

УДК 549.51:543.5:539.122

**Пономаренко О. М.¹, Іваницький В. П.¹, Брик О. Б.¹, Дудченко Н. О.¹,
Польшин Е. В.²**

¹ Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

ЗАЛЕЖНІСТЬ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ДЕЯКИХ ЗАЛІЗИСТИХ КВАРЦИТІВ КРИВОРІЖЖЯ ВІД РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ЇХ МАГНІТНИХ І НЕМАГНІТНИХ ФРАКЦІЙ ЗА ДАНИМИ МЕСБАУЕРІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

З використанням методів РФА, магнітних вимірів та месбауерівської спектроскопії вивчено вплив подрібнення та магнітної сепарації на фазовий склад і намагніченість насичення (M_S) зразків залізистих кварцитів Криворіжжя. Показано, що кожний із зразків характеризується індивідуальним набором фаз і усередненими значеннями M_S . Найбільші значення M_S зафіксовані для зразків збагачених феримагнітним мінералом – магнетитами. Отримана залежність M_S від відносних площ головного феримагнітного мінералу – магнетиту в сумарних месбауерівських спектрах зразків, яка дозволяє оцінювати значення M_S по вмісту магнетиту в породі і навпаки. Гістограми взаємовідносин залізовмісних фаз в вивчених зразках, побудовані за даними месбауерівської спектроскопії, дозволяють контролювати збагачування рудного концентрату феримагнітними складовими.

Результати корисні для вдосконалення технологій переробки та збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повну і комплексну переробку мінеральної сировини та мінімізацію її відходів.

Вступ

Інтерес до вивчення залізистих кварцитів пов'язаний з їх зростаючим значенням як промислових руд та з їх особливим положенням, яке вони займають в геологічній історії Землі. Докембрійські залізисто-кременисті кварцити, найважливішою складовою частиною яких є смугасті залізисті кварцити, поширені на всіх континентах. Найкрупнішими районами розвитку залізисто-кременистих формацій на УКЩ є Криворізький, Кременчуцький та Белозерський. Породи, що складають ці формації, – різноманітні по літологічному складу і походженню: від типових вулканітів до виключно осадових. Розробка та впровадження прогресивних технологій для переробки та збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повну і комплексну переробку мінеральної сировини, максимальну утилізацію відходів та зменшення їх шкідливого впливу на оточуюче середовище, потребують всебічного вивчення мінеральних складових руд з притягненням новітніх наукових засобів. Одним із засобів підвищення ефективності технологій збагачення руд є магнітна сепарація подрібненої рудної сировини, яка при деяких розмірах частинок забезпечує максимальне очищення руди від нерудних домішок та збагачення її магнітними мінералами. Структура та магнітні характеристики залізовмісних мінералів, що входять до складу рудного концентрату, під впливом зовнішніх факторів (термічні, радіаційні, ультразвукові та магнітні поля, тиск, окисно-відновне середовище, мікроорганізми і т. д.) зазнають корінних перетворень [2, 10, 11, 13, 16, 18 та ін.]. При цьому процеси трансформації структури та магнітних характеристик суттєво залежать від розміру, хімічного складу та особливостей кристалічної ґратки вихідних мінералів. Магнітні мінерали при переході до нанорозмірів демонструють наявність неординарних властивостей. Дослідження впливу зовнішніх факторів на біогенні нанодисперсні залізовмісні мінерали показало можливість їх трансформації з отриманням матеріалів з унікальними фізичними властивостями [23].

Мета даної роботи – дослідження впливу розмірів та магнітної сепарації зразків залізистого кварциту із Криворізького залізорудного басейну на їхній фазовий склад і стан заліза в них.

Об'єкти та методи дослідження

Дві масивні глиби криворізьких кварцитів різного генезису, що відрізнялись чорно-червоно-сірою смугастістю (зразок 1) – осадового генезису і більш однорідним чорним кольором (зразок 2) – вулканогенного походження, після подрібнення були розділені за розмірами. Розміри зразків становили 0,4-0,63, 0,2-0,4 та <0,1 (для зразку 1), <0,2 (для зразку 2) мм. З застосуванням магнітної сепарації з кожного із них були виділені магнітна (м) та немагнітна + електромагнітна (нм+ем) фракції.

Для вивчення зразків використані методи: 1) рентгенівського фазового аналізу (РФА) – діагностика фаз, що складають зразки; 2) магнітних вимірів – визначення намагніченості насичення (M_s); 3) ефект Мессбауера (ядерний гама-резонанс) на ядрах ^{57}Fe – визначення залізовмісних фаз та вивчення валентного, координаційного і магнітного стану катіонів заліза в структурах співіснуючих фаз.

Діагностика фаз з використанням РФА проведена в відповідності з [20] за міжплощинними відстанями, визначеними за базальними рефlekсами дифрактограм.

Визначення намагніченості насичення проведено на магнітометрі (ІППФБ НАНУ, Київ) з сенсором Хола, що призначений для вимірювання параметрів петлі гістерезису. Калібрування приладу для вимірів намагніченості проводилась за еталонним зразком з відомим значенням намагніченості насичення. Як еталон використовувався зразок чистого нікелю, намагніченість насичення якого при кімнатній температурі становила $54,4 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$.

Мессбауерівські спектри (МС) отримані на установці постійних прискорень з використанням джерела ^{57}Co в матриці хрому при кімнатній температурі експозиції зразків. Обробка МС виконана по програмі Univem2, що реалізує метод найменших квадратів. Інтенсивності ліній поглинання в секстетах магнітного розщеплення попарно 1-6, 2-5 і 3-4, а півширини всіх шести ліній прирівнювались. В дублетах квадрупольного розщеплення прирівнювались як інтенсивності так і півширини обох ліній поглинання. Ізомерні зсуви наведені відносно $\alpha\text{-Fe}$.

Експериментальні результати і їх обговорення

Результати рентгенівського фазового аналізу та магнітних вимірів. Деякі фізико-хімічні характеристики зразків за даними РФА та значення вимірів намагніченості насичення наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Деякі фізико-хімічні властивості зразків.

№ зразка	Розмір зерен, мм	Фракція	Мінеральні фази за даними РФА	$M_s, \text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$
1 a	0,4÷0,63	нм+ем	Кварц, гематит, маггеміт	0
1 b	0,4÷0,63	м	Маггеміт, кварц, гематит	24
1 c	0,2÷0,4	нм+ем	Кварц, гематит	0
1 d	0,2÷0,4	м	Маггеміт, магнетит, гематит, лепідомелан	30
1 e	<0,1	нм+ем	Кварц, гематит	7
1 f	<0,1	м	Маггеміт, кварц	56
2 g	0,4÷0,63	нм+ем	Не визначалось	0
2 h	0,4÷0,63	м	- ,, -	53
2 i	0,2÷0,4	нм+ем	- ,, -	0
2 j	0,2÷0,4	м	- ,, -	60
2 k	<0,2	нм+ем	Лепідомелан, ільменіт, каолініт	0
2 l	<0,2	м	Магнетит	60

Видно, що кожний із них характеризується індивідуальними набором фаз і усередненими значеннями намагніченостей насичення. Для магнітної фракції зразка 1 значення M_s зростає від 24 до $56 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ зі зменшенням розмірів подрібнення від 0,4-0,63 до <0,1 мм. Менш значима зміна M_s зі зменшенням розмірів подрібнення зафіксована для

зразка 2. Найбільші значення M_S зразків пов'язані з присутністю в них феримагнітних мінералів – магнетиту і маггеміту.

Месбауерівська спектроскопія. МС вивчених зразків показані на рис. 1, а їх параметри і фазова належність наведені в табл. 2.

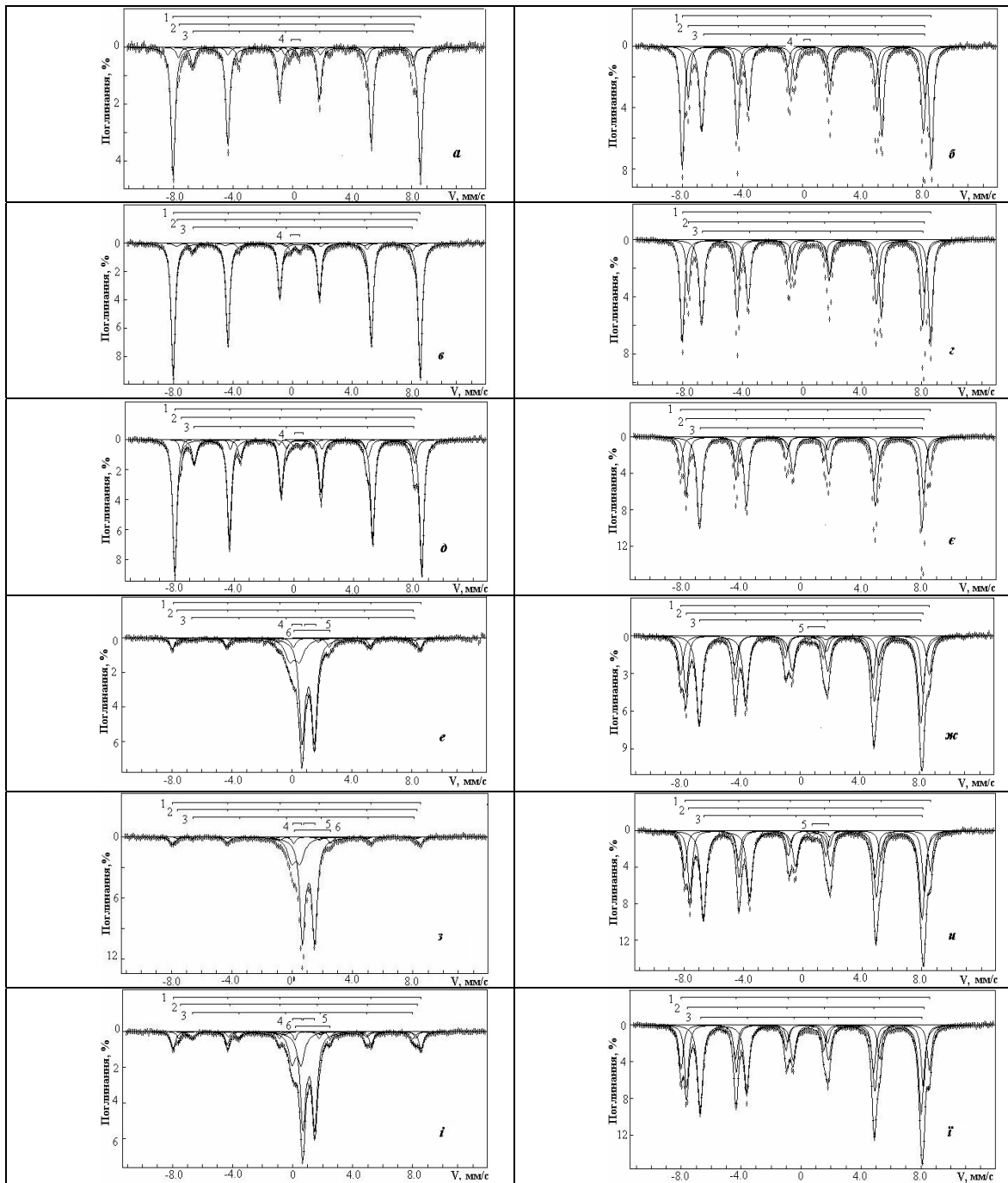


Рис. 1. Месбауерівські спектри немагнітної (а, б, в, г, д, е) та магнітної (б, з, е, ж, и, і) фракцій зразків 1 (а, б, в, г, д, е) і 2 (е, ж, з, и, і, і). Розмір зерен: 0,4 – 0,63 (а, б, в, ж); 0,2 – 0,4 (в, г, з, и); <0,1 (д, е); <0,2 (и, і). Штрихами зверху спектрів позначено положення ліній поглинання: 1 – Fe^{3+} в структурі гематиту; 2 – сума Fe^{3+} в тетраедричних (А) позиціях структури магнетиту і Fe^{3+} , які виключені із електронного обміну в його октаедричних (В) позиціях; 3) Fe^{3+} і Fe^{2+} , які охоплені електронним обміном в октаедричних (В) позиціях магнетиту; 4,6 – Fe^{3+} і Fe^{2+} в структурах фаз із залізом в парамагнітному стані відповідно; 5 – Fe^{2+} в структурі ільменіту.

Як бачимо, МС обох зразків представлені сумою трьох секстетів магнітного розщеплення та від одного до трьох парамагнітних дублетів різної природи.

Таблиця 2. Параметри МС зразків з частинками різних розмірів немагнітної та магнітної фракцій залізо-кремнієвих порід із Криворіжжя.

№ зразку	Розмір зерен, мм	Фракція	Фаза	$H_{вн}$, кЕ	I З, мм/с	К Р, мм/с	Г, мм/с	S, %	S_A/S_B
1a	0,4÷0,63	Нм+ем	Гематит	514	0,37	0,19	0,32	78,2	0,563
			Магнетит А	489	0,23	0,00	0,36	7,1	
			В	457	0,68	-0,01	0,34	12,6	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,15	0,59	0,24	2,1	
1б	0,4÷0,63	М	Гематит	513	0,37	0,19	0,31	45,1	0,514
			Магнетит А	487	0,27	0,01	0,30	18,5	
			В	456	0,67	0,01	0,35	36,0	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,21	0,45	0,26	0,4	
1в	0,2÷0,4	Нм+ем	Гематит	513	0,37	0,20	0,30	87,9	0,516
			Магнетит А	499	0,23	-0,13	0,51	3,2	
			В	456	0,69	0,04	0,35	6,2	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,19	0,61	0,38	2,7	
1г	0,2÷0,4	М	Гематит	514	0,37	0,18	0,30	40,7	0,519
			Магнетит А	488	0,27	0,00	0,29	20,3	
			В	457	0,67	0,01	0,35	39,1	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,23	0,53	0,41	1,7	
1д	<0,1	Нм+ем	Гематит	513	0,37	0,19	0,32	77,2	0,416
			Магнетит А	486	0,26	-0,01	0,25	6,2	
			В	456	0,67	0,01	0,35	14,9	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,23	0,53	0,41	1,7	
1е	<0,1	М	Гематит	513	0,37	0,17	0,31	16,4	0,514
			Магнетит А	487	0,27	0,00	0,30	28,4	
			В	457	0,66	0,01	0,37	55,2	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,23	0,53	0,41	1,7	
2е	0,4÷0,6	Нм+ем	Гематит	510	0,35	0,14	0,47	14,3	0,500
			Магнетит А	490	0,35	0,00	0,36	2,1	
			В	463	0,62	0,00	0,77	4,2	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,20	0,66	0,72	18,6	
			Льменіт (Fe ²⁺)	0	1,08	0,77	0,44	55,4	
			Силікат (Fe ²⁺)	0	1,29	2,37	0,45	5,4	
2ж	0,4÷0,6	М	Гематит	514	0,38	0,13	0,41	21,5	0,511
			Магнетит А	491	0,28	-0,01	0,34	26,2	
			В	458	0,66	0,00	0,44	51,3	
			Льменіт (Fe ²⁺)	0	1,08	0,77	0,44	1,0	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,28	0,57	0,60	20,3	
2з	0,2÷0,4	Нм+ем	Гематит	509	0,37	0,19	0,43	9,2	0,659
			Магнетит А	491	0,34	0,00	0,25	2,7	
			В	453	0,70	0,00	0,43	4,1	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,28	0,57	0,60	20,3	
			Льменіт (Fe ²⁺)	0	1,07	0,76	0,41	60,5	
			Силікат (Fe ²⁺)	0	1,32	2,37	0,35	3,2	
2и	0,2÷0,4	М	Гематит	512	0,38	0,15	0,35	18,8	0,563
			Магнетит А	488	0,28	0,00	0,34	28,7	
			В	455	0,66	0,01	0,44	51,0	
			Льменіт (Fe ²⁺)	0	1,08	0,78	0,5	1,5	
2і	<0,2	Нм+ем	Гематит	511	0,36	0,15	0,37	16,4	0,667
			Магнетит А	489	0,31	0,00	0,33	6,0	
			В	454	0,65	-0,02	0,47	9,0	
			ПМФ(Fe ³⁺)	0	0,28	0,62	0,53	19,0	
			Льменіт (Fe ²⁺)	0	1,08	0,74	0,41	46,7	
			Силікат (Fe ²⁺)	0	1,31	2,29	0,26	2,9	
2ї	<0,2	М	Гематит	514	0,37	0,16	0,34	21,8	0,596
			Магнетит А	490	0,27	0,00	0,32	29,2	
			В	457	0,66	0,01	0,40	49,0	

Примітка: $H_{вн}$ – внутрішнє магнітне поле на ядрі заліза; I З – ізомерний зсув відносно α -заліза; К Р – квадрупольне розщеплення; Г – ширина ліній поглинання на половині висоти, S – відносна площа компоненти. Похибка вимірів $H_{вн}$ – ± 5 кЕ, I З, К Р, Г – $\pm 0,03$ мм/с, S – ± 5 %.

Секстети 1 з максимальними значеннями внутрішніх магнітних полів ($H_{\text{вн}}=509\div 514$ кЕ) та квадрупольних розщеплень ($KP=0,13\div 0,20$ мм/с) на порівняльній основі з літературними даними [22, 29] віднесені нами до резонансного поглинанням гамма-квантів на ядрах Fe^{3+} в структурі гематиту ($\alpha-Fe_2O_3$). Для виділених секстетів гематиту спостерігається деяке систематичне (але в межах експериментальних похибок) зменшення значень $H_{\text{вн}}$ порівняно зі стандартними значеннями для масивного природного мінералу.

Ефект може бути пов'язаний із впливом катіонного ізоморфізму $Fe \rightarrow Me$ (метал) в структурі гематиту [19, 28], дисперсністю зразків [30] чи входженням ОН в структуру [17]. Останні два чинники не характерні для досліджуваних нами природних гематитів.

Антиферомагнітний гематит в складі немагнітної фракції всіх розмірів зразків 1 представлений як домінуюча фаза, вміст якої змінюється від 77,2 до 87,9 %. Його внесок в складі магнітної фракції дещо зменшується і для зразків з розмірами зерен $0,4 \div 0,63$, $0,2 \div 0,4$ і $<0,1$ мм складає 45,1, 40,6 і 16,4 % відповідно. В складі немагнітної фракції зазначених розмірів зразків 2 домінуючий внесок складають парамагнітні фази (ПМФ), а вміст гематиту різко зменшується від 16,4 до 9,2 %. Різниця в представництві фаз обох зразків пов'язана з умовами утворення і еволюції вихідних порід. В складі магнітної фракції зразків 2 всіх трьох розмірів гематит зосереджується рівномірно. Його внесок в площі сумарних МС по мірі зменшення розмірів зерен складає 21,5, 18,8 і 21,8 %.

Слабко розділені секстети 2 і 3 по значенню параметрів згідно [22, 26] віднесені нами до резонансного поглинання гамма-квантів ядрами іонів Fe^{3+} в тетраедричних (А) та іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних (В) позиціях структури магнетиту (Fe_3O_4).

Питання електронного обміну між різновалентними катіонами в октаедричних позиціях, впливу ступеню стехіометрії складу магнетиту на співвідношенням площ ліній поглинання катіонів в обох структурних позиціях, впливу процесів ізоморфізму в структурі та окиснення іонів Fe^{2+} на формування МС досконало освітлювалось в наших більш ранніх роботах [8-11, 13, 16, 24, 32]. Всякі відхилення відношень S_A/S_B від значення 0,5, властивого для стехіометричного магнетиту, вказують на наявність впливу процесів окиснення Fe^{2+} та ізоморфних катіонних заміщень в структурних позиціях чи існування домішкових фаз з нерозділеним внеском в сумарний спектр.

Видно (табл. 2), що внески площ секстетів поглинання магнетитів в сумарні спектри магнітної фракції зразків 1 зі зменшенням фіксованих розмірів подрібнення збільшуються і складають для них 54,5, 59,4 і 83,6 %. Для магнітної фракції зразків 2 значення цих внесків, в межах похибок експерименту майже незмінні (як і для гематитів) і складають: 77,5, 79,7 і 78,2 %. Незмінність внесків магнітних і немагнітних фракцій може бути пояснено існуванням в породі, з якої підготовлені зразки 2, твердого розчину гематит-магнетит.

Внесок резонансного поглинання катіонів заліза в структурі магнетиту, що входить до складу немагнітних фракцій зразків, в порівнянні зі зразками магнітних фракцій, зменшується і в порядку падіння розмірів зерен становить 19,7, 9,4 та 21,1 % (зразки 1) і 6,3, 6,8 та 15 % (зразки 2).

В відповідності з експериментально встановленою залежністю ізомерного зсуву та квадрупольного розщеплення для різновалентних та різнокоординованих іонів заліза в структурах силікатів [3, 15] дублет квадрупольного розщеплення 4, який присутній в МС в слідових (зразки 1) та суттєвих значеннях відносних площ (зразки 2), характеризується значеннями ізомерних зсувів від 0,15 до 0,28 мм/с, припустимо приписаний нами іонам Fe^{3+} в тетраедричній координації неоднорідних по складу алюмосилікатів, в структурі яких залізо знаходиться в парамагнітній формі. Зменшення ізомерного зсуву в МС тетраедричного Fe^{3+} , порівняно з октаедричним, обумовлено збільшенням ковалентності його зв'язку з лігандами при зменшенні координаційного числа. Конкретизувати назву алюмосилікату не представляється можливим. За даними РФА в складі зразків діагностовано три силікати – кварц, лепідомелан, каолінит, в складі кожного з яких залізо може локалізуватись в тетраедричних позиціях.

Спираючись на вищезгадану залежність, дублет 6 в МС немагнітної фракції зразків 2 з параметрами високоспінових іонів Fe^{2+} в октаедричній координації логічно пов'язати з

поглинанням закисного заліза в структурі домішкової ПМФ– алюмосиліката. Таким в складі зразків 2 за даними РФА діагностовано лепідомелан – залізистий різновид біотиту шаруватої будови, який зустрічається в збагачених Fe і збіднених Mg породах. Логічно, зазначений дублет пов'язати з сумарним поглинанням закисного заліза в цис- і транс-позиціях структури лепідомелану. Цей висновок базується на досвіді вивчення нами біотитів різного складу за допомогою месбауерівської спектроскопії [12, 15]. Внесок дублету Fe^{2+} в МС немагнітних фаз зразків 2 в порядку падіння розмірів частинок знижувався і становив 5,4, 3,2 і 2,9 %.

Квадрупольні дублети з $I3=1,07 \div 1,08$ мм/с та $KP=0,74 \div 0,78$ мм/с в сумарних МС зразків 2 в відповідності з літературними даними [14, 21, 31, 34, 35] пов'язані нами з резонансним поглинанням Fe^{2+} в структурі ільменіту ($FeTiO_3$). Дублети 4 в МС зразків 2, на відміну від дублетів 4 зразків 1, можуть бути пов'язані з резонансним поглинанням Fe^{3+} в структурі продукту окиснення ільменіту – аризоніту. Месбауерівські параметри дублетів відповідають літературним даним для окисненої форми ільменіту – проаризоніту, який має в якості основи рутилову структуру [4]. Рутил (TiO_2), імпантований іонами заліза ($Fe_xTi_{1-x}O_2$), також описується МС з близькими параметрами [7]. На зв'язок дублетів 4 з ільменітом може вказувати також мала і близька до сталого значення зміна співвідношень площ дублетів 5 і 4 в нм+ем фракціях зразків 2 з частинками всіх розмірів (0,34 – 0,41).

Присутність ільменіту в великих кількостях серед складових фаз зразків 2 свідчить про збагачення середовища мінералоутворення титаном та можливість його входження в структуру інших співіснуючих мінералів, зокрема магнетиту і гематиту. Зростання співвідношень S_A/S_B в МС магнетиту зразків 2 може свідчити про входженням Ti в його структуру. За даними рентгеноструктурного аналізу Ti^{4+} в структурах шпінелевого типу „заселяє” октаедри, чим саме впливає на симетрію оточення катіонів заліза [27]. Показником наявності локальних змін симетрії оточення октаедричних катіонів магнетиту зразків 2 (вірогідно, під впливом ізоморфних домішок Ti) може слугувати розширення ліній секстету В в МС, порівняно зі зразками 1. На наявність ізоморфних заміщень в структурі ж гематиту вказують і дещо менші значення $N_{вн}$, порівняно зі стандартними значеннями для стехіометричного $\alpha-Fe_2O_3$.

Зведена гістограма взаємовідносин залізовмісних фаз в вивчених зразках 1 за даним месбауерівської спектроскопії показана на рис. 2.

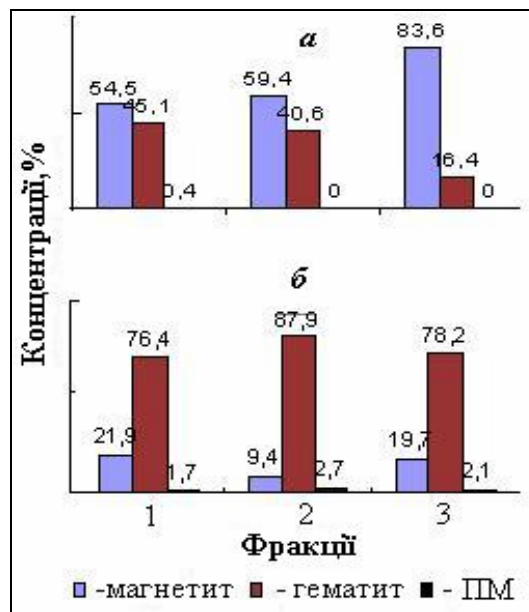


Рис. 2. Гістограми вмісту співіснуючих фаз магнітної (а) та немагнітної (б) фракцій зразків 1 з різними розмірами зерен 1 (0,4-0,63 мм), 2 (0,2-0,4 мм), 3 (< 0,001 мм).

Гістограма побудована, використовуючи значення відносних площ резонансних компонент окремих фаз в сумарних МС зразків та допускаючи рівність ймовірностей для безфонних процесів (f) в складових фазах. Відомо [5], що саме інтенсивність поглинання (площа під кривою поглинання) використовується для практичних концентраційних оцінок, оскільки вона пропорційна f та густині зразка – кількості ядер на одиницю його площі (N). Разом з тим існують відомості про нерівність значень відносних ефектів месбауерівського поглинання для деяких із мінералів, ідентифікованих нами в якості складових вивчених зразків. Так для магнетиту, гематиту та ільменіту вони визначені: 3,8, 3,0 і 10,1 % відповідно [6].

Із рис. 2б видно, що немагнітна фракція зразку 1 з різними розмірами частинок представлена набором із трьох мінеральних фаз: магнітних – феримагнітного магнетиту та антиферомагнітного гематиту, а також мінерально неіндефікованої ПМФ із залізом в трьохвалентному стані. Внесок гематитової компоненти в сумарному МС є домінуючим. Залишковий внесок в МС частинок всіх фіксованих розмірів належить в основному магнетиту. Для частинок з мінімальними розмірами він дещо зростає. В складі магнітної фракції зразків 1 зі зменшенням розмірів їх частинок спостерігається збільшення внеску феримагнітного магнетиту і його зменшення для антиферомагнітного гематиту. Внесок ПМФ падає до нуля для частинок $<0,4 \pm 0,63$ мм.

Немагнітна фракція в різнорозмірних частинках зразків 2 збагачена до 84 % ПМФ, головною складовою в яких є ільменіт. Максимальний внесок магнітно впорядкованих фаз – магнетиту і гематиту в сумарному МС зразку з розмірами частинок $<0,2$ мм складає 15 і 16,4 % відповідно. В МС магнітної фракції зразку 2 з розмірами частинок $<0,2$ мм низькоінтенсивний внесок ПМФ падає до нуля. Внески магнетиту і гематиту в зразках з усіма розмірами частинок близькі до постійних і тримаються на рівні ~ 80 і ~ 20 % відповідно.

Із аналізу експериментальних результатів випливає, що для отримання рудного концентрату максимально збагаченого магнетитом шляхом магнітної сепарації подрібненої маси залізистих кварцитів рекомендується їх подрібнення до розмірів $\sim 0,1$ мм. Це забезпечує максимальне звільнення концентрату від ПМФ, зменшення в ньому внеску гематиту та збагачення концентрату магнетитом до ~ 80 %.

Отримані результати можуть бути використані для вдосконалення технологій переробки та збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повну і комплексну переробку мінеральної сировини з максимальною утилізацією відходів і виключенням їх шкідливого впливу на навколишнє середовище.

Намагніченість насичення, як функція вмісту магнетиту в складі зразків

Серед мінералів, що визначають магнітні властивості залізистих кварцитів, головним є магнетит. Відомо [33], що нижче температури Кюрі магнетит є феромагнетиком з магнітним моментом (μ) рівним чотирьом магнетонам Бора $4\mu_B$ на одну ізольовану молекулу, що відповідає чотирьом полярним електронним спінам, асоційованим з октаедричними Fe^{2+} . Магнітні моменти в речовині відрізняються по величині від μ відповідних ізольованих атомів (іонів). Їх значення в феромагнітних кристалах Fe – середньоспінові і дорівнюють $2,218 \mu_B$. Різниця обумовлена істотною зміною руху електронів (носіїв магнітних моментів) в кристалі, порівняно з їх станом в ізольованих атомах. В металевих кристалах при перекритті d -електронних шарів сусідніх іонів відбувається колективізація їх електронів. При цьому спонтанна намагніченість не є адитивною сумою μ окремих іонів, а визначається із умови мінімальної суми енергії обмінної взаємодії.

В структурі магнетитів спіни октаедричних іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} орієнтовані назустріч спінам тетраедричних Fe^{3+} , так що магнітні моменти Fe^{3+} компенсуються, залишаючи спонтанну намагніченість рівну одному магнітному моменту Fe^{2+} на формульну одиницю. Тобто сумарну намагніченість ґратки магнетиту обумовлює незбалансованість магнітних моментів підґраток його структури.

Залежність намагніченості насичення (табл. 2) від відносної площі компоненту магнетиту в сумарних МС зразків (табл. 1) показана на рис. 3. Залежність описується

експоненціальним рівнянням, яке може бути використано для оцінки намагніченості насичення рудних концентратів (і навпаки):

$$M_s = a \cdot \exp(S/b) + c,$$

де постійні визначаються $a = 13, 226$; $b = 46,642$; $c = -16,571 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ при значенні R-фактора 0,9839.

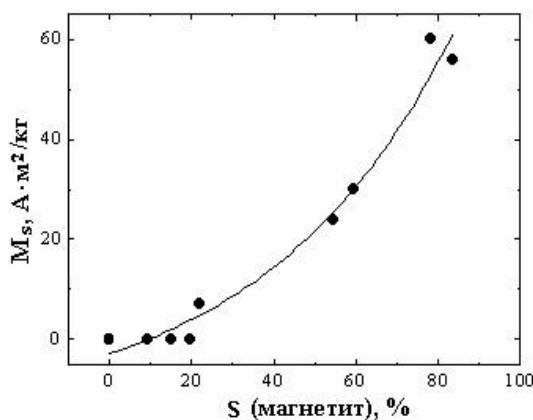


Рис. 3. Залежність намагніченості насичення від відносної площі магнетиту в сумарних МС зразків.

Великий розкид експериментальних точок відносно усередненої кривої, на наш погляд, може бути пояснено точністю вимірів, стехіометрією складу магнетитів та можливим впливом співіснуючих антиферомагнітних фаз – гетиту та гематиту, які при деяких умовах можуть проявляти слабкий феромагнетизм [1]. Наведення слабого феромагнетизму пов'язується зі структурними неоднорідностями, що приводять до порушень колінеарності спінів Fe^{3+} . Відхилення спінів від строго антипаралельного напрямку чи від повної компенсації внеску спінів з протилежним напрямком пояснюється наявністю дефектів в кристалічній ґратці, як то неоднорідностей, які вносяться додатковою водою, магнітних домішок (наприклад, продуктів дегідратації), текстурних особливостей. Слабкий феромагнетизм крупнокристалічних гематитів при температурах вище температури переходу Моріна (260 К), по А. Дзялошинському [25], обумовлений відхиленням спінів Fe^{3+} від осі антиферомагнетизму на невеликий кут в базисній площині (111). При температурах переходу Моріна (948 К) і нижче має місце перехід до чисто антиферомагнітного стану з переорієнтацією спінів в напрямку [111]. При температурах Кюрі і вище, коли відбувається перехід гематиту в парамагнітний стан, слабкий феромагнетизм також зникає.

Висновки

Два види порід залізистих кварцитів Криворіжжя осадового та вулканогенного походження подрібнено до розмірів частинок $0,4 \div 0,63$, $0,2 \div 0,4$, $<0,2$ і $<0,1$ мм і розділено шляхом магнітної сепарації на магнітну та немагнітну + електромагнітну фракції. З використанням методів РФА, магнітних вимірів та месбауерівської спектроскопії вивчено вплив подрібнення та магнітної сепарації зразків на їх фазовий склад і намагніченість насичення M_s . Показано, що кожний із зразків характеризується індивідуальним набором фаз і усередненими значеннями намагніченостей насичення. Найбільші значення M_s зафіксовані для зразків збагачених феромагнітними мінералами – магнетитами. Отримана залежність M_s від відносних площ головного феромагнітного мінералу – магнетиту в сумарних МС зразків, яка дозволяє оцінити значення M_s по вмісту магнетиту в породі та навпаки. Розкид експериментальних точок відносно усередненої залежності пояснено точністю вимірів, стехіометрією складу магнетитів та можливим впливом співіснуючих антиферомагнітних фаз – гетиту та гематиту, які при деяких умовах можуть проявляти слабкий феромагнетизм.

Гістограми взаємовідносин залізовмісних фаз в вивчених зразках, які побудовані за даними месбауерівської спектроскопії, дозволяють контролювати збагачування рудного концентрату феримагнітними складовими. Гістограми зразків 1 показують, що обидві фракції зразків з різними розмірами частинок представлені набором із трьох мінеральних фаз: домінуючих – магнетиту та гематиту, в яких залізо знаходиться в магнітовпорядкованому стані, та підпорядкованої, достеменно не ідентифікованої мінеральної фази, в якій Fe^{3+} знаходиться в парамагнітному стані. Зі зменшенням розмірів частинок магнітної фракції спостерігається збагачення концентрату вмістом феримагнітного магнетиту і його зменшення вмістом антиферромагнітного гематиту. Внесок ПМФ падає до нуля для частинок з розмірами $<0,4 \pm 0,63$ мм.

Немагнітна фракція в різнорозмірних частинках зразків 2 збагачена до 84 % ПМФ, головною складовою в яких є ільменіт. В магнітній фракції зразку 2 з розмірами частинок $<0,2$ мм вміст ПМФ падає до нуля. Внески магнетиту і гематиту в зразках з усіма фіксованими розмірами частинок близькі до постійних і тримаються на рівні ~ 80 і ~ 20 % відповідно.

Із аналізу експериментальних результатів випливає, що для отримання рудного концентрату максимально збагаченого магнетитом шляхом магнітної сепарації подрібненої маси залізистих кварцитів рекомендується їх подрібнення до розмірів $\sim 0,1$ мм. Це забезпечує повне звільнення концентрату від ПМФ, зменшення в ньому внеску гематиту та його збагачення магнетитом до ~ 80 %.

Результати корисні для вдосконалення технологій переробки та збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повну і комплексну переробку мінеральної сировини та мінімізацію впливу відходів на навколишнє середовище.

1. *Багин В.И.* Температурные превращения минералов гидрогетит-сидеритового рядов в магнетизме осадочных пород. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. доктора физ.-мат. наук. М.: 1979, 40 с.
2. *Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Елианский В.А., Иваницкий В.П.* Влияние условий осаждения гидроксидов железа (III, II) на фазовый состав, морфологию частиц и свойства осадков // Неорг. материалы. – 2000. – **36**, № 4. – С. 431 – 439.
3. *Бенкрофт Г., Меддок А., Барнс Р.* Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов: I. Силикаты железа с известной структурой. В сб.: Физика минералов. М.: Мир, 1971. – С. 179 – 204.
4. *Быков А.Д., Овсянников Е.А.* Ядерный гамма-резонанс применительно к ильмениту и продуктам его гипергенного изменения в рассыпных месторождениях // Журнал физ. химии. – 1983. – **57**, № 4. – С. 1028 – 1030.
5. *Вертхейм Г.* Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. М.: Мир, 1966. – 172 с.
6. *Гольданский В.И., Доленко А.В., Егузаров Б.Г. и др.* Гамма-резонансные методы и приборы для фазового анализа минерального сырья. М.: Атомиздат, 1974. – 144 с.
7. *Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г., Хрипунов Д.М. и др.* Мессбауэровские исследования магнитного фазового состава монокристаллического рутила (TiO_3), имплантированного ионами железа // Письма в ЖТФ. – 2009. – **35**, вып. 11. – С. 1 – 9.
8. *Иваницкий В.П., Брик А.Б., Дудченко Н.А. и др.* Мессбауэровская спектроскопия искусственных магнитоупорядоченных частиц // Минерал. журн. – 2012. – **34**, № 1. – С. 35 – 47.
9. *Иваницкий В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. та ін.* Особливості кристалохімічного стану катіонів заліза в синтетичних магнітовпорядкованих наночастинках оксидів і гідроксидів заліза за даними месбауерівської спектроскопії // Минерал. журн. – 2011. – **33**, № 3. – С. 5 – 12.
10. *Иваницкий В.П., Иванов Б.Н., Ракович Ф.И.* Магнетит-гематитовые реакции на контакте с урановыми минералами в натриевых метасоматитах-альбититах // Минерал. журнал. – 1992. – **14**, № 3. – С. 40 – 48.
11. *Иваницкий В.П., Матяш И.В., Коваль В.Б., Вознюк П.О.* Влияние облучения на превращения гематита в гидротермальных растворах // Минерал. журнал. – 1984. – **6**, № 4. – С. 32 – 36.
12. *Калиниченко А.М., Литовченко А.С., Матяш И.В. и др.* Особенности кристаллохимии слоистых алюмосиликатов по данным радиоспектроскопии. К.: Наук. думка, 1973. – 106 с.
13. *Коваль В.Б., Иваницкий В.П., Матяш И.В., Вознюк П.О.* Экспериментальное изучение взаимодействия гематита с карбонатными растворами // Геол. журн. – 1984. – **44**, № 3. – С. 110 – 114.
14. *Мальшева Т.В.* Эффект Мессбауэра в геохимии и космохимии. М.: Наука, 1975. – 166 с.
15. *Матяш И.В., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. и др.* Радиоспектроскопия слюд и амфиболов. Киев: Наук. думка, 1980. – 188 с.

16. Мухамедгалиева А.Ф., Иваницкий В.П., Экономова Л.Н. Изменение валентного состояния железа и намагниченности железистого кварцита, облученного светом лазера на CO_2 // Химия высоких энергий. – 1994. – **28**, № 4. – С. 373 – 375.
17. Николаева Э.П., Спирина И.С., Коровушкин В.В. и др. Минералы железа в комплексных окисленных рудах // ЗВМО. – 1986. – ч. **115**, вып. 4. – Р. 478 – 489.
18. Пашкова Е.В., Иваницкий В.П., Белоус А.Г. и др. Влияние условий получения гидроксидов железа (II) на фазовый состав осадков и форму их микрочастиц // Укр. хим. журн. – 1995. – **61**, № 5. – С. 7 – 10.
19. Ткачева Т.В., Умнова Е.Г. Об особенностях синтетических и природных алюмосодержащих гетитов и гематитов // Новые данные о минералах. Вып. 30. М.: Наука, 1982. – С. 200 – 205.
20. ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1946-1969.
21. Barry N. Warner, Peter N. Shive, Jaines L. Allen, Colin Terry. A Study of the Hematite-Ilmenite Series by the Mossbauer Effect // J. Geomag. Geoelectr. – 1972. – **24**. – Р. 353 – 367.
22. Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A., Ofer S. Study of the internal fields acting on iron nuclei in iron garnet, using the recoil-free absorption in Fe^{57} of the 14,4 keV gamma radiation from $\text{Fe}^{57\text{m}}$ // Phys. Rev. – 1961. – **122**, № 3. – Р. 743 – 748.
23. Brik A.B. Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nanoscale particles of organic and mineral components of biominerals // Mineralogical Journal. – 2002. – **24**, № 5/6. – Р. 29 – 39.
24. Dudchenko N.O., Ivanitsky V.P., Brik A.B. Saturation magnetization and phase composition of synthesized magnetic nanoparticles // 1 – th international conference. Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2011). Proceedings. V. 2, part 1. Alushta, Crimea, Ukraine. Sept. 27 – 30, 2011. Sumy, Sumy State University, 2011. – Р. 176 – 180.
25. Dzyaloshinsky A.A. thermodynamic theory of „weak” ferromagnetism of antiferromagnetics // J. Phys. Chem. Solids. – 1958. – **4**, № 4. – Р. 241 – 255.
26. Evans B.J., Haffner S.S. Fe^{57} Hyperfine Fields in magnetite (Fe_3O_4) // J. Appl. Phys. – 1969. – **40**, № 3. – Р. 1411 – 1413.
27. Fujino Kijoshi. Cation distribution and local variation of site symmetry in solid solution series, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeTiO}_4$ // Miner. J. – 1974. – **7**, № 5 – Р. 472– 488.
28. Janot C., Gibert H. Les constituants du fer dans certaines bauxites naturelles etudies par effect Mossbauer // Bull. Sos. Er. Miner., Cristallog. – 1970. – **93**, № 2. – Р. 213 – 223.
29. Kistner O.C., Sunyar A.W. Evidence for quadrupole interaction of $\text{Fe}^{57\text{m}}$ and influence of chemical binding on nuclear gamma-ray energy // Phys. Rev. Lett. – 1960. – **4**, № 8. – Р. 412 – 415.
30. Kundig W., Bommel H., Constabaris G., Lindquist R.H. Some properties of supported small $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles determined with the Mossbauer effect // Phys. Rev. – 1966. – **142**, № 4. – Р. 327 – 333.
31. Ruby S.L., Shirane G. Magnetic Anomaly in $\text{Fe TiO}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Sistem by Mossbauer Effect // Phys. Rev. – 1961. – **123**, № 4. – Р. 1239 – 1240.
32. Shpak A.P., Brik A.B., Dudchenko N.O. at al. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesized by different technologies // Mineral. Journ. – 2010. – **32**, № 1. – Р. 5 – 13.
33. Smith J., Wijn H.P.J. Ferrites. New York: Wiley, 1959. – 369 p.
34. Быков А.Д., Овсянников Е.А. Ядерный гамма-резонанс применительно к ильмениту и продуктам его гипергенного изменения в рассыпных месторождениях // Журнал физ. химии. – 1983. – **57**, № 4. – С. 1028 – 1030.
35. Дулов Е.Н., Ивойлов Н.Г., Хрипунов Д.М. и др. Мессбауэровские исследования магнитного фазового состава монокристаллического рутила (TiO_3), имплантированного ионами железа // Письма в ЖТФ. – 2009. – **35**, вып. 11. – С. 1 – 9.

Пономаренко А. Н., Иваницкий В. П., Брик А. Б., Дудченко Н. А., Польшин Э. В.
ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ
КРИВОРОЖЬЯ ОТ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ИХ МАГНИТНЫХ И НЕМАГНИТНЫХ ФРАКЦИЙ ЗА
ДАНЫМИ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С использованием методов РФА, магнитных измерений и мессбауэровской спектроскопии изучено влияние дробления и магнитной сепарации на фазовый состав и намагниченность насыщения (M_S) образцов железистых кварцитов Криворожья. Показано, что каждый из образцов характеризуется индивидуальным набором фаз и усредненным значением M_S . Наибольшие значения M_S зафиксированы для образцов обогащенных ферримагнитными минералами – магнетитами. Получена зависимость M_S от относительных площадей главного ферримагнитного минерала – магнетита в суммарных МС образцов, которая позволяет оценить значения M_S по содержанию магнетита в породе и наоборот. Результаты полезны для усовершенствования технологий переработки и обогащения железных руд, которые обеспечивают наиболее полную и комплексную переработку минерального сырья.

Ponomarenko O. M., Ivanitskiy V. P., Brik A. B., Dudchenko N. O., Polshin E. V.
DEPENDENCE OF THE PHASE COMPOSITION EFFECT OF SOME FERRUGINOUS QUARTZITES
OF KRYVORIZHZHYA ON THE PARTICLE SIZE OF THEIR MAGNETIC AND NON-MAGNETIC
FRACTIONS BY MOSSBAUER SPECTROSCOPY DATA

Effect of mechanical fragmentation and magnetic separation on the phase composition and saturation magnetisation (M_s) of the samples of ferruginous quartzite from Kryvorizhzhya was studied by X-Ray diffraction, magnetometry and Mossbauer spectroscopy. It was shown, that each sample characterised by individual phase composition and averaged M_s value. Samples, enriched with ferrimagnetic material – magnetite – have the greatest M_s values. Dependence of saturation magnetisation from relative areas of mean ferrimagnetic material – magnetite – in integral spectra of the samples allows to estimate values of saturation magnetisation by magnetite content in the rock. Correlation hystogramms of iron-containing phases in studied samples, built by Mossbauer spectroscopy data, allow to control enrichment of rock concentrate by ferrimagnetic components.

Obtained results are useful for improvement of iron ore processing and enrichment technologies, that ensure most full and complex processing of mineral feedstock.