

*На правах рукописи*

Назарова Людмила Юрьевна

**ОБРАЗОВАНИЕ АНОСОВИТА В УСЛОВИЯХ  
КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ЛЕЙКОКСЕНА**

Специальность 25.00.05. – Минералогия, кристаллография

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата геолого-минералогических наук

Сыктывкар  
2007

Работа выполнена в Институте химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель:** профессор,  
доктор геолого-минералогических наук  
**Голдин Борис Алексеевич**  
(ИХ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар)

**Официальные оппоненты:** доктор геолого-минералогических наук  
**Ракин Владимир Иванович**  
(ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар)

кандидат геолого-минералогических наук  
**Демин Федор Иванович**  
(Сыктывкарский государственный  
университет, г. Сыктывкар)

**Ведущее предприятие:** Министерство природных ресурсов  
и охраны окружающей среды  
Республики Коми, г. Сыктывкар

Защита состоится 9 ноября 2007г. в 10<sup>00</sup> в ауд.218 на заседании диссертационного совета Д 004.008.01 в Институте геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г.Сыктывкар, ул.Первомайская,54.

*С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Коми научного центра УрО РАН, г.Сыктывкар, ул.Коммунистическая,24.*

*Автореферат размещен на интернет-сайте Института геологии [www.geo.komisc.ru](http://www.geo.komisc.ru) в разделе “Публикации”.*

Автореферат разослан 9 октября 2007 г.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу:167982, ГСП-2, г.Сыктывкар, ул.Первомайская, 54, ученому секретарю диссертационного совета Д 004.008.01.  
Факс: (8212)24-53-46; e-mail: [makeev@geo.komisc.ru](mailto:makeev@geo.komisc.ru)

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 004.008.01  
доктор геолого-минералогических наук



А. Б. Макеев

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Проблема создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья и продуктов его переработки имеет большое научное и практическое значение. В процессе метаморфических преобразований минеральные ассоциации осадочных пород испытывают заметные изменения в составе и структуре. Для целенаправленного поиска метаморфогенных месторождений, в рудах которых возникают новые минеральные ассоциации, и установления поисковых парагенезисов необходимо детальное изучение структурных параметров минералов и их корреляция со свойствами экспериментально полученных аналогов. Особое место в создании керамических и композиционных материалов конструкционного и функционального назначения занимают соединения титана. Ярегское нефтетитановое месторождение (Республика Коми) относится к уникальным месторождениям по запасам руд и отличается тем обстоятельством, что основной носитель титана в рудах представлен лейкоксеном – продуктом изменения титановых минералов. В процессе экспериментального термического преобразования лейкоксена возникает ряд дополнительных фаз. Особый интерес представляет высокотемпературная модификация оксида титана  $Ti_3O_5$ , стабилизированная примесями и устойчивая при нормальных условиях, - аносовитовая фаза, которая имеет структуру типа псевдобрукита и относится к изоморфной группе, описываемой химической формулой  $A_2BO_5$ . Характерной чертой представителей данной группы является сильная искаженность кристаллической решетки, высокая анизотропия физических свойств и относительная малоустойчивость при низких температурах. Оксидные примеси, присутствующие в лейкоксене, способны активировать твердофазный синтез и приводят к стабилизации ненасыщенных соединений титана. Поэтому исследование структурных особенностей аносовита, полученного при карботермическом восстановлении лейкоксенового концентрата, и роли природных примесей как стабилизирующих факторов является актуальным и имеет как научное, так и практическое значение.

**Цели и задачи работы.** Цель работы заключается в исследовании формирования гомологического ряда  $(Ti,Al,Fe,Mg)Ti_2O_5$  в процессе карботермического восстановления природного лейкоксена и изучении особенностей кристаллической структуры аносовитовой фазы.

В ходе исследований решались следующие задачи:

1. Установление условий образования твердого раствора  $(Ti,Me)_3O_5$  оксида титана и входящих в состав лейкоксенового концентрата примесей (аносовитовая фаза) при карботермическом восстановлении концентрата в вакууме; синтез монофазного образца пентаоксида титана и исследование его кристаллической структуры.

2. Изучение влияния примесей оксидов алюминия и магния на структуру и термическую устойчивость аносовитовой фазы на примере модельных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и  $\text{MgO-TiO-TiO}_2$ .

3. Определение кристаллохимических закономерностей формирования титансодержащих фаз со структурой типа псевдобрукита в изоморфной группе  $\text{A}_2\text{BO}_5$  на основе анализа полученных экспериментальных данных.

**Научная новизна.** Установлен и исследован процесс образования аносовита при карботермическом восстановлении лейкоксена. Обоснована возможность формирования аносовита и соответственного гомологического ряда в пределах лейкоксенсодержащего песчаника в условиях метаморфизма. Получены рентгенометрические характеристики представителей изоморфной группы  $\text{A}_2\text{BO}_5$ , что позволяет идентифицировать данные соединения в многофазных системах.

**Практическая значимость.** В результате метаморфического процесса в условиях восстановления лейкоксен-нефтесодержащих песчаников возможно образование сложных оксидов титана, а именно пентаоксида титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , на основе которого могут быть получены новые конструкционные керамические материалы специального назначения, обладающие полупроводниковыми свойствами.

#### **Основные защищаемые положения.**

1. В процессе карботермического восстановления 50%-ного лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения при содержании в составе шихты углерода образуется аносовит, который при нормальных условиях стабилен за счет содержания примеси оксида алюминия в количестве ~9% и имеет структуру псевдобрукита.

2. В модельных системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и  $\text{MgO-TiO-TiO}_2$  аносовит образуется, когда на долю алюминия приходится более 30% атомов трехвалентного титана или на долю магния - более 25% атомов четырехвалентного титана.

3. В процессе карботермического восстановления лейкоксена при исходном содержании углерода 11-12 мас.% кремниевая компонента полностью восстанавливается, переходит в газовую фазу в виде монооксида кремния  $\text{SiO}$  и образуются моноклинные и ромбические оксиды титана изоморфной группы  $\text{A}_2\text{BO}_5$ .

**Апробация работы и публикации.** Результаты диссертационной работы докладывались на XII и XIII Коми республиканских молодежных научных конференциях (г.Сыктывкар, 1994г., 1997г.); Всероссийской конференции “Химия твердого тела и новые материалы” (г.Екатеринбург, 1996г.); Всероссийской конференции “Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов” (г. Сыктывкар, 1997г., 1998г.); XV Российском совещании по экспериментальной минералогии (г. Сыктывкар,

2005г.); VI Всероссийской научной конференции “Керамика и композиционные материалы” (г. Сыктывкар, 2007г.); III Международной конференции “Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов” (г. Сыктывкар, 2007г.). По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, препринт “Научные доклады”, 8 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 114 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений, содержит 19 рисунков и 22 таблицы. Список литературы включает 73 наименования.

**Благодарности.** Автор выражает искреннюю признательность научному руководителю доктору геолого-минералогических наук профессору Б.А. Голдину за методическую помощь, постоянное внимание и всестороннюю поддержку, а также П.В. Истомину и В.Э. Грассу за плодотворные консультации по вопросам, касающихся темы исследований. Большую помощь в решении многих вопросов по теме исследований оказали советы и научные консультации чл.-корр.РАН А.М. Асхабова и доктора геолого-минералогических наук А.Ф. Кунца. Автор благодарен сотрудникам Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Института химии Коми НЦ УрО РАН, а именно В.Н. Филиппову, И.В. Швецовоу, Б.Н. Дудкину, И.В. Ключковой за помощь в проведении аналитических работ и за всестороннюю консультацию.

## Содержание работы

### Глава 1. Ярегское нефтетитановое месторождение.

В главе 1 представлен обзор литературных данных о геологическом строении Ярегского нефтетитанового месторождения, о процессе минералообразования в условиях метаморфизма и лейкоксенизации минералов титана. Рассмотрены минералогические особенности лейкоксена Ярегского месторождения, его морфологические свойства.

В лейкоксен-кварцевых песчаниках содержание лейкоксена варьирует от 5 до 30%. В геологическом строении Ярегского месторождения участвуют также известняки, мергели, туффиты, долериты, которые имеют как межпластовое распределение, так и приурочиваются к узлам пересечения тектонических нарушений. В пределах распространения даек долеритов в местах пересечения ими титаноносных песчаных горизонтов наблюдается зональность распределения титаносодержащих фаз. Особенность Ярегского месторождения заключается в несовпадении ряда устойчивости минералов оксида титана с рядом распространенности их в продуктивном пласте.

Рутиловый лейкоксен значительно преобладает над анатазовым, количество аутигенного анатаза невелико (в среднем не более 10% тяжелой фракции), количество брукита не достигает 1% тяжелой фракции песчаников. Существенную роль в составе лейкоксена играют оксиды алюминия и железа, содержание которых соответственно колеблется от 2.2 до 5.2% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и от 0.68 до 1.49% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Нефтенасыщенные песчаники характеризуются высоким содержанием рутилового лейкоксена (80%), а его пониженное содержание (около 60%) и заметное количество измененного ильменита (6%) наблюдаются в водонасыщенном горизонте месторождения.

## Глава 2. Методика проведения эксперимента.

В этой главе описана методика проведения экспериментов при температурах 1400 - 1800<sup>0</sup>С и остаточном давлении в вакуумной камере 10<sup>-3</sup>-10<sup>-2</sup> Па. Основным материалом является 50%-ный лейкоксеновый концентрат Ярегского месторождения, который может быть рассмотрен как псевдобинарная система  $\text{SiO}_2$  -  $\text{TiO}_2$ , т.к. на долю всего двух оксидов - титана и кремния - приходится ~90 мас.%. Основные примеси в составе лейкоксенового концентрата - оксиды железа (2.5мас.%) и алюминия (до 5.5мас.%).

Таблица 1

Химический состав лейкоксенового концентрата, мас.%.

проба	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO CaO	Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ΣIR
1	48.0	40.7	2.50	2.40	0.78	н/о	0.063	0.15	0.2
2	53.0	38.0	2.80	5.45	н/о	0.75	0.091	0.14	н/о

Содержание оксидов кальция, магния, калия, натрия, ванадия, фосфора, циркония, редких земель составляет десятые, а ниобий, тантал, марганец, хром - сотые и тысячные доли процента (таблица 1). Фазовый состав концентрата, определенный методом РФА, включает в себя в качестве основных фаз рутил, анатаз и кварц.

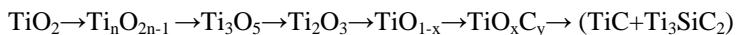
Интервал концентраций углерода в шихте, при котором начинается образование аносовита, был изучен на серии образцов, содержащих в шихте до 12 мас.% углерода.

Влияние природных примесей на формирование устойчивой фазы аносовита было исследовано на примере модельных систем  $\text{TiO-MgO-TiO}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , в которых образуются изоморфные с аносовитом ряды твердых растворов состава  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Mg}_x)\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$  и  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{Al}_x)_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ .

В качестве метода определения фазового состава и исследования структуры исследуемых образцов использован метод рентгеновской порошковой дифрактометрии. Часть полученных образцов исследовалась методом микронзондового спектрального анализа. Размеры элементарных ячеек образцов были определены: 1) при использовании брэгговского угла, соответствующего центру тяжести профиля, и 2) методом наименьших квадратов.

### Глава 3. Карботермическое восстановление лейкоксена.

На основе лейкоксенового концентрата (ЛК) путем изменения степени окисления титана могут быть получены новые керамические конструкционные материалы. При карботермическом восстановлении лейкоксенового концентрата происходит параллельное восстановление оксидов титана и кремния с постепенным удалением последнего из системы в виде летучей монооксида [2]. При этом восстановление  $TiO_2$  в зависимости от содержания углерода в шихте может происходить до образования либо фаз Магнели с общей формулой  $Ti_nO_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 10$ ), либо низкотемпературной модификации  $Ti_3O_5$ , либо до  $Ti_2O_3$ , либо до кубического  $TiO$ . По мере увеличения исходного содержания углерода в шихте в системе происходит последовательное образование ряда кислородных и карбидных соединений титана по схеме:



Последовательные фазовые превращения сопровождаются изменением структурных параметров (пространственной группы и сингонии) продуктов, полученных при карботермическом восстановлении лейкоксенового концентрата в вакууме.

С целью подробного изучения процесса фазообразования в псевдобинарной системе  $TiO_2 - SiO_2$  был проведен ряд экспериментов по карботермическому восстановлению ЛК в вакууме. В зависимости от условий обжига (в интервале температур 1400-1800<sup>0</sup>С и времени от 1 до 12ч) и количества в шихте углерода (от 4 до 10.5 мас.%) были синтезированы образцы керамики, которые в числе основных продуктов содержали пентаоксид титана ( $Ti_3O_5$ ). Рентгенометрические исследования проводились на двух образцах, исходный состав которых отличался концентрацией углерода (образец 1-10.5 мас.% С, образец 2- 4 мас.% С) и выбор которых обусловлен наиболее высоким содержанием соответствующей исследуемой фазы. В первом образце исследуемая фаза представлена в мелкокристаллическом виде, в образце 2 – в форме вытянутых кристаллических образований размером 1-3 мм.

По данным химического анализа, эти образцы заметно отличаются содержанием оксида кремния и примесных оксидов, что обусловлено способом их получения. Первый образец является продуктом многократного обжига в течение 12 ч смеси ЛК+10.5мас.% углерода при температурах до 1500<sup>0</sup>С. Второй образец представляет собой кристаллические образования, выкристаллизовавшиеся при охлаждении силикатного расплава с высоким содержанием Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> . Образование такого расплава связано с высокой температурой обжига (более 1800<sup>0</sup>С) смеси ЛК + 4мас.% углерода. Содержание оксида кремния в образце 2 (~16%) можно объяснить присутствием небольших количеств стеклофазы между выделенными кристаллами аносовитового типа. Количественное несоответствие доли примесных оксидов в химическом составе образцов обусловлено, с одной стороны, различной скоростью испарения этих компонентов из расплава в условиях вакуума, а с другой стороны, перераспределением их между стеклофазой и кристаллической частью. Таким образом, химический состав первого образца практически соответствует составу исследуемой кристаллической фазы, тогда как для образца 2 этого сказать нельзя ввиду присутствия в нем стеклообразных включений.

Идентификация порошковых рентгенограмм проведена в соответствии с картотекой Международного Центра Дифракционных Данных (ISDD - JCPDS) (таблица 2). Все рефлексы на рентгенограмме образца 1 идентифицируются как соответствующие псевдобрукиту (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, №41-1432). Однако, по данным химического анализа содержание железа в составе образца 1 мало - порядка 1 - 2 %. Поэтому, исходя из результатов эксперимента и литературных данных, можно предположить, что в процессе синтеза образца 1 образуется высокотемпературная модификация Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> , которая является неустойчивой при комнатной температуре, но может быть стабилизирована примесями алюминия, железа или магния, содержание которых в составе ЛК варьирует в пределах от 1 до 5 мас.%. Таким образом, в данном случае в результате карботермического восстановления ЛК в вакууме образуется фаза аносовитового типа со структурой псевдобрукита. Образец 2 представляет собой двухфазную систему (таблица 2).



Таблица 2

Фазовый состав образцов 1 и 2.

№ обр	T <sub>обж</sub> , °C	τ <sub>обж</sub> , ч	C <sub>c</sub> , мас.%	Идентиф. фазы	Сингония	№(JCPDS)
1	1500	12	11	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	орторомб	41-1432
2	1800	1	4	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	монокл. орторомб	23-606 41-1432

В соответствии с данными рентгенофазового анализа было проведено индцирование полученных порошковых рентгенограмм и вычислены размеры элементарных ячеек исследуемых образцов (таблица 3).

Таблица 3

Параметры кристаллических решеток образцов 1 и 2.

Парам.крист.реш.	обр.1	обр.2
сингония	орторомб	монокл.
a, нм	0.9753±0.0003	0.9793±0.0004
b, нм	0.9907±0.0006	0.9900±0.0004
c, нм	0.3729±0.0003	0.3749±0.0003
γ, град.	90	90.46±0.05

Для детального исследования структуры аносвитовой фазы, характера внедрения примесных атомов и т.п. появилась необходимость в получении образца, по возможности свободного от присутствия дополнительных фаз.

В ходе экспериментальных исследований было определено, что концентрационный интервал исходного содержания углерода в шихте, при котором количество пентаоксида титана в продуктах карботермического восстановления ЛК должно быть максимальным, ограничивается областью 9–12 мас.%. Продолжительный многократный обжиг (общее время изотермической выдержки при 1450<sup>0</sup>C составляло 41 час) образцов системы ЛК – углерод при содержании углерода 10.5 мас.% и 11 мас.% позволил получить однофазные образцы стабилизированной высокотемпературной модификации Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (аносвитовой фазы).

Для более детального исследования были использованы два образца (таблица 4), выбор которых обусловлен наиболее высоким содержанием исследуемой фазы.

Таблица 4

Исходный состав и условия термообработки образцов

образец	Исходный состав	Условия термообр.
ЛК96/4	96мас.%ЛК, 4мас.%С	1800°С, 1 час
ЛК89/11	89мас.%ЛК, 11мас.%С	1450°С, 41 час (многокр.обжиг)

В образце ЛК96/4 фаза присутствует в виде удлинённых уплощённых кристаллических образований черного цвета размером 1 – 3 мм (рис.1), сформированных в условиях охлаждения силикатного расплава с высоким содержанием титана.

Химический анализ образца показал присутствие в качестве основных компонентов оксида титана  $TiO_2$  (81,8мас.%) и оксида кремния  $SiO_2$  (15,93мас.%), оксиды железа, алюминия, магния и др. содержатся в небольших количествах (порядка 1мас.% и менее).

По данным микрозондового анализа содержание диоксида титана  $TiO_2$  в данном образце составляет порядка 60%, оксида кремния  $SiO_2$  около 19% и оксида алюминия  $Al_2O_3$  порядка 15%, содержание  $MgO$  и  $Fe_2O_3$  – в сотых долях процента.

По данным рентгенофазового анализа образца ЛК96/4 большинство основных рентгеновских линий идентифицируются как соответствующие высокотемпературной модификации  $Ti_3O_5$ . С.Асбринком и А.Магнели было обнаружено, что порошковая дифрактограмма высокотемпературного  $Ti_3O_5$  не отличается от дифрактограммы ромбического аносовита (со структурой типа псевдобрукита), описанного А.А.Русаковым и Г.С.Ждановым (1954), за исключением некоторых расщепленных на дублеты линий. Это позволило сделать предположение, что высокотемпературный пентаоксид титана имеет слабо деформированную моноклинную структуру (пространственная группа  $C2/m$ ), схожую со структурой аносовита по размерам элементарных ячеек и

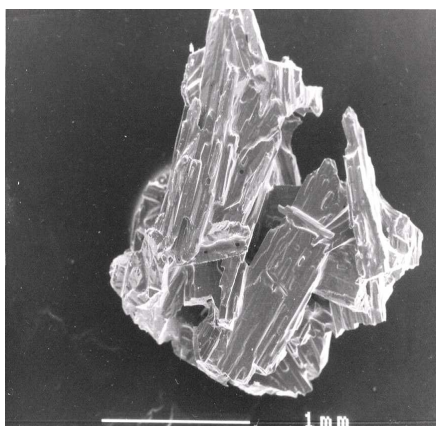


Рис.1.Электронно-микроскопическое изображение образца ЛК96/4.

интенсивностям, со следующими параметрами, определенными немного выше точки фазового перехода:  $a=0.982$  нм,  $b=0.378$  нм,  $c=0.997$  нм,  $\beta=91^\circ$ .

По всем однозначно индицируемым линиям в области углов отражений  $2\theta$  от 10 до 80 градусов определены параметры кристаллической решетки образца ЛК96/4:  $a=0.979\pm 0.001$  нм,  $b=0.990\pm 0.001$  нм,  $c=0.375\pm 0.001$  нм,  $\gamma=90.46\pm 0.05$  град.

Меньшее значение угла моноклинности свидетельствует о слабой моноклинной деформации аносовитовой структуры, что подтверждается и дифрактограммой этого образца.

По данным сканирующей электронной микроскопии в образце ЛК89/11 аносовитовая фаза представлена в основном изометрическими зёрнами размером 3 – 15 мкм (рис.2). По данным РФА данный образец является однофазным, все линии на рентгенограмме идентифицируются как принадлежащие фазе со структурой псевдобрукита (рис.3). Если учесть, что такой же структурой обладают титалит  $Al_2TiO_5$  и аносовит  $Ti_3O_5$ , то, вероятно, данный образец представляет собой стабилизированную высокотемпературную модификацию  $Ti_3O_5$ . Проведенный микронзондовый спектральный анализ выявил наличие в данном образце оксидов титана (91%) и алюминия (9%).

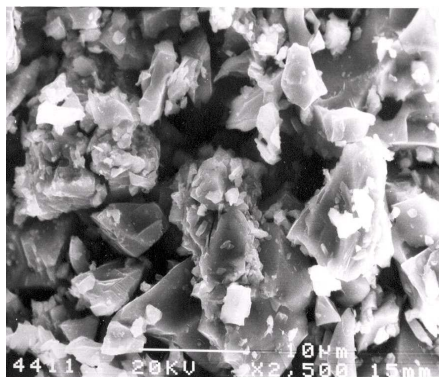
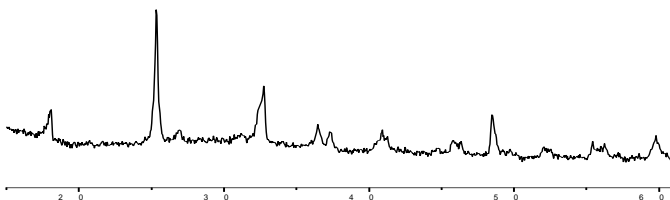


Рис.2.Электронно-микроскопическое изображение образца ЛК89/11.

Поэтому можно утверждать, что данный образец представляет собой твердый раствор  $(Ti_{0.91}Al_{0.09})_2O_3 \cdot TiO_2$ , обладающий ромбической структурой типа псевдобрукита [1]. Оксиды кремния, магния и другие примеси, входящие в минеральный состав ЛК, по-видимому, образуют в процессе карботермического восстановления рентгеноаморфную фазу.  $Fe_2O_3$  восстанавливается до металлического железа и кристаллизуется в виде сферических частиц.

По всем однозначно индицируемым линиям были определены параметры кристаллической решетки образца ЛК89/11:  $a = 0.979\pm 0.001$  нм,  $b=0.994\pm 0.002$  нм,  $c=0.375\pm 0.001$  нм.



20

Рис.3. Рентгенограмма образца ЛК89/11

Исследование продуктов карботермического восстановления лейкоксенового концентрата в вакууме показало, что в зависимости от времени, температуры обжига и содержания в шихте углерода возможно получение монофазного твердого раствора оксида титана  $Ti_3O_5$ , стабилизированного примесью оксида алюминия, входящей в состав лейкоксенового концентрата.

#### **Глава 4. Преобразования оксида титана в термодинамических условиях.**

Региональный метаморфизм представляет собой по существу термическое явление. Различные скорости увеличения температуры относительно давления приводят к образованию фациальных серий. Минеральные парагенезисы любой метаморфической фации являются функцией химического состава исходных пород и физических параметров (Р и Т), изменяющихся при развитии регионального метаморфизма. В определении состава метаморфического минерала первичный состав играет большую роль, чем степень метаморфизма. При метаморфических преобразованиях, в условиях относительно высоких температур и давлений, близких к атмосферному, возможно возникновение эффузивных пород. На Ярегском месторождении лейкоксеносодержащий песчаник, прилегающий к дайке долерита, находится в экзоконтактной зоне, температура которой может достигать порядка 1300 – 1500<sup>0</sup>С. В процессе указанных преобразований, при перемещении магмы на более высокий уровень в земной коре и, следовательно, при уменьшении давления происходит потеря летучих компонентов, формирование значительного количества мелких кристаллов или даже кристаллов и стекла вместе. Таким образом, одна и та же магма в зависимости от условий ее затвердения может дать различные количественно-последовательные варианты гомологических рядов, в пределах которых ведущую роль приобретает аносовит  $Ti_3O_5$ :

Рутил  $\text{TiO}_2$  (4/mmm, тетрагональная сингония)  $\rightarrow$  [(Mg,Mn,Fe)TiO<sub>3</sub> (3m, тригональная)]  $\rightarrow$  [(Ti,Al,Fe,Mg)Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]  $\rightarrow$  аносовит  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (mmm, ромбическая)  $\rightarrow$  Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (32, тригональная)  $\rightarrow$  TiO (m3m, кубическая)

В той или иной степени на кристаллическую решетку могут оказывать влияние вариации химического состава и изменение условий образования, в особенности температуры и давления. Эти изменения тесно связаны с образованием твердых растворов. Содержание структурных примесей и характер упорядоченности зависит от условий кристаллизации (состава среды, скорости роста, давления и др.) и может характеризовать условия образования, что широко используется при минералогических и геохимических исследованиях.

Для промежуточного оксида титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (аносовита) имеет место существование изоморфной группы с замещением ионов титана ионами других металлов в одной из двух возможной позиций (4c или 8f). Формулу аносовита предлагается записывать как  $\text{Ti}_2\text{TiO}_5$ , т.е. в общем виде  $\text{A}_2\text{BO}_5$ . Одинаковой с аносовитом структурой обладают псевдобрукит ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), тиалит ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ), каруит ( $\text{Ti}_2\text{MgO}_5$ ). Таким образом, все рассмотренные соединения относятся к изоморфной группе двойных оксидов  $\text{A}_2\text{BO}_5$  со структурой псевдобрукита, в которой атомы А- и В-типа могут изовалентно, либо гетеровалентно замещаться различными катионами, образуя непрерывные твердые растворы (таблица 5). Характерной чертой представителей этой изоморфной группы является высокая анизотропия физических свойств. Кроме того, соединения группы  $\text{A}_2\text{BO}_5$  считаются относительно малоустойчивыми при низких температурах.

Полиморфизм вызывается в основном действием двух факторов - давления и температуры. При повышении давления обычно образуются структуры с большими координационными числами, а повышение температуры приводит к устойчивости структуры с малыми координационными числами. Устойчивость той или иной модификации зависит также от характера включений. Оксид титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  имеет две полиморфные модификации (низкотемпературную и высокотемпературную), температура полиморфного превращения которых составляет примерно 120<sup>0</sup>С. Фазовый переход носит обратимый характер, протекает с достаточно высокой скоростью и не вызывает разрушения кристаллов. Порошковая дифрактограмма высокотемпературного  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  не отличается от дифрактограммы ромбического аносовита (со структурой типа псевдобрукита), за исключением некоторых расщепленных на дублеты линий. Это позволило сделать предположение, что высокотемпературный  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  имеет слабо деформированную моноклинную структуру (пространственная группа C2/m), схожую со структурой аносовита по размерам элементарных ячеек и интенсивностям. Высокотемпературная

модификация может быть обнаружена при комнатной температуре, только если она стабилизирована примесями ионов, изоморфно замещающих  $Ti^{2+}$  или  $Ti^{3+}$ , а именно:  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

Таблица 5

Изоморфная группа  $A_2BO_5$

Параметры кристаллич. решетки	$BO_2 \cdot A_2O_3$		$BO \cdot 2AO_2$	$BO_2 \cdot A_2O_3$ или $BO \cdot 2AO_2$
	Псевдобрукит $Fe_2TiO_5$	Тиалит $Al_2TiO_5$	Каруит $Ti_2MgO_5$	Аносовит $Ti_2TiO_5$
a, нм	0.979	0.9436	0.98	0.9474
b, нм	0.993	0.9648	1.00	0.9734
c, нм	0.372	0.3557	0.37	0.3754

В модельных системах  $Al_2O_3-Ti_2O_3-TiO_2$  и  $MgO-TiO-TiO_2$  образуются ряды твердых растворов состава  $(Ti_{1-x}, Al_x)_2O_3 \cdot TiO_2$  и  $(Ti_{1-x}, Mg_x)O \cdot 2TiO_2$  изоморфной группы с общей формулой  $A_2BO_5$ , в которую помимо аносовита входят также псевдобрукит ( $Fe_2TiO_5$ ), тиалит ( $Al_2TiO_5$ ), каруит ( $MgTi_2O_5$ ). На примере этих модельных систем, содержащих среди исходных компонентов оксиды алюминия и магния, был изучен процесс стабилизации высокотемпературной формы  $Ti_3O_5$ . Образование твердых растворов с увеличением концентрации вводимых оксидов сопровождается закономерным изменением параметров кристаллических решеток исследуемых образцов и переходом от моноклинной сингонии к ромбической.

Введение оксидных добавок алюминия способствует стабилизации высокотемпературной формы  $Ti_3O_5$  при комнатной температуре. При полном замещении алюминием трехвалентного титана образуется тиалит ( $Al_2TiO_5$ ), который кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами кристаллической решетки  $a=0.9439$  нм,  $b=0.9647$  нм,  $c=0.3593$  нм и изоморфен с аносовитом. Зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов  $(Ti_{1-x}, Al_x)_2O_3 \cdot TiO_2$  от концентрации (x) вводимого оксида алюминия представлена на рис.4. Не совсем линейный (S-образный) характер полученных зависимостей можно объяснить тем, что структурные изменения связаны не только с уменьшением размеров элементарной ячейки, но и с одновременным искажением координационных полиэдров, хотя структура в целом относится к псевдобрукитовому типу.

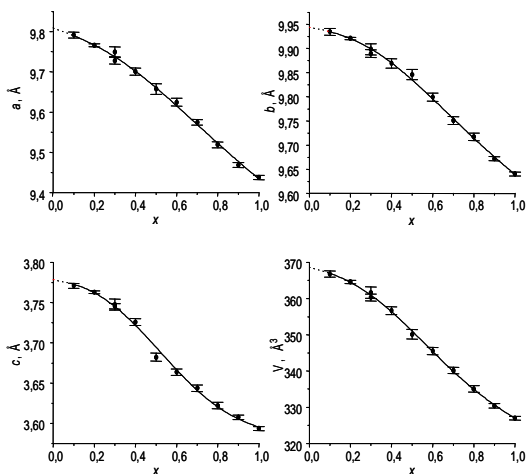


Рис.4. Зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов  $(\text{Ti}_{1-x},\text{Al}_x)_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  от концентрации ( $x$ ) оксида алюминия.

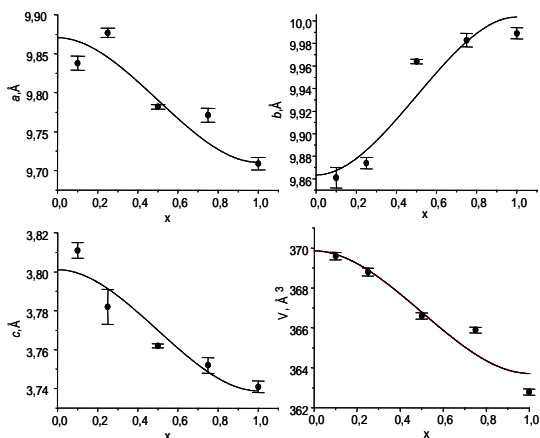


Рис.5. Зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов  $(\text{Ti}_{1-x},\text{Mg}_x)\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$  от концентрации ( $x$ ) оксида магния.

Рентгенометрические исследования модельных образцов твердых растворов  $(\text{Ti}_{1-x},\text{Mg}_x)\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$  также позволили выявить изменение фазового

состава и параметров кристаллической решетки в зависимости от концентрации (x) вводимого оксида магния. Изменения в структуре, т.е. переход от моноклинной к ромбической, наблюдаются при содержании в системе более 25% вводимого оксида магния. При полном замещении магнием четырехвалентного титана образуется карунит  $MgTi_2O_5$ , который кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами кристаллической решетки  $a=0.9727$  нм,  $b=1.0004$  нм,  $c=0.3743$  нм и изоморфен с аносовитом. Зависимость параметров кристаллической решетки твердых растворов состава  $(Ti_{1-x},Mg_x)O \cdot 2TiO_2$  от концентрации (x) вводимого оксида магния представлена на рис.5.

Полученные зависимости также имеют нелинейный вид. Причиной этому служит не только уменьшение размеров элементарной ячейки, но и более сложный характер искажения координационных полиэдров.

### Заключение

В нефтенасыщенных песчаниках Ярегского нефтетитанового месторождения имеется высокое содержание лейкоксена. Лейкоксен как полиминеральный композиционный агрегат состоит в основном из микрокристаллов рутила, реже анатаза, а также некоторого количества кремнезема и аморфных промежуточных продуктов, которые образуются на различных стадиях процесса лейкоксенизации. Для нефтяной части, по-видимому, это обусловлено окончательным выносом железа и значительным привнесом кремнезема. Поэтому изучение процесса экспериментального термического преобразования лейкоксена дает возможность показать образование аносовита при определенных высокотемпературных условиях.

Рентгеновские исследования продуктов карботермического восстановления лейкоксенового концентрата в вакууме показали, что в зависимости от времени и температуры обжига и содержания в шихте углерода возможно получение твердых растворов пентаоксида титана  $Ti_3O_5$  высокотемпературной модификации с различными структурами - с орторомбической структурой псевдобрукита и со слабо деформированной моноклинной структурой. В области 11-12 мас.% углерода основным механизмом фазообразования является восстановление диоксида кремния до газообразного SiO, приводящее к уменьшению доли кремнийсодержащих компонентов. В процессе карботермического восстановления лейкоксена в природной системе не возникает условий для образования фаз Магнели и  $TiO_2$ . В отличие от чистого  $Ti_3O_5$  аносовит практически не взаимодействует с диоксидом кремния и является наиболее устойчивой титансодержащей фазой. Исследование продуктов карботермического восстановления лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения показало, что при высоких температурах возможно образование аносовита, который при нормальных условиях стабилен за счет содержания примеси оксида



алюминия в количестве ~9% и имеет структуру псевдобрукита. На модельных системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и  $\text{MgO - TiO - TiO}_2$  было установлено, что стабилизация высокотемпературной модификации  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  при комнатной температуре наблюдается в присутствии примеси оксида алюминия в количестве 10% или примеси оксида магния в количестве 8%. Структура становится ромбической, полностью аналогичной структуре аносовита, когда на долю атомов алюминия приходится более 30% атомов трехвалентного титана в позиции 8f или на долю атомов магния - более 25% атомов четырехвалентного титана в позиции 4с. Поэтому метод карботермического восстановления 50%-ного лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения помогает моделировать процессы метаморфических преобразований в земной коре.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлено, что в процессе карботермического восстановления лейкоксена в вакууме возможно получение аносовита при следующих условиях: содержание углерода в шихте - 11 мас.%, температура обжига -  $1450^\circ\text{C}$ , общее время - 41ч.

2. Показано, что аносовит представляет собой твердый раствор  $(\text{Ti,Me})_3\text{O}_5$  оксида титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  и входящих в состав ЛК примесей, имеет структуру псевдобрукита, кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами кристаллической решетки  $a=0.9785$  нм,  $b=0.9935$  нм,  $c=0.3746$  нм и относится к изоморфной группе  $\text{A}_2\text{BO}_5$ . Содержание в составе лейкоксенового концентрата примеси оксида алюминия стабилизирует кристаллическую структуру аносовита за счет образования твердых растворов  $(\text{Ti}_{1-x},\text{Al}_x)_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ .

3. На модельных системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  и  $\text{MgO - TiO - TiO}_2$  показана возможность стабилизации высокотемпературной ромбической модификации  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  при комнатной температуре. Переход от ромбической структуры к моноклинной происходит при различных температурах в зависимости от количества примеси оксида алюминия или оксида магния в структуре аносовита.

4. Карботермическое восстановление лейкоксенового концентрата в вакууме позволяет снижать содержание кремниевой компоненты, получать оксиды титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  в количестве, технологически приемлемом для использования в получении высококачественной керамики.

## Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Назарова Л.Ю., Истомин П.В., Асхабов А.М. Образование аносовита при карботермическом восстановлении лейкоксена // ДАН.2007. Т.416, №1. С. 1–3.
2. Назарова Л.Ю., Истомин П.В. Рентгеноструктурное исследование аносовита, полученного при карботермическом восстановлении лейкоксена в вакууме // Конструкции из композиционных материалов. Вып.1. М.,2007. С. 94–98.
3. Истомин П.В., Назарова Л.Ю. Фазовые превращения в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  при восстановлении активированным углем // Тезисы XII Коми республ. молодежной научной конференции. Сыктывкар,1994. С. 38.
4. Назарова Л.Ю., Грасс В.Э., Истомин П.В., Голдин Б.А. Рентгенографические исследования твердых растворов состава  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$  и  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$ , полученных карботермическим восстановлением лейкоксенового концентрата // Химия твердого тела и новые материалы. Тезисы Всерос.конференции. Т.П. Екатеринбург,1996.
5. Назарова Л.Ю., Истомин П.В., Грасс В.Э. Рентгеновские исследования продуктов карботермического восстановления лейкоксена // Научные доклады. Препринт. Вып.378. Сыктывкар,1996. 20с.
6. Назарова Л.Ю., Грасс В.Э. Синтез и рентгенографические исследования твердых растворов состава  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2$  и  $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$  // Тезисы XIII Коми республ. молодежной научной конференции. Сыктывкар,1997. С. 188.
7. Истомин П.В., Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И. Синтез  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  при совместном карботермическом восстановлении оксидов титана и кремния // Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов. Тезисы Всерос. конференции. Сыктывкар,1997. С. 24.
8. Назарова Л.Ю., Истомин П.В. Получение фазы аносовитового типа карботермическим восстановлением лейкоксена // Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов. Материалы Всерос.конференции. Сыктывкар,1998. С. 133–140.
9. Клочкова И.В., Дудкин Б.Н., Швейкин Г.П., Голдин Б.А., Назарова Л.Ю. Влияние оксидов  $\text{Me}_2\text{O}_3$  первого переходного ряда на прочность изделий из муллита // Вестник национального технического университета “УПИ”. №18. Екатеринбург,2001. С.130–134.
10. Назарова Л.Ю., Истомин П.В. Синтез аносовита при карботермической переработке лейкоксена в вакууме // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар,2005. С. 282–283.
11. Назарова Л.Ю., Истомин П.В. Получение керамических композиционных материалов при карботермическом восстановлении

лейкоксена // Материалы III Междунар.конференции “Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». Сыктывкар,2007. С. 161–163.