

УДК 553.312: 549.(731.13 + 517.2)

Антоненко Т.С., к. геол. н., н.с. відділу фізики мінеральних структур та біомінералогії

Калініченко О.А., к.ф.-мат. н., ст.. наук., с.н.с. відділу фізики мінеральних структур та біомінералогії

(Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, м. Київ, Україна)

ВПЛИВ НАГРІВУ НА ГЕМАТИТ-ГЕТИТОВУ РУДУ ЗА ДАНИМИ МАГНІТОМЕТРІЇ І ТЕРМОМАГНІТОМЕТРІЇ

Залізородна товща Криворізького басейну характеризується складною геологічною будовою, що формувалась під впливом багатьох геологічних процесів [1]. Це обумовило суттєві відмінності фазового складу і характеристик руди різних ділянок родовищ. Гематит-гетитові руди містять, в основному, термодинамічно стабільні антиферомагнітні гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) і гетит (FeOOH) при ряді домішкових фаз [1, 2]. Зокрема, можливі домішки карбонатів і сульфідів заліза, по яким при нагріві утворюються феромагнітні (FM) фази магнетиту (Fe_3O_4), магеміту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) та піротину [1, 3]. Механізми перетворень слабомагнітних гематиту (Hem) і гетиту (Gth) при нагріві при різних умовах, в тому числі, на феромагнітний (FM) магнетит (Mag), на теперішній час досліджені недостатньо [1, 2]. Встановлення таких механізмів становлять значний інтерес для розробки та вдосконалення методів перетворення окислених залізних руд та відходів ГЗК для виробництва залізородних концентратів [1, 2].

Метою даної роботи було встановити FM-фази, які присутні у вихідній гематит-гетитовій руді та утворюються при її нагріві, використовуючи термомагнітні методи.

Об'єктом дослідження був зразок (зр.) Вр.7 гематит-гетитової руди Інгулецького родовища (із колекції Беспояско Е.О.), далі – R. Використовували методи магнітометрії і термомагнітного аналізу (ТМА), додатково – дані рентгенофазового аналізу (РФА) і диференційного термічного аналізу (ДТА). Намагніченість насичення M_s вимірювали магнітометром з датчиком Холла. ТМА в режимі нагрів/охолодження проводили із швидкістю 60 °C/хв. в магнітному полі насичення магнетиту з обмеженим доступом повітря: визначали залежності $M_s(T)$ і $dM_s(T)/dT$ (DTMC) від температури. Крім того, досліджено зразки руди R після послідовного прогріву на повітрі за $T = 20 - 900$ °C з кроком 100 °C протягом 1 години при кожній температурі.

За даними РФА і ДТА, руда R є гематит-гетитовим кварцитом і містить ~ 20 % гетиту, до 10 % – залізистих септихлоритів, менш ймовірно – каолініту. Рефлекси Mag на дифрактограмі не проявляються, внаслідок його малого вмісту, до 3 %, виходячи з $M_s = 0,64$ Ам²/кг вихідної руди.

ТМА-1 показав (Рис., а) суттєве підвищення M_s при охолодженні за 569 °C, точки Кюрі при нагріві (T_C^h) та охолодженні (T_C^c) приблизно однакові, трохи нижчі, ніж магнетиту (580 °C) [3]. Залишкова намагніченість (M_T) зросла в ≈ 7 разів (Табл.). Наступні ТМА показали, зниження M_s на $\approx 20, 35$ та 40% за $T \approx 300 - 400$ °C, на 50, 36 та 33 % за $T \approx 500 - 650$ °C і після охолодження (Табл.) на $\approx 20, 40$ та 60% за $n = 2, 3$ і 4, відповідно. Тривалий прогрів привів до суттєвих зміни M_s та T_C : за ТМА-4 при нагріві M_s знижується невідновлювано на $\approx 40\%$ за $T \approx 300$ °C, точка Кюрі $T_C^c \approx T_C^{\text{Mag}}$ (Рис., б), залишкова намагніченість становить $\approx 1,4M_s$ вихідної руди (Табл.). При ТМА в руді R, крім основної FM-фази, утворюються інші FM-фази, з $T_C \approx 300, 350$ та 500 °C (Табл.), ймовірно – частково окислений Mag та/або магеміт (Mgh) з домішками [3].

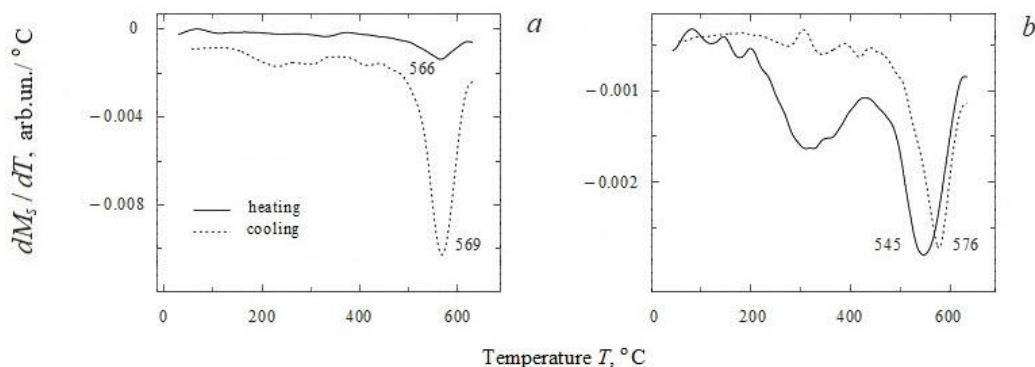


Рисунок – ДТМС при ТМА-1 (a) і ТМА-4 (b) гематит-гетитової руди R

При послідовному прогріві руди R на повітрі M_s не змінювалась до $T \leq 500$ °C, суттєво підвищувалась (в ~ 10 раз) за $T = 600$ °C, знижуючись в ≈ 2 рази за 800 °C і не змінюючись за 900 °C.

Таблиця

Намагніченість насичення (M_s) та залишкова (M_T) і екстремуми ДТМС руди R

n	Намагніченість ($A \cdot m^2/kg$)		Екстремуми ДТМС (°C)			
	M_s	M_T	T_C^h / T_C^c	h / c	h / c	h / c
1	0,64	4,52	566 / 569	330 / -	- / 250	- / 400
2	4,50	3,53	555 / 569	530 / 495	305 / 310	340 / 375
3	3,53	2,20	561 / 567	285 / -	540 / 520	340 / -
4	2,20	0,91	545 / 576	300 / 280	350 / 330	450 / 420, 500

Примітки: - не виявлено; n – цикли ТМА; h / c - при нагріві (h) та охолодженні (c) для фаз по мірі зниження вкладу в M_s , T_C^h / T_C^c – точки Кюрі основної FM-фази

Отримані результати показують, що при нагріві руди R в окислювальній атмосфері за $T \approx 600$ °C утворюється нанокристалічний магнетит, що окислюється при подальшому нагріві. Ймовірно, магнетит в руді R утворюється при відновленні гематиту. Це може бути обумовлене взаємодією з вуглецем та/або розкладанням C-вмісних сполук [2], які можуть міститися в руді R. Можливим є і відновлення гематиту при взаємодії з воднем, особливо – при ТМА. На це вказує суттєве прискорення трансформацій мінералів руди R за нагріву при ТМА (у магнітному полі). Це показує, що такі процеси визначаються переміщенням заряджених частинок у структурі, можливо, іонів H^+ , що з'являються при дегідроксилації ОН-вміщуючих структур – гетиту (~ 300 °C) [2] та септихлоритів (~ 600 °C).

Перелік посилань

1. Беспояско, Е.О. (2014) Мінералогічні особливості залізних руд Криворізького басейну у світлі збільшення їх кондиційних запасів. *Мінералогічний журнал*. 36(3), С. 86-91.
2. Jang, K., Nunna, V.R.M., Napugoda, S. et al. (2014) Chemical and mineral transformation of a low grade goethite ore by dehydroxylation, reduction roasting and magnetic separation. *Minerals Engineering*. 60 (6), P.14-22. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.01.021>
3. Boer, C.B. (1999). Rock-magnetic studies of hematite, maghemite and combustion-metamorphic rocks. Utrecht. The Netherlands: Proefschrift. Utrecht University. 256 p.