\text{Fe}_{\text{магн}}$  в продуктах сепарации снижается и составляет менее 1%, что подтверждает возможность выделения материала, содержащего микроагрегаты титаномагнетита.

Максимальное содержание  $\text{TiO}_2$ , равное 36,50%, фиксируется в классе крупности  $-0,5+0,25$  мм при значении напряженности магнитного поля 140 мТл (рисунок 38).

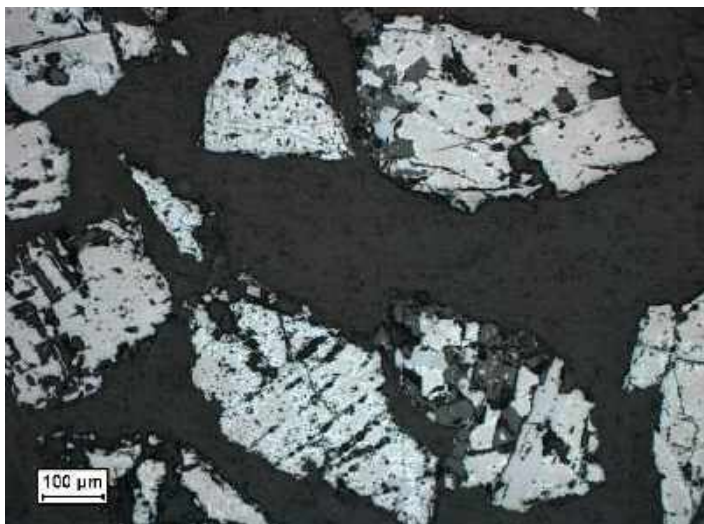


а

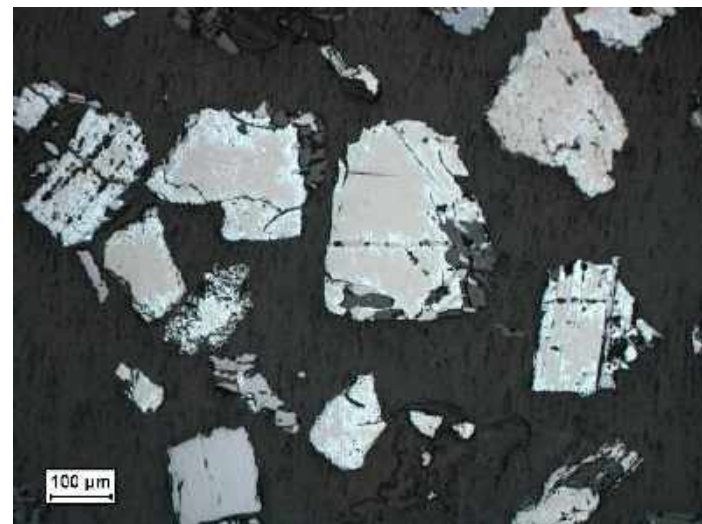


б

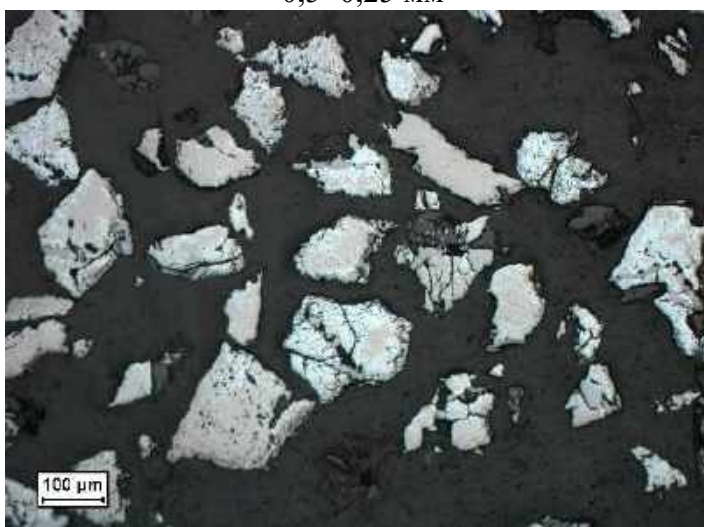
Рисунок 35 – Эволюция магнитных свойств ( $10^{-8}$  м<sup>3</sup>/кг) микроагрегатов титаномагнетитовых руд в рамках гранулометрического спектра (содержание магнитного железа (*числитель*) и содержание диоксида титана (*знаменатель*) при напряженности магнитного поля 10 мТл (а) и 140 мТл (б)



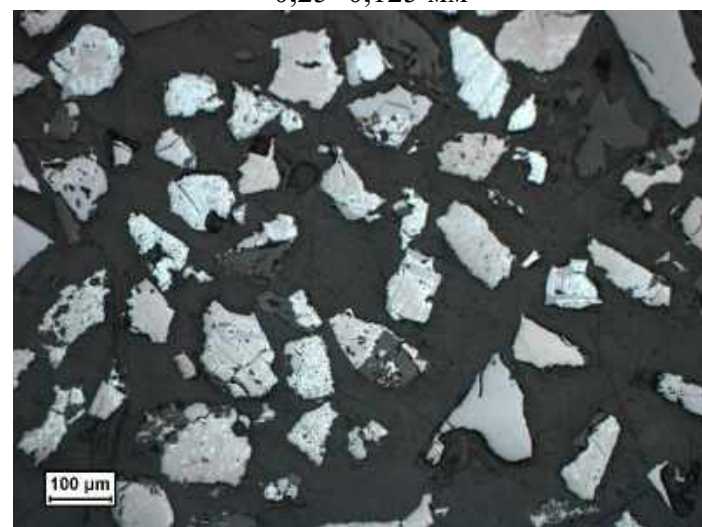
-0,5+0,25 мм



-0,25+0,125 мм



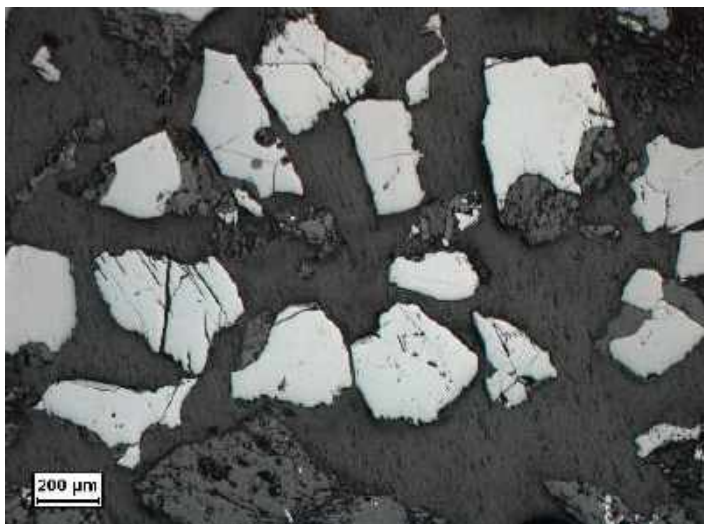
-0,125+0,071 мм



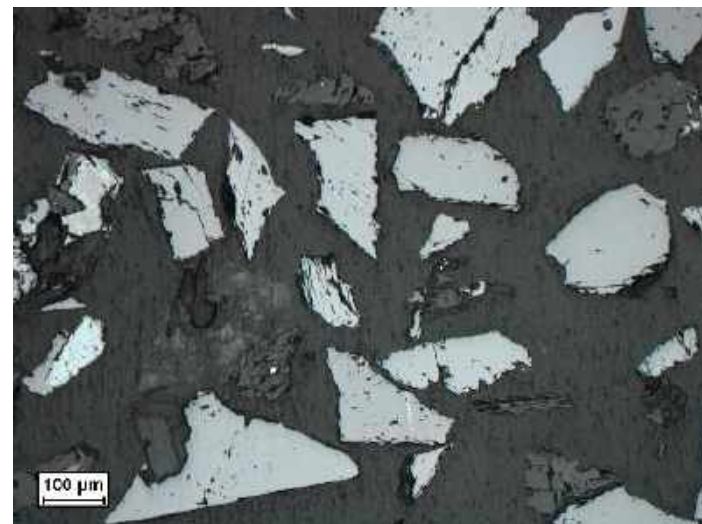
-0,071+0,044 мм

Рисунок 36 – Гетерогенность строения микроагрегатов титаномагнетита (при  $H = 10$  мТл). Отраженный свет, николи параллельны

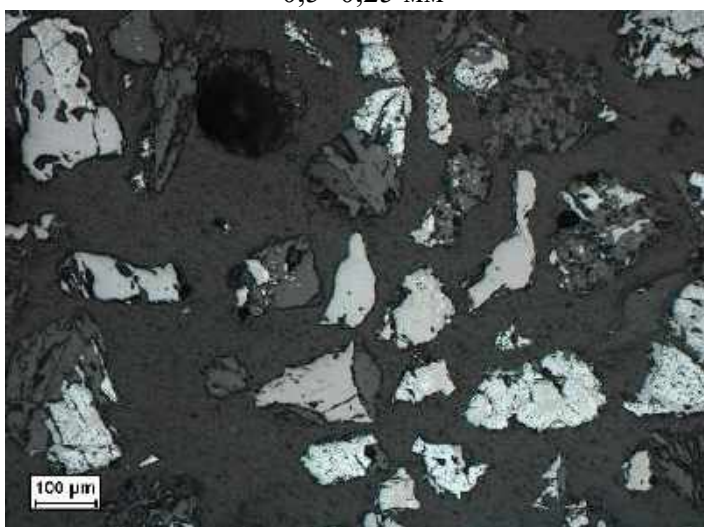




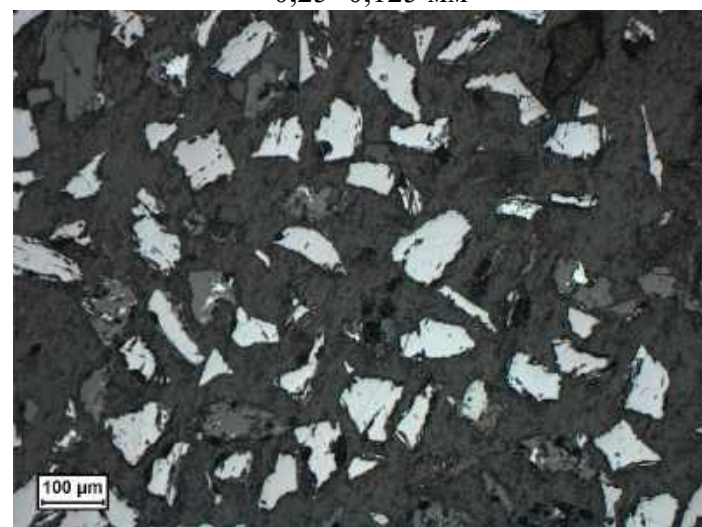
-0,5+0,25 мм



-0,25+0,125 мм

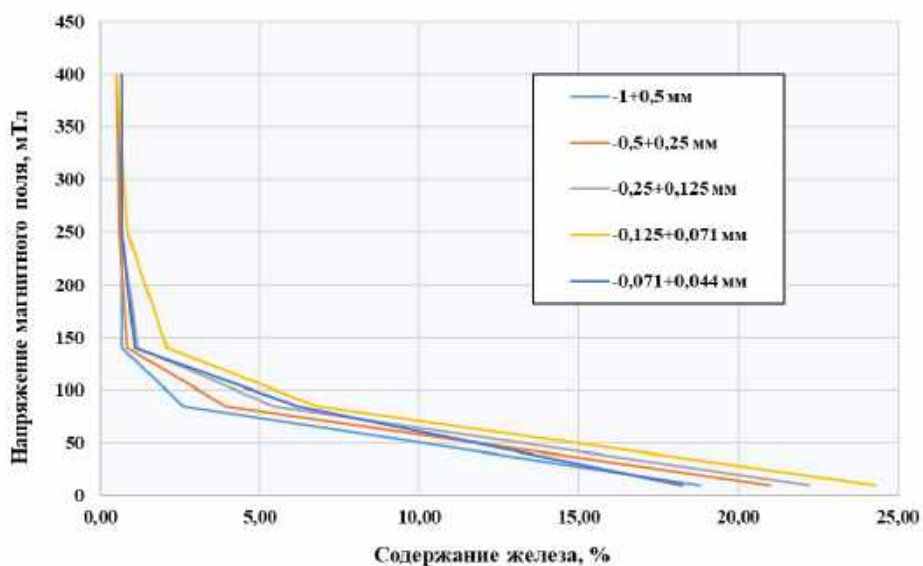


-0,125+0,071 мм

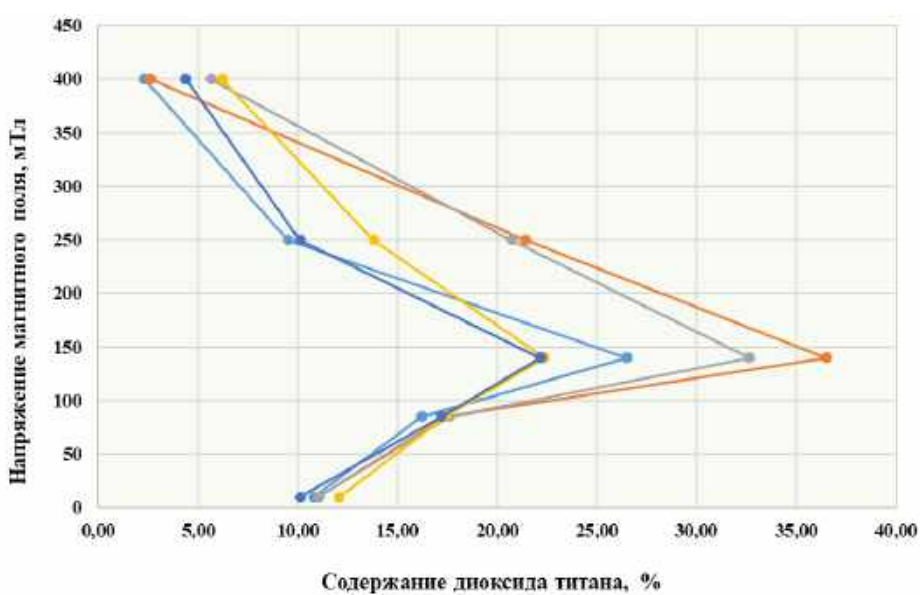


-0,071+0,044 мм

Рисунок 37 – Гетерогенность строения микроагрегатов титаномагнетита и ильменита (H=140 мТл). Отраженный свет, николи параллельны



а

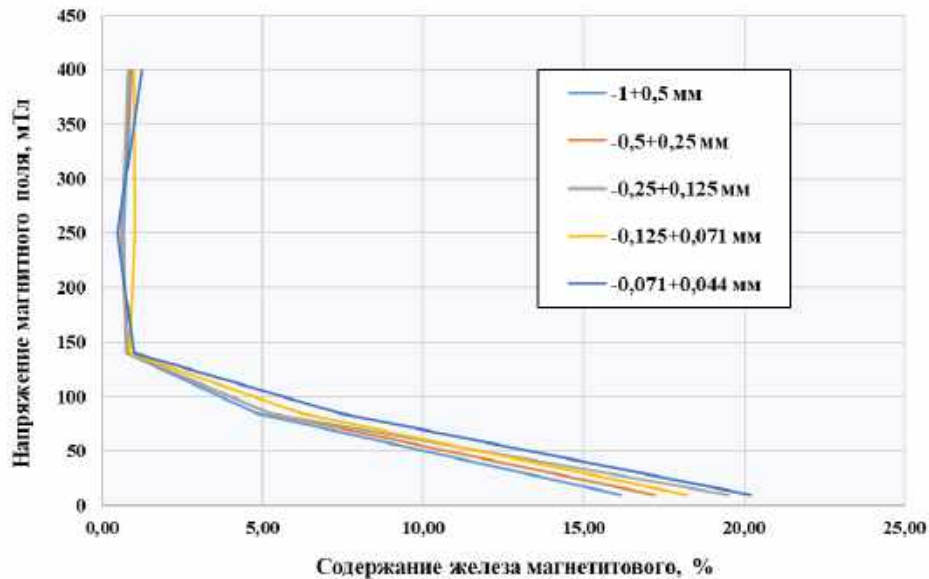


б

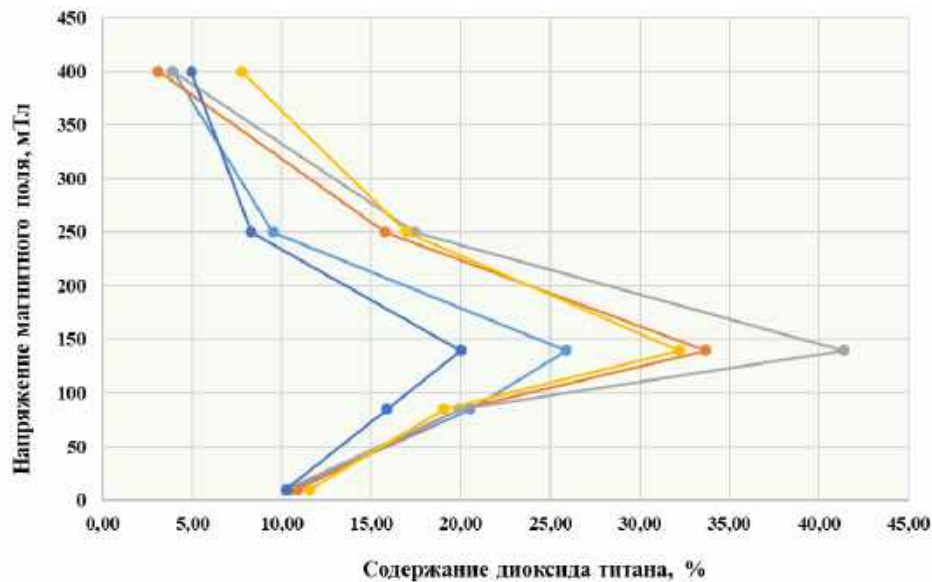
Рисунок 38 – Содержание железа магнетитового (а) и диоксида титана (б) в продуктах сепарации дробленой титаномагнетитовой руды в рамках гранулометрического спектра

В ильменит-титаномагнетитовых рудах максимальное значение  $Fe_{\text{магн}}$  регистрируется также при напряженности магнитного поля 10 мТл и составляет 20,20%. Прослеживается зависимость, выраженная в увеличении содержания магнетитового железа с уменьшением класса крупности (16,76 – 20,20%) (рисунок 39).

Высокое содержание  $TiO_2$  наблюдается в классе крупности -0,25+0,125 мм, равное 41,37% при  $H = 140$  мТл. Для продуктов сепарации классов крупности -0,5+0,25 мм и -0,125+0,071 мм, выделенные при 140 мТл, характерны близкие значения – 33,66% и 32,20% соответственно.



а



б

Рисунок 39 – Содержание железа магнетитового (а) и диоксида титана (б) в продуктах электромагнитной сепарации измельченной ильменит-титаномагнетитовой руды в гранулометрическом спектре

Таким образом, исследования показали, что рудные микроагрегаты дробленых вкрапленных титаномагнетитовой и ильменит-титаномагнетитовой руд во внешнем магнитном поле ведут себя практически одинаково. При  $H = 10$  мТл выделяется магнитная фракция, сложенная микроагрегатами титаномагнетита с единичными зернами ильменита. При  $H = 140$  мТл фракция представлена ильменитом, с понижением класса крупности фиксируются мартитизированные микроагрегаты титаномагнетита.

Такое поведение микроагрегатов титаномагнетита и ильменита определяется неоднородностью их строения – наличием продуктов распада твердых растворов ряда ильменит-

магнетит и степень замещения магнетита гематитом, и тониной помола материала, влияющей на раскрытие минеральных сростков.

#### 4.4 Анализ раскрытия рудных и нерудных микроагрегатов в продуктах сепарации

Анализ раскрытия продуктов сепарации, содержащих минеральные сростки – титаномагнетит и ильменит проводился по совокупности рудных и нерудных минералов, поскольку сростки характеризуются сложным строением и их подсчет классическим способом затруднен. Погрешность фракционирования по электромагнитным свойствам согласно МР НСОММИ № 41 представлена в таблице 30.

Таблица 30 – Погрешность фракционирования по электромагнитным свойствам для дробленой руды

Выделение фракции	Класс крупности, мм	Среднеквадратичное отклонение случайной погрешности, $\sigma_{\text{ч}}$ , % отн.
Электромагнитной	+ 0,074	10-16
	- 0,074	25
Немагнитной	+ 0,074	2-3
	- 0,074	13

Рассмотрено распределение рудных и нерудных микроагрегатов в продуктах сепарации на примере дробленой титаномагнетитовой руде (рисунок 40).

Магнитная фракция, содержащая зерна титаномагнетита разной степени мартитизации (рисунок 39, а), в среднем на 64% представлена рудными микроагрегатами, при этом в тонких классах фиксируется 86%. Количество свободных нерудных зерен достигает 10% в классе крупности -0,5+0,25 мм.

Продукт, выделенный при напряженности магнитного поля, равной 85 мТл (рисунок 39, б), характеризуется смешанным ильменит-титаномагнетитовым составом. Рудная составляющая сконцентрирована большей частью в классах крупности -0,25+0,125 мм и -0,125+0,071 мм и составляет 61% и 59% соответственно.

Богатые титансодержащие продукты сепарации, сложенные в основном ильменитом с подчиненным значением мартитизированных зерен титаномагнетита (рисунок 37, 39, в), получены при  $H = 140$  мТл. Высокое содержание свободных рудных зерен наблюдается в классе крупности -0,125+0,071 мм и составляет 64%, при этом количество сростков рудных и нерудных минералов достигает 17%.



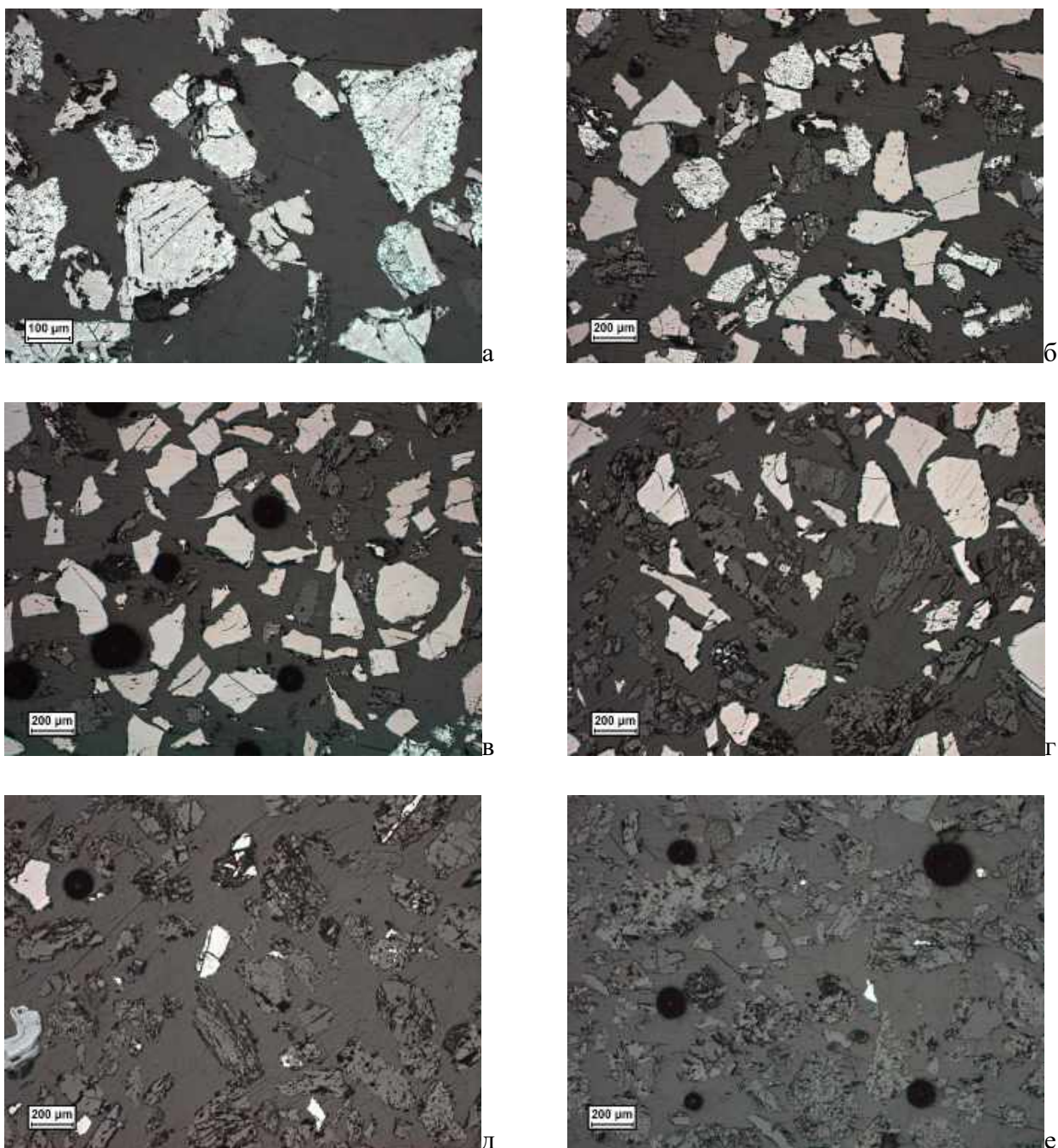
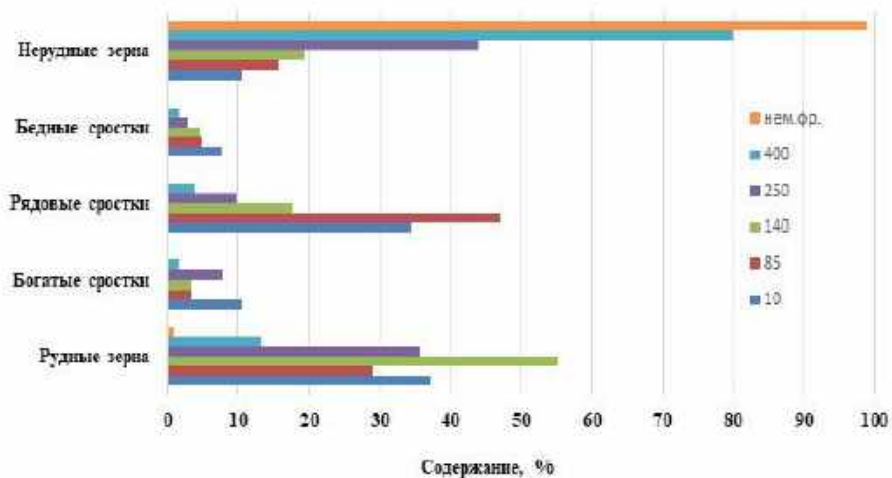
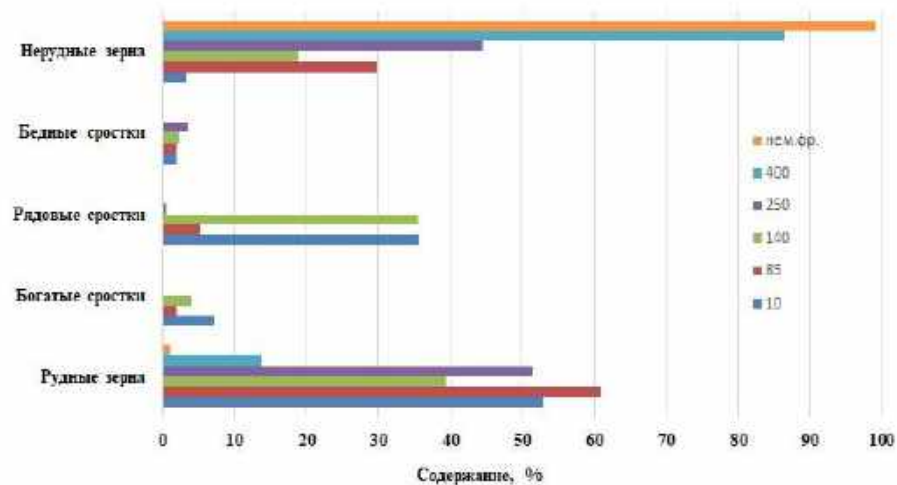


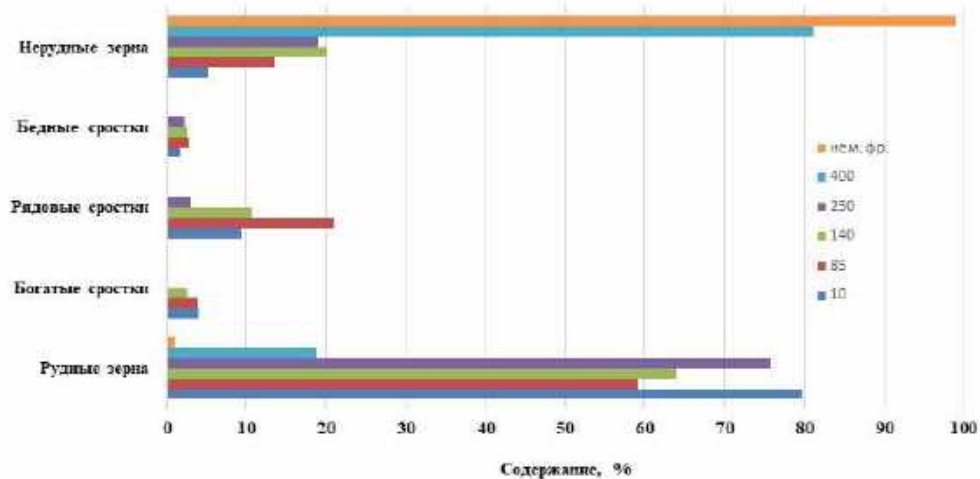
Рисунок 39 – Свободные зерна и минеральные сростки класса крупности  $-0,5+0,25$  мм электромагнитных фракций, полученных при разных значениях напряженности магнитного поля (мТл): а – магнитная фракция; б – 85; в – 140; г – 250; д – 400; е – немагнитная фракция



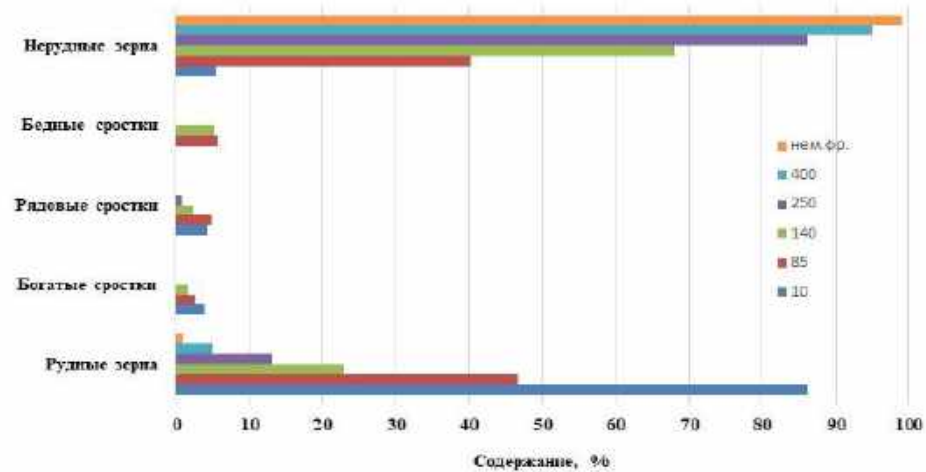
**-0,5+0,25**



**-0,25+0,125**



**-0,125+0,07**



**-0,071+0,04**

Рисунок 40 – Распределение зерен титаномагнетитовой руды по классам крупности

Анализ раскрытия рудных и нерудных минеральных агрегатов в продуктах сепарации, выделенных при  $H = 250$  мТл, характеризуется неравномерным распределением в рамках гранулометрического спектра (рисунок 40). Содержание нерудных агрегатов варьирует в широких пределах от 44% (-0,5+0,25 мм) до 86% (-0,071+0,044 мм) при количестве рудных – от 36% и до 13% соответственно. Отметим, что для класса крупности -0,125+0,071 мм фиксируются повышенные содержания рудных микроагрегатов (76%), представленных зернами мартитизированного титаномагнетита и ильменита (рисунок 39, г).

Электромагнитная фракция, выделенная при напряженности магнитного поля 400 мТл, сложена в основном нерудными агрегатами с подчиненным количеством зерен ильменита, пирита и гидроксидов железа (рисунок 39, д). С понижением тонины помола рудная составляющая увеличивается с 80% (класс крупности -0,5+0,25 мм) до 95% (-0,071+0,044 мм).

Немагнитные продукты на 98% представлены нерудными минералами с единичными зернами ильменита и пирита (рисунок 39, е), что объясняется погрешностями фракционирования дробленой руды, состоящей из обломков минеральных агрегатов разной магнитной восприимчивости (таблица 30). Такое соотношение четко прослеживается во всех классах крупности.

Таким образом, богатый титаномагнетитовый продукт можно выделить при  $H = 10$  мТл, а ильменитовый – при  $H = 140$  мТл. Оптимальным классом крупности для получения продуктов сепарации определенного качества является -0,125+0,071 мм.

Анализ раскрытия рудных минералов в продуктах магнитной (электромагнитной) сепарации, как один из основных критериев оценки технологического процесса, позволяет на стадии минералогического изучения руды дать прогнозную минералого-технологическую характеристику и обеспечить предварительный выбор технологических параметров магнитных методов обогащения для получения продуктов определенного качества.

Установлено, что кристаллохимические и морфоструктурные параметры минералов, такие как кристаллическая структура рудных минералов, наличие элементов-примесей; фазовая и структурная неоднородность – продукты распада твердого растворов ряда ильменит-магнетит, морфология минеральных индивидов и микроагрегатов, оказывают непосредственное влияние на поведение минералов в магнитном поле.

Оптимальным классом крупности титаномагнетитовой и ильменит-титаномагнетитовой руд является -0,125+0,071 мм, характеризующийся максимальным значением удельной магнитной восприимчивости и высокой степенью раскрытия рудных и нерудных минералов. Магнитные свойства микроагрегатов, сложенных титаномагнетитом и ильменитом, позволяют

селективно выделять титаномагнетитовый и ильменитовый продукты при разных значениях напряженности магнитного поля (10 мТл и 140 мТл соответственно).

**Выявлена зависимость значений удельной магнитной восприимчивости рудных минералов (микроагрегатов) от их кристаллохимических (строения магнитной структуры магнетита, присутствия изоморфных элементов-примесей и т.д.) и морфоструктурных (морфологии минерального индивида, фазового состава и гетерогенности микроагрегатов) характеристик, позволяющих прогнозировать уровень селективного разделения минеральных агрегатов в процессе магнитной сепарации.**

## 5 НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ И ФАЗОВОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ РУДНЫХ МИКРОАГРЕГАТОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА

### 5.1 Возможности преобразования рудных микроагрегатов в результате их твердофазных превращений

Рудные минералы – титаномагнетит, ильменит и гематит, содержащие железо разной степени окисления, имеют поле стабильности, определяемое не только температурой и давлением 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 кристаллов (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  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , являющейся продуктом низкотемпературного процесса. При средней температуре равной 500-600°C магнетит подвергается окислению с образованием гематита (Кудрявцева, 1982, 1988). 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.

Поскольку одним из основных минералов титаномагнетита является ильменит, то целесообразно рассмотреть существующие технологии получения искусственного рутила из ильменитового концентрата или титановых шлаков (Zhang, 2011; Salehi, 2018).

Технологии производства искусственного рутила связаны с процессами окислительно-восстановительного обжига ильменитовых концентратов с последующим выщелачиванием. Ильменитсодержащие концентраты либо после окислительного обжига, либо сразу подвергают восстановительному обжигу, а затем выщелачиванию с растворением железа и других сопутствующих компонентов. Основная цель окислительно-восстановительного обжига состоит в том, чтобы создать благоприятные условия для последующего растворения как можно больше примесей, растворяя при этом как можно меньше  $\text{TiO}_2$  (Mohamed, 2019).

При гетерогенном окислении титаномагнетита в зависимости от фугитивности кислорода наряду с гематитом выделяются псевдобрукит и рутил. В исследованиях Акимото (Akimoto, 1957) показано, что минералы магнетит-ульвошпинелевой ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) или гематит-

ильменитовой ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ ) серии при быстром охлаждении после нагревания до  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  в результате полного окисления преобразуются в соединения псевдобрукитовой серии ( $\text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_5 - \text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ ). В зависимости от длительности и температуры окисления ильменита возникают разные продукты: при температуре менее  $850\text{ }^\circ\text{C}$  ильменит превращается в рутил и обогащенный ильменитом минерал ильменит-гематитовой серии; при температуре более  $850\text{ }^\circ\text{C}$  образуется псевдобрукитовая серия твердых растворов (Tasaki, 1963; Чернышева, 1974, 1981; Price, 1980, 1981).

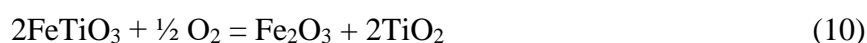
В рамках проведения моделирования процессов окисления ильменита на воздухе были изучены структурные и фазовые механизмы окисления при  $T = 400\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$  стехиометричного и с дефицитом титана ильменита, синтезированного при температуре  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  (таблица 31).

Таблица 31 – Продукты окисления ильменита на воздухе (Храмов, 2003)

Исходные образцы, синтезированные при $T = 1150\text{ }^\circ\text{C}$	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 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
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 $T\text{ }^\circ\text{C}$

Экспериментальные работы, посвященные изучению гомогенизации минеральных агрегатов титаномагнетита, как продуктов распада твердого раствора ряда магнетит-ильменит, в процессе термической обработки на воздухе, позволили обосновать выбор оптимального температурного режима и временного интервала окислительного обжига титаномагнетитовой руды (Цветков, Мясников, 1965). Эти исследования показали, что интенсивное перераспределение вещества между отдельными фазами титаномагнетита сопровождается качественным и количественным их изменением на фоне существенных микроструктурных преобразований.

Окисление при температуре  $700, 800, 900$  и  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $6$  и  $24$  часов показало, что при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  происходит образование гематита и рутила по реакции:



При повышении температуры до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  отмечается появление фазы псевдобрукита, которая располагается между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . С повышением температуры до  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  гематит полностью преобразуется в псевдобрукит по реакции:



Нагрев до температуры 1000 °С выявил псевдорутил, псевдобрукит и рутил, отмечается также небольшое количество гематита, описываемые следующими реакциями:



Увеличение температуры больше 1000 °С приводит к изменению размера кристаллов рутила. Однако повышение температуры свыше 1300 °С замедляет процесс перехода от псевдобрукита к рутилу, что нежелательно для последующего выщелачивания.

Таким образом, направленное изменение рудных минералов в процессе термической обработки в окислительной среде достигается при температуре 1100 °С с получением новых минеральных фаз – гематита, псевдобрукита и рутила.

## 5.2 Постановка эксперимента по твердофазному превращению титаномагнетита при термической обработке в окислительной среде

Окислительный обжиг вкрапленной титаномагнетитовой руды осуществлялся в лабораторной печи ПЛ/12,5 при температуре 1100°С (Цветков, Мясников, 1965; Zhang, 2011).



Конструкция печи включает две части (рисунок 41). 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.

Рисунок 41 – Лабораторная печь ПЛ/12,5

Все опыты по окислительному обжигу выполнены в металлургической лаборатории ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова». При нагреве образцов использовались графитовые тигли, в которые помещались предварительно подготовленные пробы.

Пробы разных классов крупности (-1+0,5 мм; -0,5+0,25 мм; -0,25+0,125 мм; -0,125+0,071 мм; 1,0x0,1x0,5 мм) в графитовых тиглях загружались в рабочую зону печи. Материал каждого класса крупности нагревался в течение 24, 48, 72 часов (рисунок 42, а). По истечении заданного



времени, с целью исключения перепадов температур образцы охлаждались до комнатной температуры в камере печи.

После извлечения тиглей из печи образцы (рисунок 42, б, в) исследовались в полированных шлифах в отраженном свете, а отдельно выделенные рудные фазы – рентгеноспектральным микроанализом. Начальные и конечные продукты анализировались количественным рентгенофазовым методом.

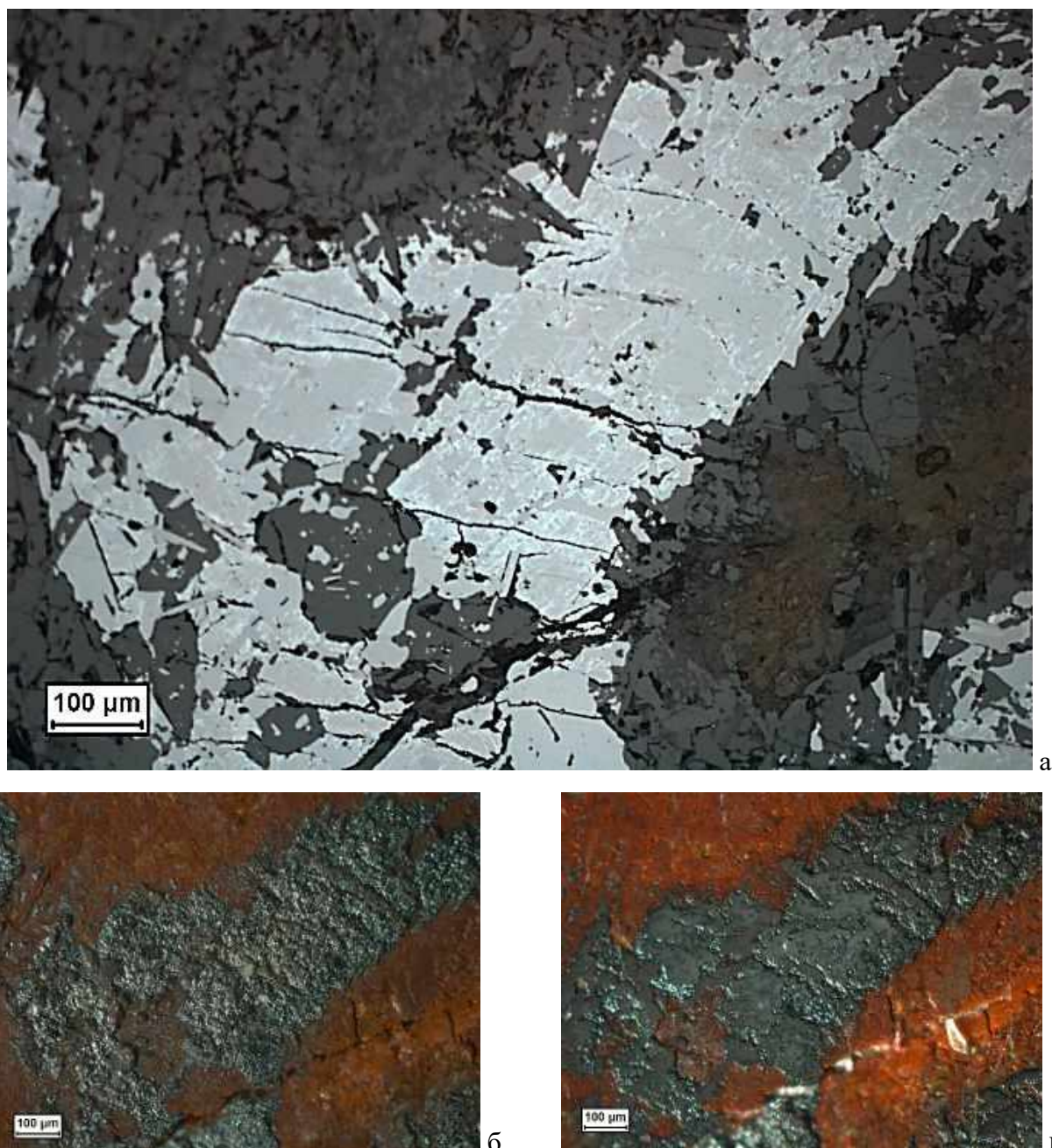
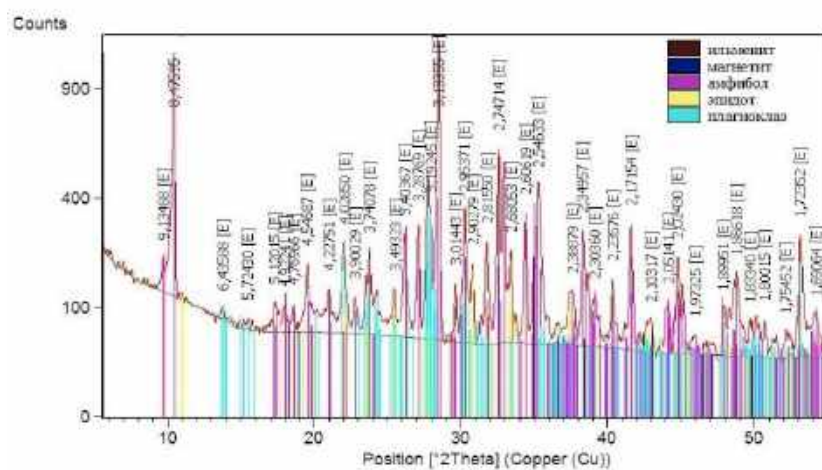


Рисунок 42 – Титаномагнетит до нагрева (а), состоящий из мартитизированного магнетита и ильменита, в амфиболизированном и соссюритизированном габбро-норите; свет отраженный, николи параллельны. Продукты твердофазных изменений (при 1100 °С) с образованием гематита и псевдобрукита при косом освещении (б) и после сглаживания поверхности образца (в)

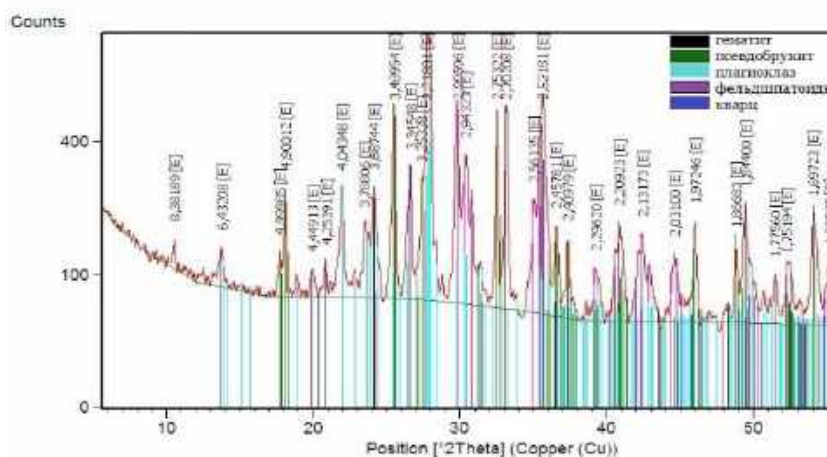
Полученные результаты эксперимента позволят проследить процесс твердофазного превращения титаномагнетита и ильменита в более устойчивые минеральные фазы и выявить зависимость степени однородности рудных микроагрегатов от крупности используемого дробленого материала и временного интервала окислительного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

### 5.3 Твердофазные превращения в рудных микроагрегатах

По данным минералого-аналитических методов исследования, в период нагрева образцов протекали процессы гетерогенного окисления минералов, сопровождающиеся их твердофазным превращением с перераспределением химических элементов между отдельными минеральными фазами и образованием более устойчивых соединений – гематита, псевдобрукита, плагиоклаза, фельдшпатоидов, кварца и рутила (рисунок 43).



a



b

Рисунок 43 – Рентгенограммы образцов исходной вкрапленной титаномагнетитовой руды до (а) и после окислительного обжига (б). Цветом показаны дифракционные линии основных минеральных фаз

Неоднородность строения титаномагнетитовых микроагрегатов, выраженная в наличии участков мартитизированного титаномагнетита и зерен ильменита, обуславливает особенности протекания процессов гетерогенного окисления в микроагрегатах разных минеральных ассоциаций (рисунок 44).

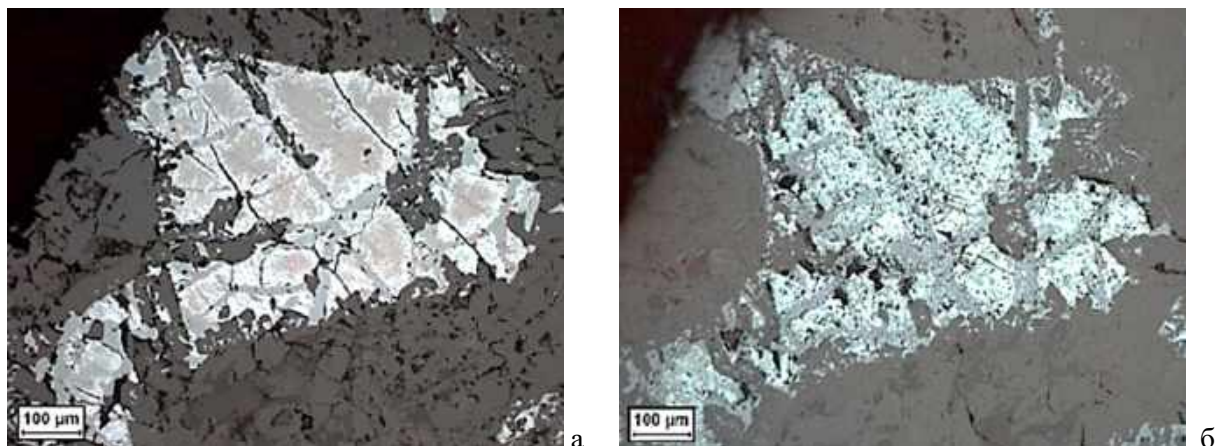
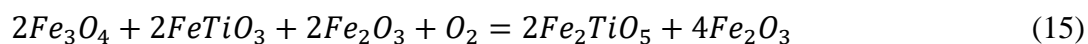


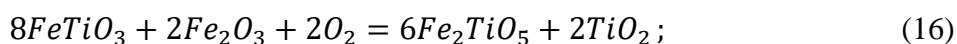
Рисунок 44 – Титаномагнетитовый агрегат до (а) и после (б) эксперимента. Отраженный свет, николи параллельны

В результате твердофазных превращений мартитизированный титаномагнетит (с ламелями ильменита) полностью претерпел изменения с формированием микроагрегатов псевдобрукит-гематитового состава, характеризующихся структурной и фазовой неоднородностью:

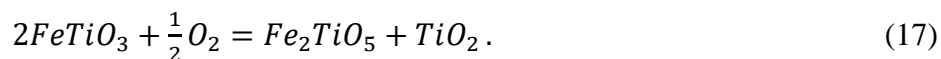


Ильменит, как самостоятельная фаза, преобразован в сложные мелкозернистые агрегаты рутил-псевдобрукитового состава, что предопределило гетерогенность строения и состава, связанную с нуклеацией рутила:

на контакте с гематитом:

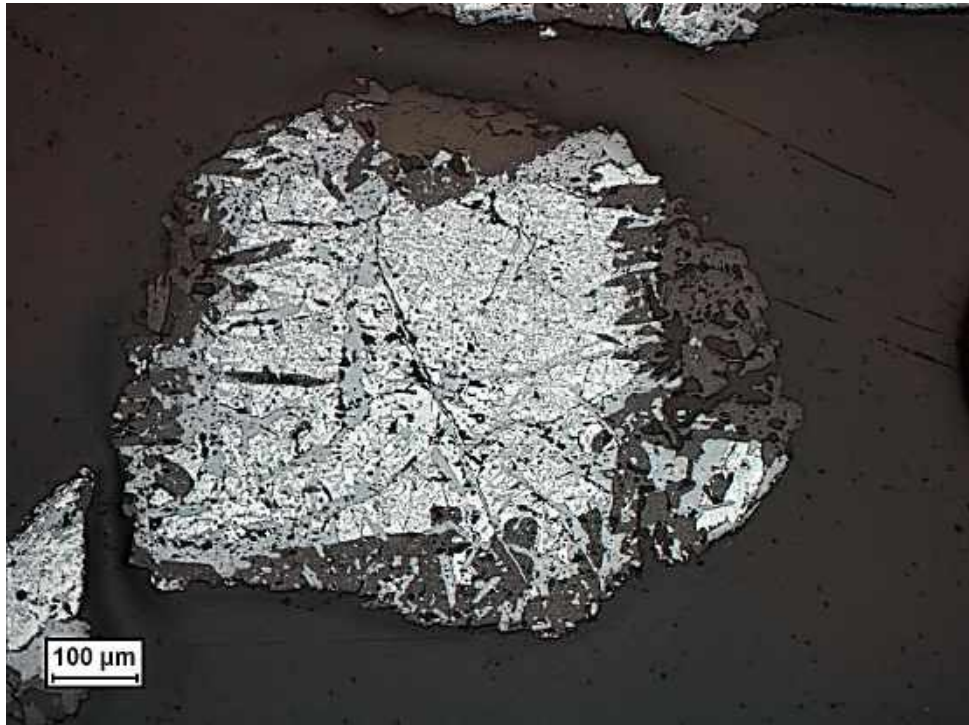


в индивидуализированных зернах:



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 часам. На структурном уровне твердофазные превращения проявляются в образовании продуктов распада твердых растворов ряда псевдобрукит-гематит и рутил-псевдобрукит и как следствие центров нуклеации (рисунок 45, 46).



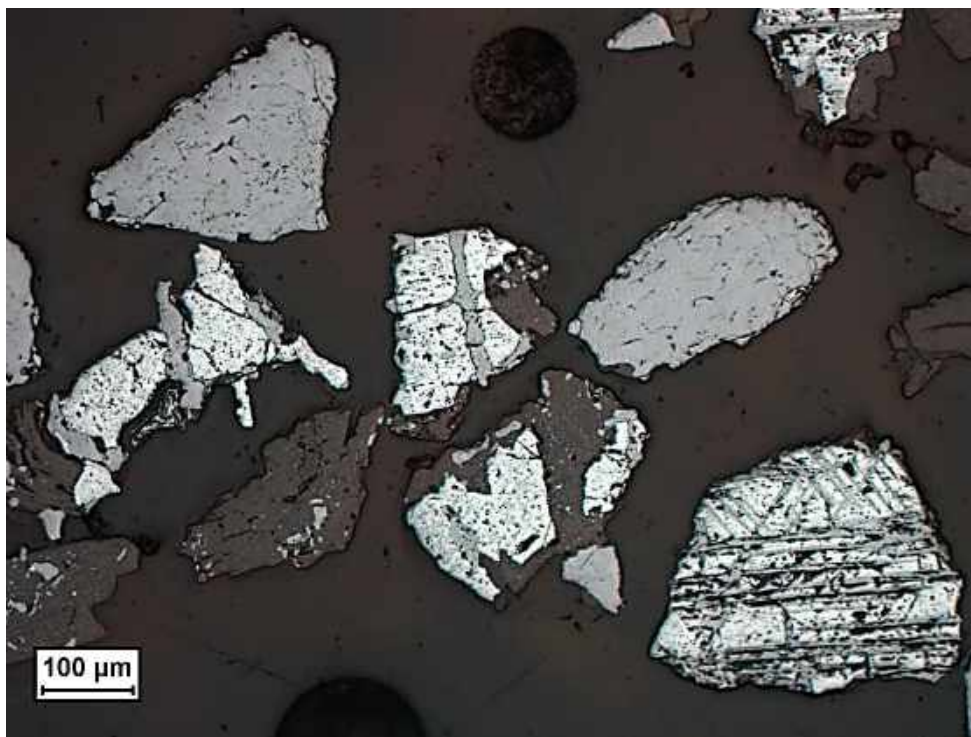


-1+0,5 мм

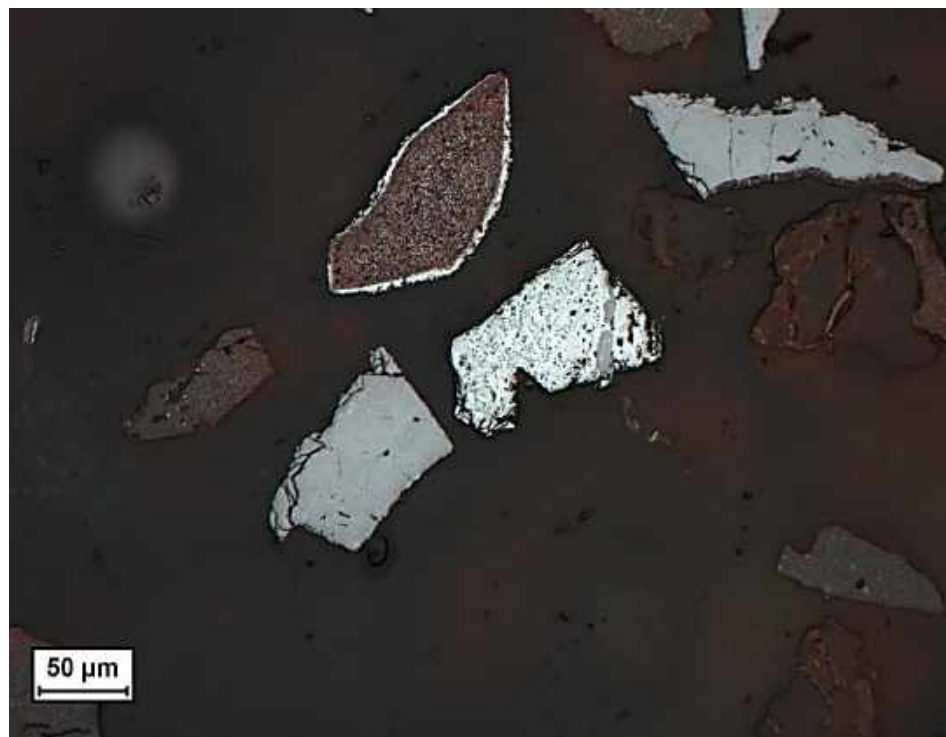


-0,5+0,25 мм

Рисунок 45 – Микроагрегаты псевдобрукит-гематитового и рутил-псевдобрукитового составов предварительно дробленного материала вкрапленной титаномагнетитовой руды в рамках гранулометрического спектра. Продолжительность окислительного обжига – 24 часа.



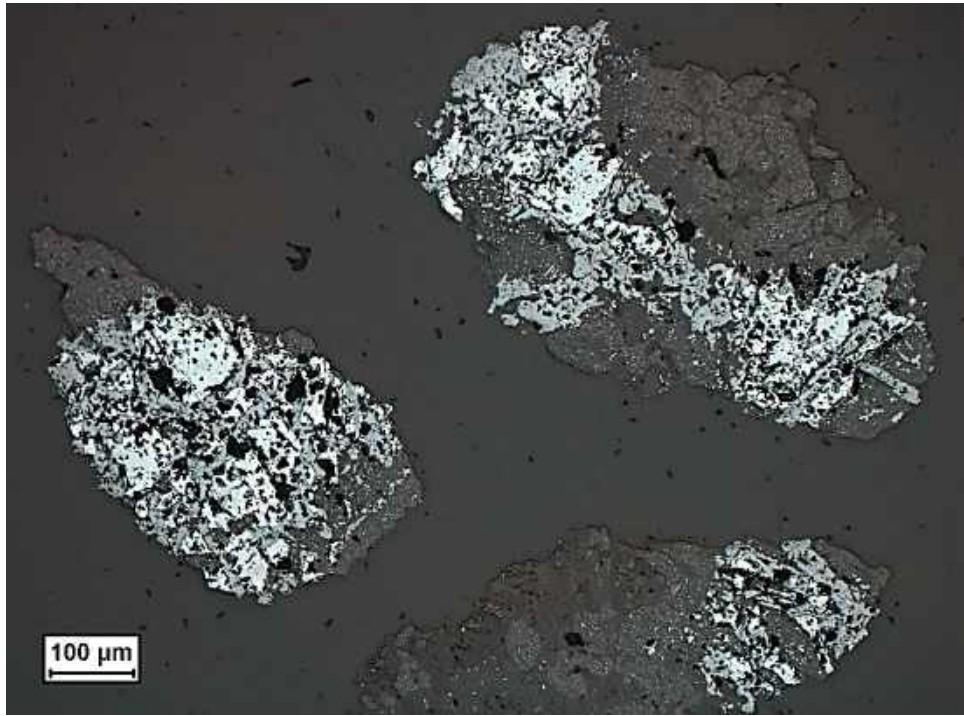
-0,25+0,125 мм



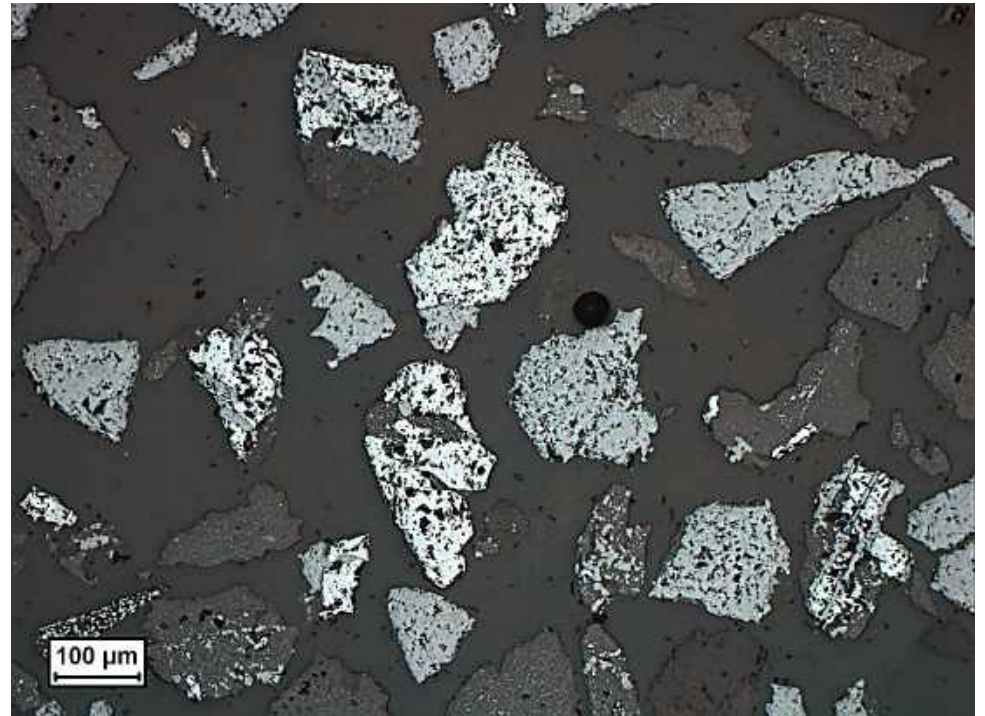
-0,125+0,071 мм

Рисунок 45 – Продолжение. Микроагрегаты псевдобрукит-гематитового и псевдобрукитового составов предварительно дробленного материала вкрапленной титаномагнетитовой руды в рамках гранулометрического спектра.

Продолжительность окислительного обжига – 24 часа.



-1+0,5 мм



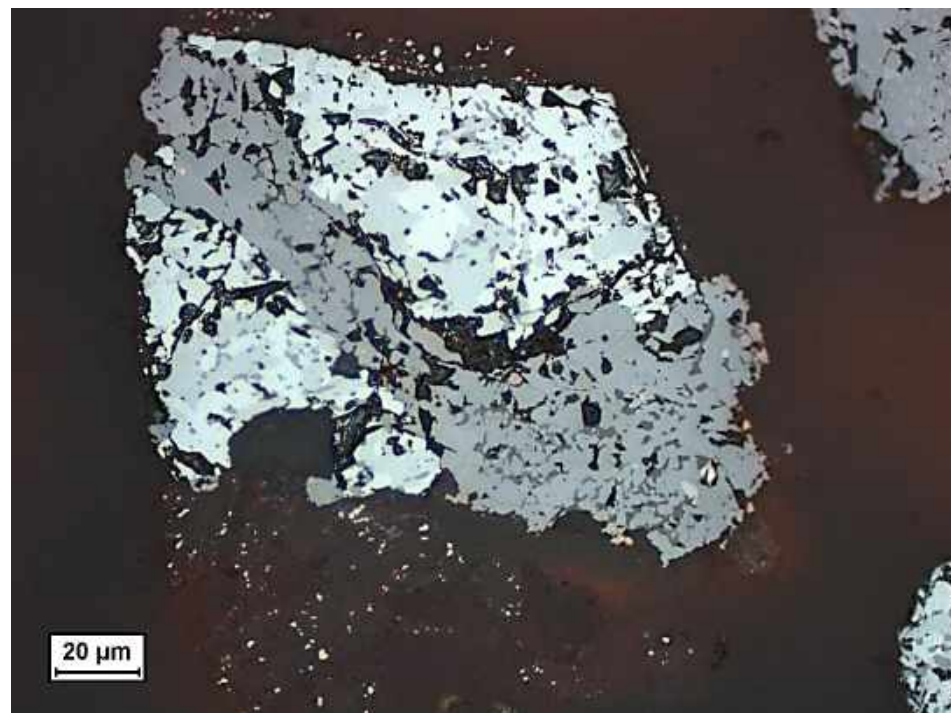
-0,5+0,25 мм

Рисунок 46 – Микроагрегаты псевдобрукит-гематитового и псевдобрукитового составов предварительно дробленого материала вкрапленной титаномагнетитовой руды в рамках гранулометрического спектра. Продолжительность окислительного обжига – 72 часа.





-0,25+0,125 мм



-0,125+0,071 мм

Рисунок 46 – Продолжение. Микроагрегаты псевдобрукит-гематитового и псевдобрукитового составов предварительно дробленого материала вкрапленной титаномагнетитовой руды в рамках гранулометрического спектра. Продолжительность окислительного обжига – 72 часа.



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 показал, что с уменьшением крупности материала интенсивность процесса твердофазного превращения увеличивается, поэтому оптимальными классами являются  $-0,25+0,125$  мм и  $-0,125+0,071$  мм. На уровне минерального индивида в результате диффузионных процессов фиксируется изменение химического состава вновь образованных минеральных фаз (таблица 32).

Такие превращения подтверждаются условиями возникновения продуктов распада твердых растворов, отраженных на диаграмме состояния системы  $Fe_2O_3-TiO_2$  (Бережной, 1980). При температуре  $1100$  °С 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; Воробьев, 1990).

Для псевдобрукит-гематитовых микроагрегатов изменение проявляется в постепенной гомогенизации основного минерала – гематита, выраженной в перераспределении химических элементов в пространстве с последующим очищением гематита от титана с укрупнением выделений псевдобрукита.

Следует отметить, что при окислительном обжиге в течение 24 часов фиксируется густая сеть мелких выделений центров нуклеации псевдобрукита (Патнис, 1983; Хисина, 1987) как продукта распада твердого раствора. При этом содержание  $TiO_2$  в гематите составляет  $3,59\%$  -  $5,77\%$ , что свидетельствует о его очищении в процессе твердофазных превращений (таблица 32, рисунок 45, 46). С увеличением временного интервала термической обработки, равного 48 часам, происходят диффузионные процессы, связанные с равномерным перераспределением диоксида титана и оксида железа (III) во всем объеме микроагрегата (рисунок 47, таблица 33).

По оптическим характеристикам в таком микроагрегате прослеживаются выделения разных минеральных фаз, но химический состав указывает на то, что данные фазы являются нестехиометричными за счет обогащения избыточными компонентами –  $TiO_2$  или  $Fe_2O_3$ , что приводит к возникновению пересыщенного твердого раствора.

Гематит, как продукт окислительного обжига при  $t = 72$  часа, характеризуется содержанием оксида железа (III)  $87,80-95,20\%$  и диоксида титана, равном  $3,37- 4,90\%$  (таблица 32), вероятно, являющимся изоморфной примесью.

Таблица 32 – Химический состав рудных минералов по данным РСМА, %

Время обжига, час	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

Примечание: при обжиге в течение 24 и 48 часов состав псевдобрукита показан в микроагрегатах рутил-псевдобрукитового и псевдобрукит-гематитового составов (выделены темными и светлыми оттенками цветов)

Продолжение таблицы 32

Время обжига, час	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
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

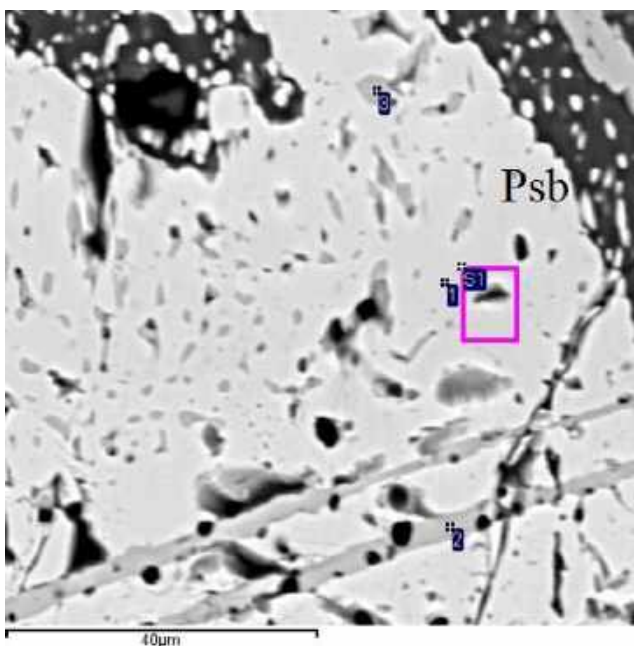


Рисунок 47 – Микроагрегат псевдобрукит-гематитового состава. Изображение в обратно-рассеянных электронах

Таблица 33 – Химический состав в точках и по площади по данным РСМА, %

№	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

В течение данного температурного интервала перераспределение химических элементов в микроагрегате сопровождается очищением гематита от титана с последующим образованием более грубой микроструктуры – крупных выделений псевдобрукита (рисунок 45, 46). Это свидетельствует о том, что длительный обжиг при температуре, равной 1100 °С, удерживает ощутимую диффузию атомов и способствует укрупнению частиц.

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 химический состав к теоретическому прослеживается в псевдобруките (таблица 32), образовавшийся в результате твердофазного превращения при 72 часах.

Псевдобрукит, формирующий микроворстки в гематите, характеризуется повышенным количеством  $Fe_2O_3$ . Так, при обжиге в течение 24 часов содержание  $Fe_2O_3$  в псевдобруките составляет 62,87% (ламели) и 71,48% (микроворстки), а содержание  $TiO_2$  – 30,76% и 21,05% соответственно. Самое высокое содержание оксида железа (III) – 76,04-78,12% характерно для всех минералов псевдобрукит-гематитовых микроагрегатов, подверженных термической обработке при 48 часах, что подчеркивает отсутствие конечных членов непрерывных твердых растворов  $Fe_2O_3 - Fe_3TiO_5$  (таблица 32).

Псевдобрукит, встречающийся в виде мелкозернистого агрегата с рутилом, обладает повышенным содержанием  $TiO_2$ . Так, в микроагрегатах, полученных при обжиге в течение 24 часов, количество диоксида титана составляет около 40%, а оксида железа (III) – от 54,20% до 56,65%. В продуктах обжига при  $t = 48$  часов содержание  $TiO_2$  увеличивается до 50%, что указывает на присутствие псевдобрукита не как отдельной минеральной фазы, а как твердого раствора рутил-псевдобрукитового состава. Следовательно, псевдобрукит в образце встречается как крайний член или как фаза промежуточного состава продуктов распада твердых растворов ряда псевдобрукит-рутил и псевдобрукит-гематит.

Анализ компонентного состава рутила подтверждает наличие  $Fe_2O_3$ . Наблюдается положительная динамика уменьшения содержания оксида железа (III) с течением времени обжига, максимальное значение  $TiO_2$  достигается при нагреве в течение 24 и 72 часов (таблица 32). Для рутила, образовавшегося в процессе температурной обработки при 48 часах, характерно пониженное значение диоксида титана, связанное с диффузионными процессами. Он является нестехиометричным за счет обогащения  $Fe_2O_3$ , что приводит к возникновению пересыщенного твердого раствора.

Таким образом, минеральные фазы микроагрегатов псевдобрукит-гематитового и рутил-псевдобрукитового составов, образовавшиеся в результате твердофазных превращений при временном интервале, равном 24 и 72 часам, 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  $t = 48$  часов) сложены нестехиометричными минеральными фазами – промежуточными продуктами твердого раствора (рисунок 48).

Полученные данные хорошо согласуются с диаграммой системы  $Fe_2O_3-TiO_2$  (рисунок 49). В поле  $Fe_2O_{3тв.р.} - Fe_2TiO_5$  диаграммы состояния при температуре  $1100^\circ C$  происходит преобразование мартитизированного титаномагнетита с тонкими вросками ильменита в собственно гематит (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.

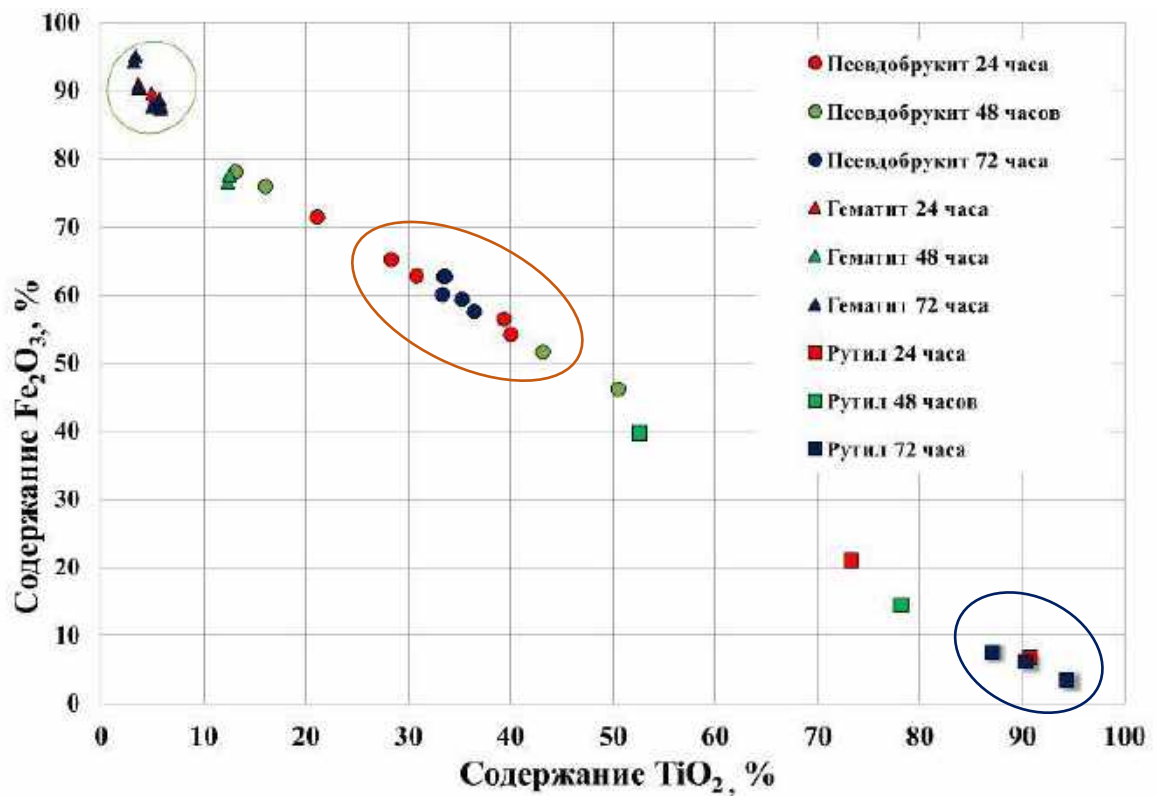


Рисунок 48 – Химический состав гематита, псевдобрукита, рутила и промежуточных фаз, по данным рентгеноспектрального микроанализа. Теоретический состав минералов: — гематита; — псевдобрукита; — рутила

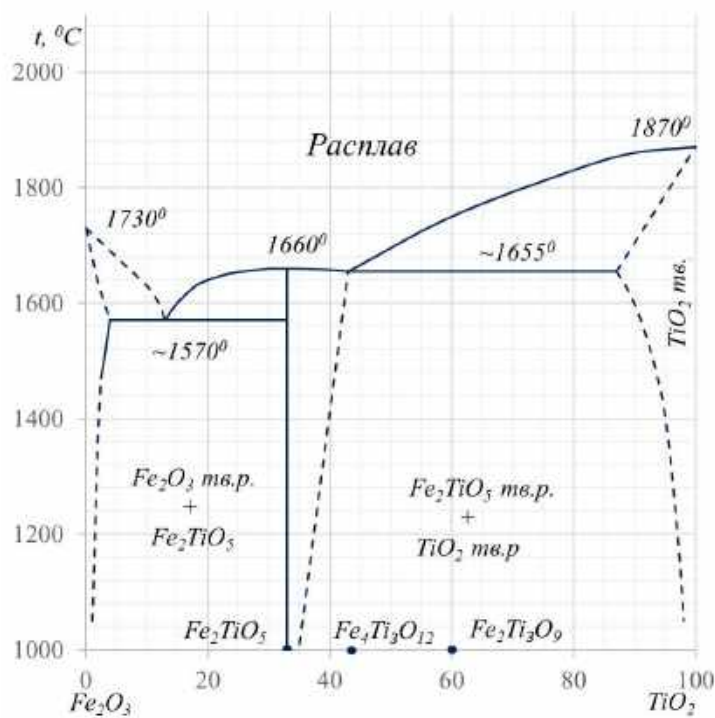


Рисунок 49 – Диаграмма состояния системы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  (Бережной, 1980)

Окислительный обжиг минеральных агрегатов титаномагнетита позволяет уменьшить степень неоднородности их минерального и химического состава благодаря перераспределением химических элементов в процессе диффузии и образованию более устойчивых минеральных фаз – псевдобрукита и рутила с последующим их укрупнением. Вновь сформированные минералы, большей частью, являются твердыми растворами. Гематит как продукт преобразования мартитизированного магнетита содержит до 4,9% диоксида титана. Рутил образует ограниченные твердые растворы с псевдобрукитом, что наблюдается в продуктах термической обработки руды (точка эвтектики смещена в сторону псевдобрукита). Полученные результаты позволяют прогнозировать повышение раскрытия микроагрегатов в технологических процессах.

**Установлено, что окислительный обжиг минеральных агрегатов титаномагнетитов приводит к уменьшению степени неоднородности минерального и химического составов, что позволяет прогнозировать повышение раскрываемости вновь образованных железо- и титансодержащих минералов в технологических продуктах и в целом повышения извлечения титана в продукты различного типа.**



## ВЫВОДЫ

Интерес к средне- и высокотитанистым рудам, ассоциирующим с габброидами, сохраняется на протяжении долгого времени. Руды месторождения, являясь ценнейшим источником железа, титана и ванадия и имея большие запасы на территории РФ, в переработку не вовлекаются. Основной причиной получения некондиционного железного концентрата является отсутствие возможности физического разделения рудных микроагрегатов титаномагнетита.

Вкрапленные титаномагнетитовые и ильменит-титаномагнетитовые руды Медведевского месторождения локализуются в одноименном габбровом массиве Кусинско-Копанского комплекса габбровых интрузий Южного Урала. Титаномагнетитовая руда ассоциирует с меланократовыми амфиболизированными габбро-норитами, а ильменит-титаномагнетитовая – с их мезо- и лейкократовыми разновидностями. Руды подвержены вторичным изменениям – амфиболизации, хлоритизации, соссюритизации, альбитизации, что непосредственно оказывает влияние на преобразование их текстурно-структурного рисунка, минерального состава и технологических свойств минералов, в частности, микротвердости.

Для титаномагнетитовой руды характерна средняя относительная интенсивность изменения, для ильменит-титаномагнетитовой – высокая. Такая разница проявляется в образовании шламующего материала при дроблении руд. Так, выход тонкого класса крупности дробленной титаномагнетитовой руды составляет 10,2%, а выход тонкого класса крупности дробленной ильменит-титаномагнетитовой руды – 16,02%.

В рудах четко прослеживается тенденция снижения значений микротвердости главных минералов (роговой обманки, плагиоклаза, ильменита и титаномагнетита) ильменит-титаномагнетитовых руд. Микротвердость плагиоклаза титаномагнетитовой руды равна 774-976 кгс/мм<sup>3</sup>, а ильменит-титаномагнетитовой – 707-860 кгс/мм<sup>3</sup>. Значения микротвердости ильменита титаномагнетитовой руды составляют 764-860 кгс/мм<sup>3</sup>, а ильменит-титаномагнетитовой – 433-683 кгс/мм<sup>3</sup>.

Главные рудные минералы – ильменит и титаномагнетит характеризуются фазовой и структурной неоднородностью, определенной эволюцией продуктов распада твердого раствора ряда ильменит-магнетит и ильменит-гематит, осложненной процессами мартитизации и замещением роговой обманкой и хлоритом. Эволюционный характер развития строения рудных микроагрегатов прослеживается в изменении морфологии минералов и их химического состава.

В ильмените содержание диоксида титана варьирует от 47,68 до 52,50%, при этом количество оксида железа (II) составляет 42,05-47,47%, оксида магния – до 0,37%, а оксида марганца – 0,45-1,24%. Для титаномагнетита характерно содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 64,63-67,68% при TiO<sub>2</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равных 0,43-1,93% и 0,87-1,22% соответственно. Постоянное присутствие химических и механических примесей в разных количествах непосредственно оказывает влияние

на магнитные свойства рудных минералов (значение спинового магнитного момента) и их поведение во внешнем магнитном поле.

Рудные микроагрегаты дробленых вкрапленных титаномагнетитовой и ильменит-титаномагнетитовой руд во внешнем магнитном поле ведут себя практически одинаково. При  $H = 10$  мТл выделяется магнитная фракция, сложенная микроагрегатами титаномагнетита различной степени мартитизации с единичными зернами ильменита. С увеличением напряженности магнитного поля до 140 мТл фракция представлена ильменитом, с понижением класса крупности фиксируются мартитизированные микроагрегаты титаномагнетита. Такое распределение рудных минералов подтверждается содержанием  $Fe_{\text{маг}}$  и  $TiO_2$ , продукты, полученные при 10 мТл, характеризуются содержанием  $Fe_{\text{маг}}$  от 18,80 до 24,30% (титаномагнетитовые руды) и от 16,76 до 20,20% (ильменит-титаномагнетитовые руды), материал, выделенный при 140 мТл, – 12,08-36,5% и 25,2-41,37% соответственно.

Окислительный обжиг микроагрегатов титаномагнетита позволяет уменьшить степень неоднородности их минерального и химического состава благодаря перераспределению элементов в процессе диффузии и образованию более устойчивых минеральных фаз – гематита, псевдобрукита и рутила. Установлено, что с уменьшением крупности материала интенсивность процесса твердофазного превращения увеличивается, поэтому оптимальными классами являются - 0,25+0,125 мм и -0,125+0,071 мм.

Необходимым временным интервалом обжига является 72 часа, в течение которых происходит практически полное твердофазное превращение первичных минералов в более устойчивые фазы, являющиеся большей частью твердыми растворами ряда псевдобрукит-гематит и рутил-псевдобрукит.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов, А. А. Флотационные методы обогащения : учебник / А. А. Абрамов / 4-е изд., перераб. и доп. – М. : «Горная книга», 2016. – 595 с.
2. Авдохин, В. М. Основы обогащения полезных ископаемых : учебник : в 2 т. / В. М. Авдохин / 4-е изд., стер. – М. : Горная книга, 2017. – Т. 2 : Технологии обогащения полезных ископаемых. – 312 с.
3. Алексеев, А. А. Рифейско-вендский магматизм западного склона Южного Урала / А. А. Алексеев. – М. : Наука, 1984. – 136 с.
4. Ананенко, К. Е. Физические основы и практика магнитных и электрических методов обогащения : уч. пособие / К. Е. Ананенко, А. А. Кондратьева, Д. А. Гольсман. – Красноярск : СФУ, 2017. - 94 с.
5. Архипенкова, А. Я. Магнетит из железорудных месторождений Юга Сибирской платформы / А. Я. Архипенкова, Г. М. Зайцева, В. В. Коровушкин // Материалы по геологии полезных ископаемых Восточной Сибири. – Иркутск : Востсибкнигиздат, 1976.
6. Архипенкова, А. Я. Магномагнетит из руд Коршуновского и Рудногорского месторождений / А. Я. Архипенкова, Г. М. Зайцева, В. В. Коровушкин // Восточная Сибирь : Минералогический журнал. - 1985. – Т. 7. – С. 62–67.
7. Басоло, Ф. Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон. - М. : Мир, 1966. – 196 с.
8. Белоконева, Е. Л., Кристаллическая структура ильменита из якутских кимберлитов / Гаранин В. К., Кудрявцева Г. П., Симонов М. А., Белов Н. В. // Докл. АН СССР, 1978. – Т. 242. – номер 2. – С. 330–332.
9. Бенкрофт, Г. Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов 1. Силикаты железа с известной структурой / Р. Меддок, Р. Барнс // Физика минералов. - М., 1971. – С. 179–204.
10. Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – Киев : Наукова Думка, 1970. – 544 с.
11. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии : уч. пособие / А. Г. Бетехтин / под науч. ред. Б. И. Пирогова и Б. Б. Шкурского. – М. : КДУ, 2008. – 736 с.
12. Бляссе, Ж. Кристаллохимия хромшпинелидов / Ж. Бляссе. - М. : Metallurgia, 1968. – 184 с.
13. Борисенко, Л. Ф. Комплексное использование титаномагнетитовых руд / Л. Ф. Борисенко, Л. М. Делицын, В. А. Полубабкин, Е. Д. Усков. – М. : Геоинформмарк, 1997. – 65 с.

14. Бочарникова, Т. Д. Закономерное изменение состава ильменита и магнетита из рудных залежей в разрезе Кусинского габбрового массива / Т. Д. Бочарникова, В. В. Холоднов, Л. К. Воронина // Ежегодник – 2004. – Екатеринбург : УрО РАН, 2005. – С. 313–317.
15. Быстров, И. Г. Оценка влияния неоднородности титаномагнетита на обогатимость железных руд магматического генезиса : дис. ... канд. геолог. наук : 25.00.05 / Быстров И. Г. - М., 2014. – 117 с.
16. Быховский, Л. З. Ильменитовые и титаномагнетитовые месторождения России в связи с ультрабазитовыми и базитовыми комплексами : перспективы освоения и комплексного использования / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Ф. П. Пахомов // Третья международная конференция «Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения». - 2008. – С. 93–96.
17. Быховский, Л. З. Пришел черед комплексных руд. Титаномагнетиты – перспективное сырье нового века / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, П. А. Масловский // Металлы Евразии. - 2005. – № 3. – С. 28–32.
18. Быховский, Л. З., Титаномагнетитовые руды – новый взгляд на промышленное использование / Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Л. Б. Зубков // Минеральные ресурсы России, экономика и управление. - 2003. – № 3. – С. 6–14.
19. Воробьев, Ю. К. Закономерности роста и эволюции кристаллов / Ю. К. Воробьев. – М. : Наука, 1990. – 184 с.
20. Газалеева, Г. И., Проблемы снижения содержания титана в обогатительных и металлургических переделах при переработке титаномагнетитов / Г. И. Газалеева, А. А. Мушкетов, Н. А. Сопина // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР : труды науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами школы для молодых ученых (2–4 окт. 2013 г.). – Екатеринбург, 2013. – С. 375–380.
21. Газалеева, Г. И., Современные тенденции переработки титансодержащих руд / Г. И. Газалеева, Н. В. Шихтов, Н. А. Сопина, А. А. Мушкетов // Черная металлургия, 2015. – Вып. 12. – С. 30 – 36.
22. Гаранин, В. К. Ильменит из кимберлитов / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева, Л. Т. Сошкина. – М. : МГУ, 1984. – 240 с.
23. Гаранин, В. К. Некоторые зависимости «состав – структура– свойства» для ильменитов из кимберлитов Якутии и их минералогическое значение / В. К. Гаранин, Г. П. Кудрявцева // Записки всесоюзного минералогического общества, Ч.СVIII 1979. – Вып. 1. – С. 38–47.

24. Герасимов А.Ю. Зависимость твердости минералов от химического состава, конституционных и генетических особенностей. автореф. дис. ... канд. техн. наук: Киев 1983. – 23 с.
25. Гинзбург, А. И. Основные проблемы современной минералогии, связанные с практикой геологоразведочных работ / А. И. Гинзбург. – ЗВМО, 1976. – Ч. 105. – Вып. 5. – С. 513–528.
26. Глазовский, В. А. Геолого-минералогические особенности технологической оценки руд месторождения железа / В. А. Глазовский. – М. : ГОСГЕОТЕХИЗДАТ, 1954. – 182 с.
27. Глембоцкий, В. А. Флотация / В. А. Глембоцкий, В. И. Классен. – М. : Недра», 1973. – 384 с.
28. Гончаров К.В. Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномагнетитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака : автореф. дис. ... канд. техн. наук: М 2015. – 22 с.
29. Горбатова, Е. А. Анализ раскрываемости минералов ильменитовых руд Медведевского месторождения в процессе их дезинтеграции / Е. А. Горбатова, О. П. Шавакулева, М. С. Колкова, Д. В. Чернов // Горный информационно-аналитический бюллетень : научно-технический журнал. - 2014. – № S 2-4. – С. 43–51.
30. Горбатова, Е. А. Минералогические особенности титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения / Е. А. Горбатова, М. С. Колкова // Маркшейдерское и геологическое обеспечение горных работ : сб. науч. трудов по материалам II международной научно-практической конференции. – Магнитогорск, 2015. – С. 27–37.
31. Горбатова, Е. А. Определение возможности разделения титаномагнетита и ильменита при селективной сепарации титаномагнетитовых руд / Е. А. Горбатова, Б. И. Пирогов, М. С. Колкова, О. С. Колесатова, // Известия Уральского государственного горного университета. - 2020. – Вып. 1 (57). – С. 140–149.
32. Горбатова, Е. А. Особенности оценки магнитных свойств титаномагнетитов вкрапленных руд Медведевского месторождения / Е. А. Горбатова, Б. И. Пирогов, Л. Т. Раков, М. С. Колкова // Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке : Плаксинские чтения – 2019. – С. 64–67.
33. Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2018 году.
34. Григорьев, Д. П. Онтогенез минералов (индивиды) / Д. П. Григорьев, А. Г. Жабин. – М : Наука, 1975. – 318 с.
35. Домнина, М.И. Неорганические материалы. / Домнина М.И., Филатов С.К., Зузукина И.И., Вергасова Л.П. 1986.22. С. 1992.

36. Елохин, Ф.М. Титаномагнетиты и металлургия Урала / Ф.М. Елохин . – Свердловск: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1982 . – 144 с.
37. Жилиева, В. А. Влияние микроструктурных особенностей и состава ферришпинелидов Ковдорского массива на их магнитные свойства / В. А. Жилиева // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1973. – № 10. – С. 110–121.
38. Жилиева, В. А. Зависимость коэрцитивных спектров от особенностей состава и строения ферримагнетиков / В. А. Жилиева, Г. П. Кудрявцева, Н. Е. Сергеева // Геомагн. и аэрон. - 1974. – Т. XIV. – № 5. – С. 892–898.
39. Жилиева, В. А. Зависимость коэффициента магнитной вязкости от особенностей ферримагнитного зерна / В. А. Жилиева, Л. В. Колесников // Изв. АН СССР. Физика Земли. - 1966. – № 11. – С. 122–127.
40. Иванков, С. И. Современные экологические малонапряженные технологии переработки различных типов титаномагнетитовых руд / С. И. Иванков, Л. З. Быховский, Л. П. Тигунов, Н. В. Петрова, Н. Ю. Стенин // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. Обзорная информация / вып. 1. - М. : ВИНТИ, 2011. – 56 с.
41. Изоитко, В. М. Технологическая минералогия и оценка руд / В. М. Изоитко. – СПб. : Наука, 1997. – 582 с.
42. Изучение магнитных свойств минералов с целью выявления возможности использования их в качестве типоморфных и для создания справочного материала. Смелянская Г. А., Смольков Н. А., Добровольская Н. В., Зайцева Г. М. – М., 1967. – 141 с.
43. Кармазин, В. В. Магнитные, электрические и специальные методы обогащения полезных ископаемых : учебник в 2 т. / В. В. Кармазин, В. И. Кармазин / 3 изд., стер. - Москва: Горная книга, 2017 [б. г.]. — Т. 1 : Магнитные и электрические методы обогащения полезных ископаемых. — 672 с.
44. Кармазин, В. И. Магнитные методы обогащения / В. И. Кармазин, В. В. Кармазин. – М. : Недра, 1984. – 416 с.
45. Карпова, О. В. Титаномагнетитовые руды Южного Урала / О. В. Карпова // М. : Наука, 1974. – 152 с.
46. Колесников, Л. В. Ферримагнитные свойства окислов и их минералогическое значение / Л. В. Колесников // ВЕСТНИК МГУ, 1990. – № 6. – С. 59–70.
47. Коровушкин, В.В. Кристаллохимия минералов железа и олова в решении задач прикладной минералогии (по данным мессбауэровской спектроскопии) : дис. ...док. геолог. наук 25.00.05 / Коровушкин В.В. - М., 2003. – 196 с.

48. Коровушкин, В. В. ЯГР–спектроскопия в практике геолого–минералогических работ. (Лабораторные и технологические исследования минерального сырья : Обзор) / М. : АО «Геоинформмарк», 1993. – 39 с.
49. Короленко, Н. В. Титан : Методические рекомендации по оценке прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых / Н. В. Короленко. – М. : ВИМС, 2003.
50. Крейг, Дж. Рудная микроскопия и рудная петрография : пер. с англ. / Дж. Крейг, Д. Воган. – М. : Мир, 1983. – 423 с.
51. Кудрявцев, В. А. Магнетит архейских железистых кварцитов Алдано-Станового региона / В. А. Кудрявцев, Л. Т. Савченко, Н. Н. Воллосович. – ЗВМО, 1986. – № 4. – С. 466–477.
52. Кудрявцева, Г. П. Магнетизм и минералогия природных ферримагнетиков / Г. П. Кудрявцева, В. К. Гаранин, В. А. Жилиева, В. И. Трухин. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1982. – 295 с.
53. Кудрявцева, Г. П. Ферримагнетизм природных окислов / Г. П. Кудрявцева. – М. : Недра, 1988. – 232 с.
54. Кусков, Н. Н. Об ильменитоносности Кусинско-Копанской габбровой интрузии. Отчет по тематической работе за 1960 г. : рукопись / Н. Н. Кусков, Т. А. Шулепова [и др.]. - ЧГРТ, 1961.
55. Лабораторные исследования проб руды Медведевского месторождения : отчет о НИР / Несговорова Л. А. – Екатеринбург : ТОО «Уралмеханобр-Технология», 1993.
56. Лебедева, С. И. Микротвердость минералов / С. И. Лебедева. – М. : Недра, 1977. – 118 с.
57. Ляпунов, Л. Обогащительные перспективы ЕВРАЗ КГОКа / Л. Ляпунов, С. Макушев // Глобус. - №4 [58] 2019. – С. 139–145.
58. Малышев, И. И. Закономерности образования и размещения титановых руд / И. И. Малышев. - М. : Госгеолтехиздат, 1957. – 276 с.
59. Малышев, И. И. Титаномагнетитовые месторождения Урала / И. И. Малышев, П. Т. Пантелеев, А. В. Пэк. - Изд-во АН СССР, 1934.
60. Маракушев, А. А. Петрогенезис / А. А. Маракушев. - М., 1988. – 294 с.
61. Маракушев, А. А. Петрогенезис и рудообразование / А. А. Маракушев. - М., 1979. – 263 с.
62. Медведевское месторождение ильменитовых и титаномагнетитовых руд на Южном Урале // Результаты детальной разведки пород на вскрыши, проведенной Миасской ГРП в 1976-78 гг. с подсчетом запасов по состоянию на 01.07.78 г. – Челябинск, 1978. – 166 с.
63. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Россыпные месторождения. – 2007.
64. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Железные руды. - 2007.
65. Методы минералогических исследований : справочник / под ред. Гинзбурга А. И. – М. : Недра, 1985. – 480 с.



66. Минералы : справочник. – М. : Наука, 1967. – Т. 2. – Вып. 3. – 676 с.
67. Мясников, В. С. Некоторые особенности титаномагнетитовых руд Южного Урала и проявления в них метаморфизма / В. С. Мясников // Геология рудных месторождений. – 1959. – № 2. – С. 49–62.
68. Нагата, Т. Магнетизм горных пород / пер. с англ. / Н. Нагата. – М. : ИЛ, 1956. – 226 с.
69. Новиков, М. М. Изучение ильменитоносности габбровых массивов Кусинско-Копанской габбровой интрузии с минераграфической характеристикой перспективных участков : отчет / М. М. Новиков, Н. В. Левченко, В. А. Зыкова. – Челябинск, 1971. – Т. 1. – 246 с.
70. Ожогина, Е. Г. Морфоструктурные исследования при технологической оценке минерального сырья / Е. Г. Ожогина, В. И. Кузьмин, А. А. Рогожин // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья. – Петрозаводск, 2007. – С. 58–65.
71. Ожогина, Е. Г. Роль технологической минералогии в прогнозной оценке качества минерального сырья и комплексной переработке / Е. Г. Ожогина, О. Б. Котова, Е. Л. Чантурия // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. - М., 2008. – С. 35–51.
72. Патнис, А. Основные черты поведения минералов / пер. с англ. / А. Патнис. – М. : Мир, 1983. – 304 с.
73. Пахомов, Ф. П., Титаномагнетитовые месторождения России : минерально-сырьевая база, перспективы освоения и комплексного использования / Ф. П. Пахомов, Л. П. Тигунов, Л. З. Быховский // «Минеральное сырьё», серия геолого-экономическая. – М. : ФГУП «ВИМС», 2009. – 156 с.
74. Пелевин, А. Е. Магнитные и электрические методы обогащения : уч. пособие / А. Е. Пелевин. – Екатеринбург : УГГГА, 2003. – 157 с.
75. Пирогов, Б. И. Минералого-технологические особенности неоднородности титаномагнетитов РФ и методы их оценки / Б. И. Пирогов, И. Г. Быстров // IX Всероссийский семинар по технологической минералогии. Рациональное недропользование : сб. науч. трудов / под ред. С. Е. Гавришева. – Магнитогорск : Изд-во МГТУ им. Г. И. Носова, 2014. – С. 180–187.
76. Пирогов, Б. И. Особенности вещественного состава титаномагнетитовых руд магматического генезиса, определяющие их обогатимость / Б. И. Пирогов, Е. С. Броницкая, Ю. М. Астахова, Е. С. Волков // Разведка и охрана недр. - 2013. – № 2. – С. 47–51.
77. Пирогов, Б. И. Технологическая минералогия железных руд / Б. И. Пирогов, Г. С. Поротов, И. В. Холошин, В. Н. Тарасенко. – Л. : Наука, 1988. – 304 с.
78. Поваренных, А. С. Твердость минералов / А. С. Поваренных. – Киев : Изд-во АН УССР, 1963. – 307 с.

79. Попов, В. А. Практическая генетическая минералогия / В. А. Попов. – Екатеринбург : УрО РАН, 2011. – 167 с.
80. Разработка технологии обогащения титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения : отчет / под рук. Захаровой Т. П. Свердловск : Уралмеханобр, 1971.
81. Ракаев, А. И. Изучение особенностей вещественного состава ильмениттитаномагнетитовых руд месторождения Юго-Восточная Гремяха (ЮВГ) и выбор рациональной схемы обогащения / А. И. Ракаев, С. А. Алексеева, Т. А. Морозова, Е. В. Черноусенко // Вестник МГТУ, 2009. – Т. 12. – № 4. – С. 614–618.
82. Рамдор, П. Рудные минералы и их сростания / П. Рамдор / под ред. А. Г. Бетехтина / пер. с англ. - М. : Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 1132 с.
83. Резниченко, В. А. Metallургия титана / В. А. Резниченко, М. Б. Рапопорт, В. А. Ткаченко. - М. : АН СССР, 1963. – 200 с.
84. Резниченко, В. А. Титаномагнетиты, месторождения, металлургия, химическая технология / В. А. Резниченко, Л. И. Шабалин. - М., 1986. – 293 с.
85. Рокачев, С. А. Микротвердость рудных минералов Тургайских магнетитовых месторождений / С. А. Рокачев // Минералогия и геохимия железорудных месторождений Урала. – Свердловск, 1974. – С. 109–113.
86. Сборник руководящих материалов по геолого-экономической оценке месторождений полезных ископаемых. - Т. 1. Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых при Совете Министров СССР (ГКЗ СССР). – 1985. – 578 с.
87. Синяков, В. И. Особенности микротвердости магнетита железорудных месторождений Сибирской платформы / В. И. Синяков, М. М. Федосеева // Геология и генезис магнетитовых месторождений Сибири. – М. : Наука, 1967. – С. 160–167.
88. Смелянская, Г. А. Об особенностях состава и характера неоднородности магнетита на железорудных месторождениях, связанных с трапповым магматизмом Сибирской платформы / Г. А. Смелянская, Г. М. Зайцева, В. В. Коровушкин // Новое в минералогических исследованиях : сб. – ВРШС, 1976. – С. 192–194.
89. Смит, Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – М. : ИЛ, 1962. – 504 с.
90. Справочник по обогащению руд черных металлов / С. Ф. Шинкоренко, Е. П. Белецкий, А. А. Ширяев [и др.] / 2-е изд., перераб. и доп. / под ред. С. Ф. Шинкоренко. - М. : Недра, 1980. – 527 с.
91. Справочник по рудам черных металлов для геологов / В. М. Григорьев, Л. Ф. Борисенко, Г. Г. Кравченко [и др.]. - М. : Недра, 1985. – 288 с.

92. Технологические исследования проб Медведевского месторождения и отвальных хвостов Кусинской ОФ с наработкой партии концентратов для металлургической оценки: отчет / Болотова Г. М.- Свердловск : Уралмеханобр, 1991.
93. Технологические исследования проб Медведевского месторождения и отвальных хвостов Кусинской ОФ с наработкой партии концентратов для металлургической оценки : отчет ин-та «Уралмеханобр» / под рук. Болотовой Г. М., Боярчук Н. Ю. - Свердловск, 1991 г.
94. Тикадзуми, С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества / С. Тикадзуми / пер. с японского. – М. : Мир, 1983. – 304 с.
95. Ферштатер, Г. Б. Рифтогенный магматизм и оруденение Южного Урала / Г. Б. Ферштатер, В. В. Холоднов, С. В. Прибавкин, Н. С. Бородина, Т. Д. Бочарникова // Геология руд. Месторождений. – 2005. - № 47(5). – С. 421–443.
96. Ферштатер, Г. Б. Условия формирования и генезис рифейских ильменит-титаномагнетитовых месторождений Урала / Г. Б. Ферштатер, В. В. Холоднов, Н. С. Бородина // Геология рудных месторождений, 2001. – Т. 43. – № 2. – С. 112–128.
97. Фоминых, В. Г. Микротвердость магнетитов и титаномагнетитов / В. Г. Фоминых // Доклады академии наук СССР. - М. : Наука, 1969. – Т. 186. – № 3. – С. 670–672.
98. Фоминых, В. Г. Титаномагнетиты пород Кусинской габбро-диабазовой интрузии / В. Г. Фоминых // Минералы месторождений полезных ископаемых Урала. – Свердловск : УФАН СССР, 1968. – С. 24–27.
99. Фоминых, В. Г. Условия образования титаномагнетитовых месторождений Урала / В. Г. Фоминых. – Свердловск : УНЦ АН СССР, 1979. – С. 57–79.
100. Хисина, Н. Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов / Н. Р. Хисина. - М. : Наука, 1987. – 208 с.
101. Холоднов, В. В. Верхний и нижний возрастные рубежи среднерифейских рудоносных (Ti-Fe-V) интрузий Кусинско-Копанского комплекса на Южном Урале : U-Pb датирование цирконов Медведевского месторождения / В. В. Холоднов, Е. С. Шагалов // ДАН. - 2012. – Т. 446. – № 4. – С. 432–437.
102. Холоднов, В. В. К вопросу об установлении верхнего возрастного предела формирования рудоносных интрузий Кусинско-Копанского комплекса : U-Pb датирование циркона из поздних гранитов Медведевского месторождения / В. В. Холоднов, Е. С. Шагалов, Т. Д. Бочарникова // Литосфера. - 2012. – № 3. – С. 99–109.
103. Холоднов, В. В. Состав и условия формирования Ti-Fe-V оруденения в двупироксеновом габбро Медведевского месторождения (Ю. Урал) / В. В. Холоднов, Е. С. Шагалов, Т. Д. Бочарникова, Е. В. Коновалова / Ч. 2. Стадийность рудообразования – как результат эволюции рудоносного расплава // Литосфера. - 2016. – № 2. – С. 48–70.

104. Холоднов, В. В. Состав, возраст и генезис магнетит-ильменитовых руд среднерифейского стратифицированного Медведевского массива (Кусинско-Копанский комплекс Южного Урала) / В. В. Холоднов, Т. Д. Бочарникова, Е. С. Шагалов. – Литосфера, 2012. – № 5. – С. 145–165.
105. Цветков, А. И. О природе пластинчатых образований в титаномагнетите / А. И. Цветков, В. С. Мясников, Н. И. Щепочкина, Н. А. Матвеева // Известия Академии Наук СССР. – М. : Наука, 1965. – Вып. 2. – С. 16–32.
106. Чернышева, Л. В. Кристаллохимия магнетита, его магнитные свойства и физико-химические условия образования / Л. В. Чернышева, Г. М. Зайцева // Минералогия и геохимия железорудных Урала : сб. статей. – Свердловск : УНЦ АН СССР, 1974. – С. 3–17.
107. Чернышева, Л. В. Типоморфизм магнетита и его использование при поисках и оценке рудных месторождений / Л. В. Чернышева, Г. А. Смелянская, Г. М. Зайцева. - М. : Недра, 1981. – 235 с.
108. Чижевский, В. Б. Обогащение титаномагнетитовых руд Южного Урала / В. Б. Чижевский, О. П. Шавакулева, Н. В. Гмызина // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. - 2012. – № 2 (38). – С. 5–7.
109. Шавакулева, О. П. Технологические свойства титаномагнетитовой руды Медведевского месторождения / О. П. Шавакулева, Е. А. Горбатова, М. С. Колкова, Т. А. Васильева // Минералы : строение, свойства, методы исследования. - 2013. – № 5. – С. 211–213.
110. Шинкоренко, С. Ф. Справочник по обогащению руд черных металлов / С. Ф. Шинкоренко. - М. : Недра, 1980. – 527 с.
111. Шохин, В. И. Гравитационные методы обогащения : учеб. для вузов / В. И. Шохин, А. Г. Лопатин / 2 изд., перераб. и доп. – М. : Недра, 1993. – 350 с.
112. Штейнберг, Д. С. Основные черты геологического строения Кусинской габбровой интрузии и залегающих в ней рудных месторождений / Д. С. Штейнберг, Л. И. Кравцова, А. С. Варлаков // Вопросы геологии Урала / ч. 1. - 1959. - С. 13–40.
113. Юдин, Б. А. Окисные железо-титановые и железные руды магматических формаций Карелии и Кольского полуострова / Б. А. Юдин. – Петрозаводск : Карел. фил. АН СССР, 1987. – 213 с.
114. Юшкин, Н. П. Механические свойства минералов / Н. П. Юшкин. – Л. : Наука, Ленинградское отделение, 1971. – 283 с.
115. Лютоев В.П., Макеев А.Б. Оценка качества магнитных концентратов титановых руд Пижемского месторождения с позиции технологической минералогии. Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2019. - С. 31-41.
116. Лютоев В.П., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю. Исследование возможности определения минерального состава титаномагнетитовых руд по данным спектроскопии // Обогащение руд. 2017. № 5- С. 28-36.

117. Макеев А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. 2016. № 1- С. 24-49.
118. Макеев А.Б., Лютоев В.П. Спектроскопия в технологической минералогии. Минеральный состав концентратов титановых руд Пижемского месторождения (Средний Тиман) // Обогащение руд. 2015. № 5. - С. 33-41.
119. Лютоев В.П., Гонгальский Б.И., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю., Магазина Л.О., Таскаев В.И. Титаномагнетитовые руды: Минеральный состав и мёссбауэровская спектроскопия в журнале Минералогия, 2017 № 2, - С. 43-65.
120. Щипцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П. Промышленные минералы Еletzозерского массива и их аналоги на Фенноскандинавском щите // Геология и полезные ископаемые Карелии. Петрозаводск. 2009. № 11. С. 204–211.
121. Щипцов В.В., Бубнова Т.П., Гаранжа А.В., Скамницкая Л.С., Щипцова Н.И. Геолого-технологическая и экономическая оценка ресурсного потенциала карбонатитов Тикшезерского массива (формация ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 2012. С. 159–170.
122. Akimoto, S. Magnetic properties of FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system as a basis of rock magnetism / S. Akimoto // Journal of Physical Society of Japan/ - 1962. - Vol. 17. - P. 706-710.
123. Aljuraide, N.I., Hessien, M., Mousa, M., Structural properties of ferric pseudobrookite Fe<sub>2</sub>Ti1O<sub>5</sub> powder prepared by a new method in International Journal of Nanoparticles 4(1):2-9 · vol. 45. - P. 49-59.
124. Barth, T. F. W., Posnjak E., 1931. Journ. Washington Acad. S ci., 21, 225.
125. Basta, E. Z. Accurate determination of the cell dimensions of magnetite / E. Z. Basta. – Min. Mag. – 1957. - Vol. 34. - № 237.
126. Bickley, R.I., González-Carreño, T., Palmisano, L., Relative proportions of rutile and pseudobrookite phases in the Fe(III)-TiO<sub>2</sub> system at elevated temperature Materials Chemistry and Physics- Vol. 51, Issue 1. - October 1997. - P. 47-53.
127. Bragg W.H., 1915. Phil. Mag., 30, 305
128. Buddington, A. F. Iron titanium oxide minerals and synthetic equivalents / A. F. Buddington, D. H. Lindsley // J. Petrol. -1964. - Vol. 5. - P. 310.
129. Duchesne, J.-C. Microtextures of Fe Ti oxide minerals in the South-Rogeland anortositic complex (Norway) J.-C. Duchesne // Annales Soc. Geol. Belgique. - T. 93. - 1970 - № 3. - P. 527-544.
130. Dunitz, J. D., Orgel L. E., 1957. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 3, 318.
131. Dunlop, D. J. Magnetic properties of fine-particle hematite. -"Ann. Geophys" / D. J. Dunlop. - 1971. - Vol. 27. - № 3. -P. 269-293.

132. Kumagai, N., Takehito, H., Uday, B. Pal, Uday, B. Pal, A New Approach to Processing Rutile from Ilmenite Ore Utilizing the Instability of Pseudobrookite / Metallurgical and Materials transactions B vol. 49. - P. 2278–2284.
133. Lindsley, D. H. Some experiments pertaining to the magnetite-ulvespinel miscibility gap / D. H. Lindsley // Am. Miner. - 1981. - Vol. 66. - P. 759-762.
134. Menil, F. Systematic trends of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shifts in (FeO<sub>n</sub>) and (FeF<sub>n</sub>) 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) / F. Menil // J. Phys. and Chem. Solids. - 1985. - Vol. 46. - № 7. - P. 763–789.
135. Mohamed, H. H. Mahmoud, Mahmoud M. Hessien, Abdulrahman Alhadhrami, and Adel A. Physicochemical properties of pseudobrookite Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> synthesized from ilmenite ore by co-precipitation route [Gobouri. Physicochem. Probl. Miner. Process.]. - 2019. - № 55 (1).. - P. 290-300.
136. Nishikawa, S., 1915. Proc. Tokyo Math. Phys. Soc., 8, 199.
137. Price, G. D. Exsolution microstructures in titanomagnetites, and their magnetic significance / G. D. Price // Physics of the Earth Planetary Interiors. - 1980. - Vol. 23. - P. 2-12.
138. Price, G. D. Subsolidus phase relations in the titanomagnetite solid solution series / G. D. Price // Am. Mineral. - 1981. - Vol. 66. - P. 751-758.
139. Salehi H., Aghajani H., Salimkhani H. Isothermal and Kinetic Studies on Oxidation Roasting of Kahnooj Ilmenite Concentrate //Chemical engineering transactions, 2018, VOL. 66, p.397-402.
140. Tasaki, A. Magnetic properties of a synthetic single crystal of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  / A. Tasaki, S. Lida // J. Phys. Soc. Japan/ - 1963. / - Vol. 8. - № 8. - P. 1148-1154.
141. Zhang W., Zhu Z., Cheng C.Y. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy, 2011. Volume 108, Issues 3-4, July 2011, p. 177-188.