

ГЕОХІМІЯ, МІНЕРАЛОГІЯ, ПЕТРОЛОГІЯ ДОКЕМБРІЙСЬКИХ ПОРОДНИХ АСОЦІАЦІЙ

УДК 549.731.13:543 543.(579 +429.2) <https://doi.org/10.30836/gbhgd.2024.11>

ВПЛИВ ПОДРІБНЕННЯ НА ЗМІНИ НАМАГНІЧЕНОСТІ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ ПРИ НАГРІВІ ЗА ДАНИМИ ТЕРМОМАГНІТОМЕТРІЇ ТА ФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

*Антоненко Т.С., Снісар В.П., Калініченко О.А., Багмут М.М.,
Матяш М.І., Овсієнко В.В.*

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної академії
наук України, Київ, Україна, okalinichenko@nas.gov.ua.

THE GRINDING EFFECT ON THE MAGNETIZATION CHANGES OF MAGNETITE QUARTZITES BY STUDY OF THERMOMAGNETOMETRY AND FERROMAGNETIC RESONANCE

*Antonenko T.S., Snisar V.P., Kalinichenko O.A., Bagmut M.M., Matyash M.I.,
Ovsienko V.V.*

M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation NAS of Ukraine,
Kyiv, okalinichenko@nas.gov.ua

The effect of grinding of magnetite quartzites contained magnetites of various oxidation degrees on their magnetization changes under heating was investigated by structural and magnetic methods. In grinded samples, the impurity ferromagnetic phases with $T_c \approx 300, 400$ and 550 °C were revealed. Such phases were formed during grinding or were present in ores and were appeared after grinding. It is assumed that these phases are microscopic (1–10 μm) grains of cation-substituted magnetites, differing composition and oxidation degree, dispersed in quartz and other ore minerals.

Вступ Відомо, що подрібнення магнетитів суттєво впливає на їх термічне окиснення при звичайних умовах - зерна більше 0,071 мм слабо окиснюються, а менших розмірів - значно при $T=350$ °C [1]. Вважається, що при такій температурі відбувається окиснення поверхні зерен, в основному до гематиту, тобто без структурних змін, хоча окиснення поверхні можливе і через проміжну фазу - маггеміт, по схемі магнетит - маггеміт - гематит [2, 3 та ін.].

Досвід збагачення залізистих кварцитів показує, що при рудопідготовці, особливо при тонкому перемелюванні $< 0,044$ мм, змінюються природна морфологія, гранулометрія, конституція мінералів, аж до утворення нових фаз [4].

Метою роботи було виявити зміни в структурі магнетитів різного складу при їх подрібненні в різних середовищах за допомогою структурних і магнітних методів.

Об'єктами дослідження були магнетитові кварцити Єристівського (4Є) і Інгулецького (ІНГ-4) родовищ, магнетити першого за даними РФА практично не змінені, а другого суттєво змінені. Крім того подрібнення проводили і магматичного магнетиту К (Ковдор).

Методами дослідження були термомагнітний аналіз (ТМА) і диференційний (ДТМА) та ферромагнітний резонанс (ФМР). ТМА проводили на пристрої для визначення температури Кюрі в градієнтному магнітному полі

з максимальним значенням 350 мТл в центрі зразків при нагріві та охолодженні із швидкістю 20°C/хв. за $T = 20\text{--}650^\circ\text{C}$ з обмеженим доступом повітря. Спектри ФМР реєстрували на радіоспектрометрі PE-1306 при кімнатній температурі. Додатково використовували дані рентгенофазового аналізу (РФА).

Експериментальні результати та їх обговорення.

РФА Параметр $a=0,8396$ для 4Є і 0,8383 нм для ІГН-4, тобто останній характерний для твердого розчину маггеміту в магнетиті (Mgh-Mag) або для магнетиту з домішковими іонами [3]. РФА 4Є після сухого подрібнення показав зміщення лише 1-го рефлексу з 0,48502 на $0,48495\pm 0,00001$ нм. Таке зміщення може вказувати на деяке зменшення параметру a , так як саме цей рефлекс найбільш чутливий до кристалохімічних змін в мінералах.

Магнітометрія, термомагнітометрія і ФМР. Намагніченість руди після перемелювання в тій чи іншій мірі після ТМА (M_{sc}) зменшується, практично не змінюється, а інколи збільшується (таблиця).

Таблиця. Магнітні характеристики та параметри спектрів ФМР магнетитових кварцитів після подрібнення в різних середовищах.

Зразок	ΔM , %	M_{so} , А·м ² /кг	M_{sc}	M_{so}/M_{sc}	Точки Кюрі, °С		Параметри спектрів ФМР, мТл			
					T_c^h	T_c^c	B_1	B_{res}	B_2	ΔB
1	-	21,0	17,0	0,81	547	559	60	100	175	115
2	40	7,7	7,5	0,97	569	571	-	-	-	-
3	30	9,5	9,5	1,00	556	561	-	-	-	-
4	25	11,0	9,8	0,89	563	564	-	-	-	-
5	25	10,8	9,8	0,90	557	553	60 60	200 100	200 150	140 90
6	30	10,0	8,5	0,85	551	569	-	-	-	-
7	45	7,5	6,0	0,80	564	571	-	-	-	-
8	30	10,2	9,7	0,95	553	568	-	-	-	-
9	30	9,6	8,8	0,91	563	577	-	-	-	-
10	30	11,5	10,2	0,89	567	574	60	120	270	210
11	30	9,5	10,2	1,07	549	572	60	100	200	140
12	5	35	31	0,88	562	560	60	95	150	90
13	10	24	24	1,00	546	550	-	-	-	-
14	8	25	26	1,04	559	567	-	-	-	-

Примітки; - не виявлено або не визначали; 1 - 4Є вихідний (0,6-1мм); перемелювання - 2 і 3 — сухе, 5 і 15 хв, 4-9 — вологе, рН=7, 1,88 і 12,3 - 5 і 15 хв, відповідно; 10,11 - ІГН-4, вихідний і 10 хв у Н₂О; 12-14 - К1 - вихідний, сухе 5 хв і 10 хв у Н₂О, відповідно. T_c^h , T_c^c – точки Кюрі по кривих нагрівання і охолодження, відповідно. ФМР — виділені - параметри після ТМА, 1-параметри вихідного, інші після перемелювання.

Так, ТМА вихідної руди 4Є показує повільне, без піків, зменшення M_{so} в інтервалі 300 - 500 °С при нагріванні, що призводить до його зменшення майже на 20 % після закінчення циклу нагрів/охолодження (M_{sc}). На кривій охолодження від 500 до 20 °С піки також не проявляються. Після сухого

перемелювання протягом 5 хв на кривій нагріву проявляються два піки зменшення M_s за 350 і 571 °С, а на кривій охолодження також 2 піки від магнетиту з $T_c=571$ і іншої феромагнітної фази (FM-фази) з $T_c=300$ °С. Відбулось значне зменшення намагніченості в інтервалі 350-500 °С ($\Delta M=40\%$). Аналогічне перемелювання протягом 15 хв призводить до появи на кривій ТМА-нагріву піків зменшення M_s біля 350, 420, 520 і 563 °С, а на кривій охолодження спостерігається практично один пік магнетиту з $T_c=553$ °С. Залишкова намагніченість M_{sc} повертається до вихідної M_{s0} (таблиця). Це означає, що збільшення часу такого перемелювання призводить, ймовірно, до збільшення дефектності магнетиту і його коерцетивної сили, що призводить до зменшення вкладу в сумарну намагніченість додаткових FM-фаз.

Подрібнення у вологому нейтральному середовищі призводить до аналогічних кривих ТМА при нагріванні з дещо іншими параметрами, але на кривих охолодження чітко проявляються дві FM-фази з T_c біля 320 і 420 °С після 5 хв і не проявляються після 15 хв. Зменшення M_s після ТМА в обох випадках біля 10%. Форми кривих ТМА зр. 4Є не змінюються і при перемелюванні у кислому і лужному середовищах. Так само як у нейтральному середовищі через 5 хв перемелювання на кривих ТМА до 500 °С у кислому і лужному середовищах проявляються дві або 3 домішкові FM-фази і вони практично зникають після 15 хв. Перемелювання у кислому середовищі призводить до суттєво більшого зменшення M_s після ТМА ніж в других середовищах.

Точки Кюрі магнетитів після перемелювання, як правило, збільшуються, за виключенням подрібнення у нейтральному вологому середовищі, що може вказувати на помітну магнетізацію магнетиту при нагріванні після подрібнення. Домішкові FM-фази проявляються біля 300-350, 400 і 500 °С їх природа поки що не зрозуміла. Можливо вони відносяться до пілоподібних (1-10 мкм) зерен магнетиту розсіяних в кварці і інших мінералах, які спостерігаються у цих і інших магнетитових кварцитах у відбитому світлі. Це припущення підтверджується тим, що вміст таких зерен (в основному мартиту) до 10%, як і їх вклад в намагніченість кварциту. Це припущення підтверджується і подрібненням суттєво зміненого магнетиту кварциту ІНГ-4.

ТМА вихідного зразка при нагріві подібна до вище згадуваних, але на кривій охолодження чітко проявляються FM-фази з T_c біля 350, 400 і 500 °С (рисунок). Після подрібнення у воді на кривій ДТМА нагрівання проявляється різке зменшення M_s при 400 з плечем при 380 °С і основне від магнетиту на 549 °С. а при охолодженні проявляються такі ж домішкові FM-фази з приблизно таким же вкладом в сумарну намагніченість. Незважаючи на значне зменшення M_s біля 400°С, вона різко збільшується після 572 °С і помітно перевищує вихідну після охолодження (рисунок, таблиця). Це підтверджує тезис про значні структурні порушення після подрібнення, принаймні, в помітно окислених магнетитах у природі.

Для перевірки такого припущення провели подрібнення ізометричних кристалів магматичного магнетиту К (Ковдор, фракція 1-0,6 мм) аналогічним способом.

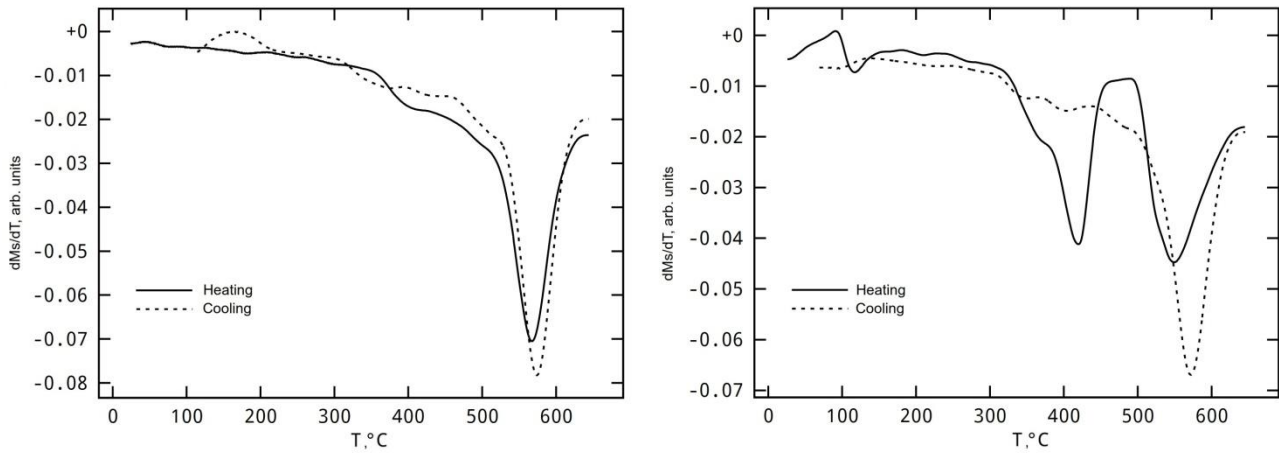


Рисунок. ДТМА вихідного (ліворуч) і подрібненого у воді (праворуч) зр. ІНГ-4.

ТМА вихідного зразка при нагріванні показує, що основне зменшення M_{sh} відбувається при 562 °С і значно менше - біля 400 і 500 °С. Крива охолодження практично повторює криву нагрівання і показує наявність, принаймні, крім магнетиту з $T_c=560$ °С, сліди домішкових феромагнітних фаз FM-фаз з T_c біля 320 і 400 °С. Відмітимо, що низькотемпературне окиснення поверхні зерен магнетиту дещо зменшує T_c , а намагніченість зменшилась на 12%. Сухе подрібнення у вібротліні з добавкою кварцу протягом 15 хв призводить до збільшення T_c магнетиту і його залишкової намагніченості, що практично компенсує зменшення M_s при окисненні. Перемелювання у водному середовищі значно збільшує T_c магнетиту і залишкова намагніченість стає дещо більшою за вихідну (таблиця).

Отже, перемелювання монокристалів магнетиту з деякими домішками призводить до помітних змін в його магнітній структурі. Зерна вихідного монокристалу (фракція 1-0,6 мм) практично не мали оболонки з інших оксидів заліза і при ТМА з обмеженим доступом повітря показують не значну кількість інших FM-фаз. Вклад в M_s цих фаз менше її зменшення за рахунок окиснення магнетиту. Виходячи з моделі окиснення магнетиту core/shel, де core магнетит, а оболонка - маггеміт і гематит [2], одержані результати показують помітно різний вплив подрібнення на магнетит без оболонки (К) і магнетит суттєво маггемітизований.

Спектри ФМР зр. 4Є після подрібнення протягом 5 хв у вологому нейтральному середовищі показали значну його маггемітизацію, а подрібнення маггемітизованого ІНГ-4 у воді навпаки призвело до покращення структури магнетиту. Так, ширина спектру до подрібнення 270 зменшується до 140 після подрібнення у воді, а її форма показує значне зменшення вкладу додаткових FM-фаз (таблиця).

Висновки Проведене дослідження впливу подрібнення на структуру магнетитів по різному окиснених в природі показало, що їх структура по різному змінюється при лабораторному прогріві вище точки Кюрі. Показано, що не залежно від способу і часу, після подрібнення слабо зміненого магнетиту точки Кюрі при охолодженні зміщуються в сторону високих температур. Таке зміщення, ймовірно, вказує на маггемітизацію структури магнетиту. При подрібненні у воді помітно маггемітизованого магнетиту, незважаючи на значне

низькотемпературне зменшення намагніченості, точка Кюрі зміщується до якісного магнетиту і залишкова намагніченість перевищує вихідну. Виявлено домішкові феромагнітні фази з T_c біля 300, 400 і 550 °С, які утворились при подрібненні, або були в рудах і проявились при подрібненні у зв'язку зі зміною намагніченості після прогрівання до високих температур. Припускається, що домішкові феромагнітні фази представляють мікроскопічні (1-10 мкм) зерна катіо-заміщених магнетитів різного складу і ступеню окиснення, розсіяних у кварці і інших мінералах руди.

Результати роботи можуть бути використані при підготовці руд до збагачення і при розробці схем виготовлення залізорудних котунів.

Література

1. *Schmigt E.R., Vermaas F.H.S.* Differential Thermal Analysis and cell dimensions of some natural magnetites // *American Mineralogist*, 1955. V. 40, No 7. P. 422—430.
2. *Zheng H., Schenk J., Spreitzer D., Wolfinger T., Daghagheleh O.* Review on the oxidation behaviors and kinetics of magnetite in particle scale // *Steel Research International*, 2021. V. 92, No 8, 2000687. P. 1—13.
3. *Boer C.B.* Rock-Magnetic Studies of Hematite, Maghemite and Combustion – Metamorphic Rocks. The Netherlands, Utrecht: Proefschrift, Utrecht University, 1999. 254 p.
4. *Пирогов Б.И., Поротов Г.С., Холошин И.В., Тарасенко В.Н.* Технологическая минералогия железных руд. Л: Наука, 1988. 304 с.