

<https://doi.org/10.59911/conf.2023.3>

УДК 549.731.1(3 + 8): 537.622

МІНЕРАЛЬНІ ФАЗИ ОКИСНЕННЯ МАГНЕТИТУ І СПОСОБИ ЇХ ВИЯВЛЕННЯ

Антоненко Т.С., Снісар В.П., Калініченко А.М.

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної академії наук України, Київ, Україна,
tetyana_savchenko@ukr.net*

Синтезовано зразок магнетиту, який складається, ймовірно, з слабккристалічного магнетиту і маггеміту. Дані термомагнітного аналізу (ТМА) показують можливий склад – твердий розчин магнетиту в маггеміті. Порівняння даних ТМА синтетичного зразка і природних руд Кривого Рогу показало, що маггемітизований магнетит руди Інгулецького гірничо-збагачувального комбінату (ГЗК) містить помітну кількість маггеміту, яка значно зростає при мокрому подрібненні руди і суттєво не змінюється при сухому. Для руди Південного ГЗК, магнетит якої практично не змінений, маггеміту не виявлено при сухому подрібненні, а при мокрому утворюється маггеміт. Одержані результати можуть бути використані при оцінці якості руд і підготовці їх до збагачення.

Ключові слова: магнетит, маггеміт, руда, термомагнітний аналіз, сухе та мокре подрібнення.

MINERAL PHASES OF MAGNETITE OXIDATION AND METHODS OF THEIR DETECTION

Antonenko T.S., Snisar V.P., Kalinichenko A.M.

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of Natl. Acad. of Sci. of Ukraine, Kyiv, Ukraine, tetyana_savchenko@ukr.net

A sample of magnetite was synthesized. This sample probably consists of weakly crystalline magnetite and maghemite. Data of thermomagnetic analysis show a possible composition – a solid solution of magnetite in maghemite. A comparison of TMA data of a synthetic sample and natural ores of Kryvyi Rih showed that the maghemitized magnetite of Ingulets ore contains a noticeable amount of maghemite, which increases significantly during wet grinding of the ore and does not change significantly during dry. For the Southern ore, the magnetite is practically unchanged; maghemite was not detected during dry grinding and was formed during wet grinding. The obtained results can be used in assessing the quality of ores and preparing them for beneficiation.

Keywords: magnetite, maghemite, ore, thermomagnetic analysis, dry and wet grinding.

Вступ. Природні магнетити зустрічаються в різних формах окиснення – стехіометричні або близькі до стехіометричних, катіон дефіцитні, тверді розчини маггеміту в магнетиті і маггеміт [1]. Топотактична (приєднання кисню) трансформація магнетиту до маггеміту при окислювальних умовах була експериментально показана при звичайних температурах. В гідротермальних умовах трансформація відбувається при видаленні заліза.

Енергія активації фазового переходу маггеміту до гематиту досить висока (3,7 eV) і в умовах Землі можливе його існування на протязі геологічного часу. В лабораторних умовах температура інверсії маггеміту до гематиту ($T_{\text{інв}}$) може змінюватись від 250 до 900 °С. Для крупних кристалів трансформація може бути не повною.

В природних умовах маггеміт і проміжні фази окиснення магнетиту рідко зустрічаються, тому багато експериментів проводяться на синтетичних зразках [2].

Метою роботи було одержати синтетичний магнетит різного ступеню окиснення для використання його в якості еталону при визначенні ступеню окиснення природних магнетитів.

Об'єктами дослідження були синтетичні магнетити, одержані в лабораторії (зразок СМ1 і СМ2), а також зразки руди Інгулецького ГЗК (ІНГ-4) та Південного ГЗК (ПВД-5) після сухого та мокрого подрібнення (протягом 10 хв).

Методи дослідження Основним методом був термомагнітний (ТМА) і диференційний (ДТМА) аналіз який проводився на установці для визначення температури Кюрі [3]. Використовували також дані РФА і феромагнітного (ФМР) резонансу. Дифрактограми одержані на ДРОН-3М по стандартній методиці.

Експериментальні результати і їх обговорення *Умови і методика синтезу.* Для розчинів використовували дистильовану воду, щоб приготувати 1М HCl (для приготування розчинів заліза), потрібно 21 мл концентрованої HCl розчинити в 250 мл води; для приготування розчину 1М FeCl₂·4H₂O в 1М HCl, 0,199 г солі розчинили в 1мл 1М HCl; для приготування 1М FeCl₃·6H₂O в 1М HCl, 0,541г солі розчинили в 2 мл 1М HCl; для приготування розчину 3М NH₄OH у воді, 100мл 15М NH₄OH розбавили у 500

мл води. Розчинивши компоненти в 1М НСІ, додавали 24 мл основи і ставили суспензію на визначений час (30 хв – СМ1 і 60 хв – СМ2) у термостат з вільним доступом кисню та інкубували суміш за температури 98 °С. Утворений осад промивали бітистильованою водою та висушували.

Шпінелева дифрактограма СМ1 містила розширені рефлекси, що може вказувати на малий розмір кристалів одержаного осаду, а параметр елементарної комірки $a = 0,834$ нм вказує на мінеральну фаз близьку до маггеміту [1, 2, 4].

Термомагнітний аналіз. Криві ТМА і особливо ДТМА СМ1 показують різке зменшення намагніченості за температури 400 °С і практично відсутнім піком магнетиту при 580 °С [5]. Крім цього інтенсивного піку на кривій ДТМА спостерігається широкий пік в інтервалі температур 100 – 300 °С (рис. 1).

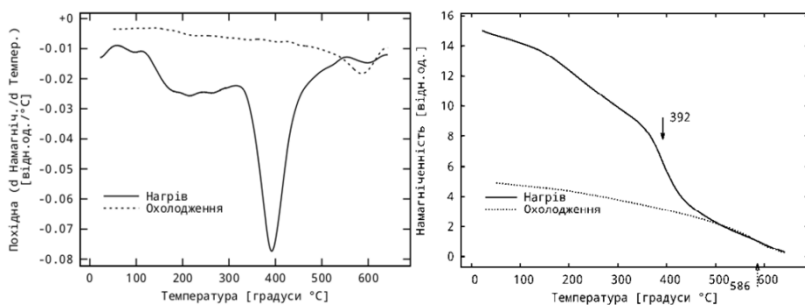


Рис. 1. ДТМА (зліва) і ТМА зразка СМ1. Цифри біля кривої справа вказують на зміну намагніченості

На цей пік припадає приблизно половина намагніченості, що є підставою віднести його до окиснення магнетиту, а одержаний осад СМ1 – до твердого розчину магнетиту в маггеміті. Такі тверді розчини з параметром a маггеміту спостерігались в магнетитових рудах [4, 5]. Пік при 400 °С можливо віднести до основної інверсії маггеміту, а решта залишилась в осаді, так як намагніченість зменшувалась в інтервалі 400–600 °С і приблизно третина намагніченості залишилась після охолодження.

Збільшення часу реакції в 2 рази зменшує сумарну намагніченість в 2 рази, а співвідношення вмісту фаз магнетит/маггеміт з 1/1 до 3/2 (рис. 2).

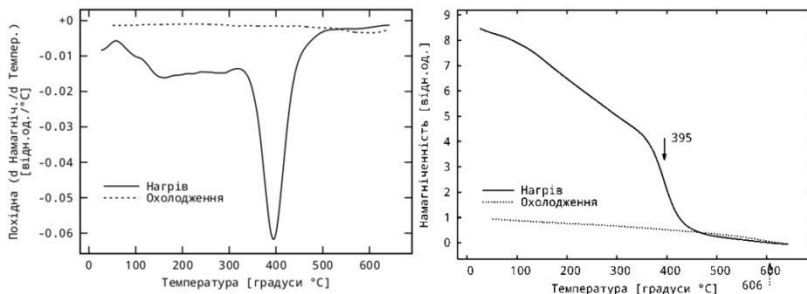


Рис. 2. ДТМА (зліва) і ТМА зразка СМ2. Цифри біля кривої справа вказують на зміну намагніченості

Окиснення магнетиту та інверсія маггеміту відбуваються в тих же температурних інтервалах, що і в СМ1, але інверсія маггеміту відбувається в один етап, так як подальший нагрів до 650 °С показав відсутність феромагнітних фаз.

Термомагнітний аналіз природної руди ІНГ-4 з параметром $a = 0,8385$ нм показує, що при сухому подрібненні пік при 400 °С на кривих ДМТА помітний і складає $\sim 10\%$ в сумарній намагніченості M_s . Суттєвих змін намагніченості при більш низьких температурах не спостерігається (рис. 3). Величина параметру кристалічної ґратки a вказує на помітну маггемітизацію магнетиту цієї руди [1-2, 4].

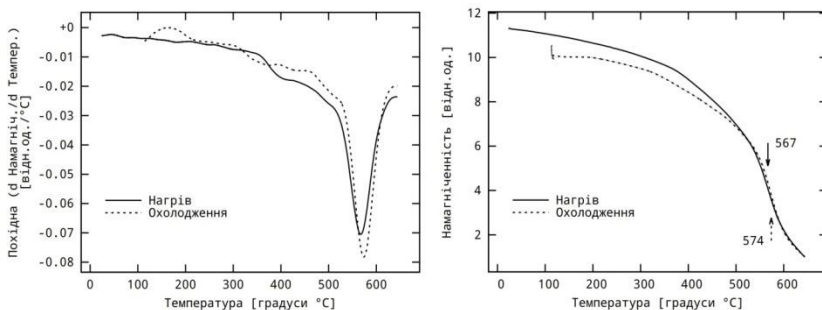


Рис. 3. ДТМА (зліва) і ТМА зразка ІНГ-4 після сухого подрібнення

Пік при 400 °С може відноситись до інверсії маггеміту в магнетит-маггемітовій суміші [5]. Пік в районі 580 °С, зазвичай,

відноситься до фазового переходу 2-го роду магнетит-гематит і повторюється при охолодженні зразка.

Після мокрого подрібнення руди ІНГ-4 спостерігається різке зменшення намагніченості при 400 °С, з'являється низькотемпературне плече на кривих ДТМА і спостерігається збільшення вкладу в M_S до ~ 20 % від цього переходу (рис. 4).

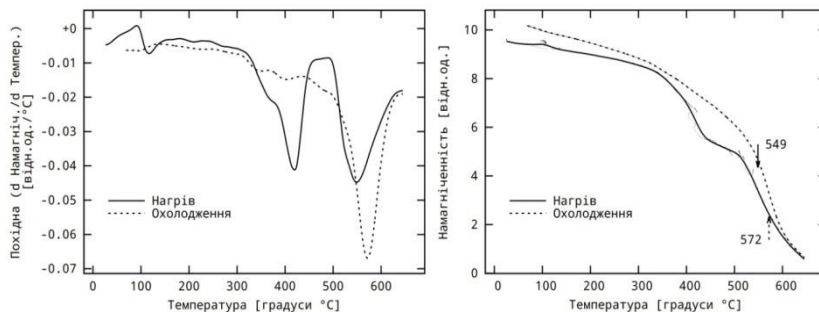


Рис. 4. ДТМА (зліва) і ТМА зразка ІНГ-4 після мокрого подрібнення

Поява низькотемпературного плеча може бути пов'язана з окисненням поверхні дрібних частинок магнетиту, що може відбуватись в цьому температурному інтервалі. Порівнюючи криві ТМА на рис. 1 і 4 бачимо, що пік при 400 °С більш достовірно відноситься до збільшення вмісту маггеміту при мокрому подрібненні, а низькотемпературне плече на можливе часткове окиснення поверхні магнетиту.

Дещо інші криві ТМА і ДТМА спостерігаються для магнетиту руди ПВД-5, параметр $a = 0,8393$ нм якого вказує на незначну його маггемітизацію (рис. 5).

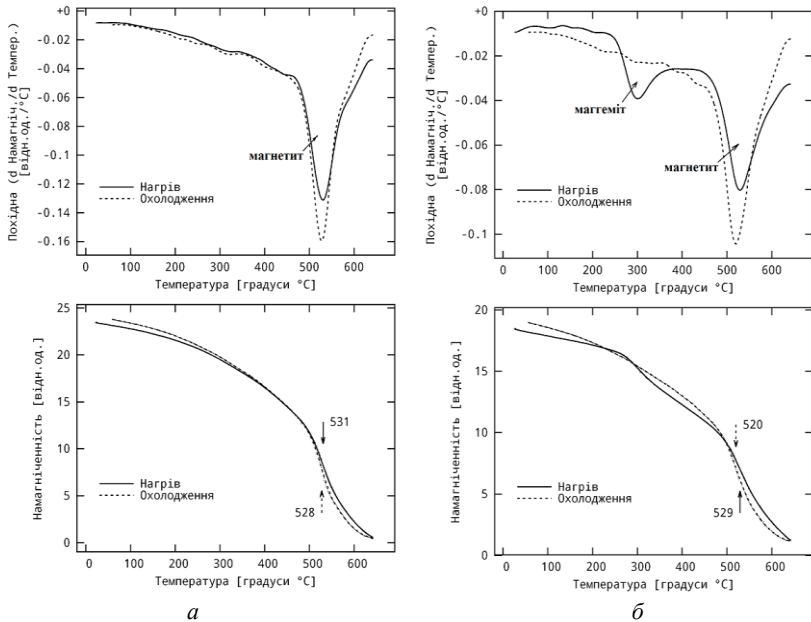


Рис. 5. ДТМА і ТМА для руди ПВД-5: *а* – після сухого подрібнення; *б* – після мокрого подрібнення

Рис. 5 показує, що сухе подрібнення практично незміненого магнетиту не приводить до появи будь яких низькотемпературних піків, окрім піку магнетиту. При мокрому подрібненні з'являється додатковий пік при $T \sim 300^\circ\text{C}$, який можливо віднести як до маггеміту [6] так і окиснення поверхні магнетиту [4], а отже потребує додаткового дослідження.

Висновки. Синтезовано мінеральну фазу, яка за параметром *a* відповідає маггеміту, але складається, ймовірно, з слабокристалічного магнетиту і маггеміту. Дані ТМА цієї фази показують можливий склад – твердий розчин магнетиту в маггеміті з інверсією останнього в два етапи: основний при $T = 400^\circ\text{C}$ і додатковий при $T > 650^\circ\text{C}$. Порівняння даних ТМА синтетичного зразка і ТМА для природних руд Кривого Рогу показало, що маггемітизований магнетит руди Інгулецького ГЗК містить помітну кількість маггеміту, яка значно зростає при мокрому подрібненні руди і суттєво не змінюється при сухому.

Для руди Південного ГЗК, магнетит якої практично не змінений, маггеміту не виявлено при сухому подрібненні, а при мокрому утворюється, можливо, інший маггеміт з температурою інверсії 300 °С. Одержані результати можуть бути використані при оцінці якості руд і підготовці їх до збагачення.

Перелік використаної літератури

1. Кудрявцева Г.П. Ферримагнетизм природных оксидов, М., Недра, 1988.
2. Boer C. B. Rock-Magnetic Studies of Hematite, Maghemite and Combustion – Metamorphic Rocks. Part II. Maghemite. Proefschrift. Utrecht University. Utrecht. The Netherlands. 1999. P. 137–177.
3. Пристрій для визначення температури Кюрі та ідентифікації магнітних мінералів в рудах та магнітних матеріалах: пат. 94514. Янишпольський, В. В., Алексейцев, Ю. О., Дудченко, Н. О., Вірко, С. В., Пономаренко, О. М., Брик, О. Б. Україна: G01R 33/383, G01N 27/72. № u 2014 08553; заявл. 28.07.2014; опубл. 10.11.2014, Бюл. № 21.
4. Shibuya G. On Maghemite from the Kumano Mine, Yamaguchi Prefecture, and its Oxidation by the Heating (Report 1). Journ. Min. Soc. Japan. 1958. 3. P. 640–659. <https://doi.org/10.2465/gkk1952.3.640>
5. Thomas Belgrano. Preservation of primary magnetic signals in regionally altered volcanic terranes or how I learned to stop worrying and love the (maghemite) bump //Institute for Rock Magnetism University of Minnesota. 2020. 30, 2. P. 4–7.
6. Jillian F. Banfield, Peter J. Wasilewski, David R. Veblen. TEM study of relationships between the microstructures and magnetic properties of strongly magnetized magnetite and maghemite // Amer. Mineral. 1994. 79. P. 654–667.