

УДК 549. 553. 31

<https://doi.org/10.30836/gbhgd.2024.32>

ФЕРОМАГНІТНІ ФАЗИ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ ЗА ДАНИМИ ТЕРМОМАГНІТОМЕТРІЇ ТА ФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

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

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної академії наук
України, Київ, Україна, akalinichenko@gmail.com

FERROMAGNETIC PHASES OF MAGNETITE QUARTZITES ACCORDING TO THERMOMAGNETOMETRY AND FERROMAGNETIC RESONANCE DATA

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

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of
Sciences of Ukraine, Kyiv, akalinichenko@gmail.com

Ferromagnetic phases of magnetite quartzites and changes in the magnetic structure of magnetites of the Kremenchug iron ore district were studied. In addition to magnetites with impurities, at least 4 types of cation-deficient magnetites with Curie points near 300, 350, 400, and 500 °C and inversion temperatures above 700 °C were found in the ores.

In magnetite in association with cumingtonite on DTMA, splitting of the peak of magnetite with $T_C = 546$ into peaks with $T_C = 517$ and 570 °C of approximately the same intensity was detected. It is shown that this phenomenon indicates the presence in the ore of two types of magnetite with $T_C = 502$ and 539 °C with greater and lesser coercive force, respectively.

Вступ Звичайними ферромагнітними фазами магнетитових кварцитів є феримагнітний магнетит і антиферромагнітний гематит. Не рідко в них проявляється і феримагнітний маггеміт. Крім того відомо, що окиснення магнетиту до гематиту може відбуватися через ряд проміжних фаз і зупинятись на різних стадіях з утворенням проміжних кеномагнетитів (катіон-дефіцитних магнетитів) від магнетиту до маггеміту [1,2] і від маггеміту до гематиту [3]. Проміжні фази окиснення мають значно більшу коерцетивну силу і залишкову намагніченість ніж магнетит і можуть впливати на ефективність збагачення таких руд, якості концентратів і технічні характеристики залізородних котунів.

Метою роботи було проведення дослідження деяких зразків магнетитових кварцитів методами РФА, термомагнітометрії і ФМР для виявлення проміжних фаз природного і лабораторного окиснення магнетиту і змін в його магнітній структурі.

Об'єктами дослідження були магнетитові кварцити Кременчуцького залізородного району з слабо зміненими магнетитами - 12 і 13Є (Єривівське родовище), але суттєво різними парагенезисами, кварц - кумінгтоніт - Fe-талк і кварц-гематит-Fe-талк, відповідно. Досліджувались зразки руди і слабомагнітних фракцій, індекси при назвах зразків - R і W, відповідно.

Методами дослідження були термомагнітний аналіз (ТМА), диференційний термомагнітний аналіз (ДТМА) та ферромагнітний резонанс (ФМР). ТМА проводили на пристрої для визначення температури Кюрі (T_C) в

градієнтному магнітному полі з максимальним значенням 350 мТл в центрі зразків при нагріві та охолодженні із швидкістю 20 і 60 °С/хв. за $T=20-730$ та $20-650$ °С з обмеженим доступом повітря і в аргоні. Спектри ФМР реєстрували на радіоспектрометрі PE-1306 при кімнатній температурі. Додатково використовували дані рентгенофазового аналізу (РФА).

Експериментальні результати та їх обговорення.

За даними РФА параметри елементарної комірки обох зразків $a=0,8396$, тобто практично не змінені магнетити, хоча у відбитому світлі в 12R слабо змінений, а в 13R помітно змінений магнетит.

Термічні залежності намагніченості насичення M_S досліджених руд і концентратів показують два або один слабкі екстремум в інтервалі температур 300 — 500 і основні за 500 — 570 °С при нагріванні і один при охолодженні від дещо різних магнетитів за складом і ступенем окиснення. Екстремуми зменшення M_S до 500 °С відносяться до інших феромагнітних фаз (ФМ-фаз) або низькотемпературного окиснення поверхні зерен магнетиту. Для концентратів дані не наведені, оскільки вони практично не відрізняються від руд через вмісту магнетиту. ТМА слабо магнітних фракцій з обмеженим доступом повітря і в аргоні показують суттєво різне зменшення M_S в інтервалі 300-500 °С, яке може вказувати на окиснення магнетиту та/або інверсію маггеміту. Збільшення або зменшення M_S кварциту після нагріву вище точки Кюрі магнетиту (580 °С) вказують на зміни в його магнітній структурі (окиснення Fe^{2+} , та впорядкування вакансій) [2]. Такі зміни при нагріві до 400 або 500 °С вказують на аналогічні процеси в низькотемпературних ФМ-фазах. Так, ТМА-1 зр.12ЄW з обмеженим доступом повітря при нагріві показує помітне падіння M_S поблизу 400 і суттєво більший пік на 546 °С. На ДТМА при охолодженні спостерігається розщеплення цього піку від магнетиту на 2 з $T_C=517$ і 570 °С приблизно однакової інтенсивності і серії низькотемпературних ФМ-фаз з T_C біля 400, 370, 300 і 230 °С з сумарним вкладом в намагніченість до 10% (рисунок, ліворуч).

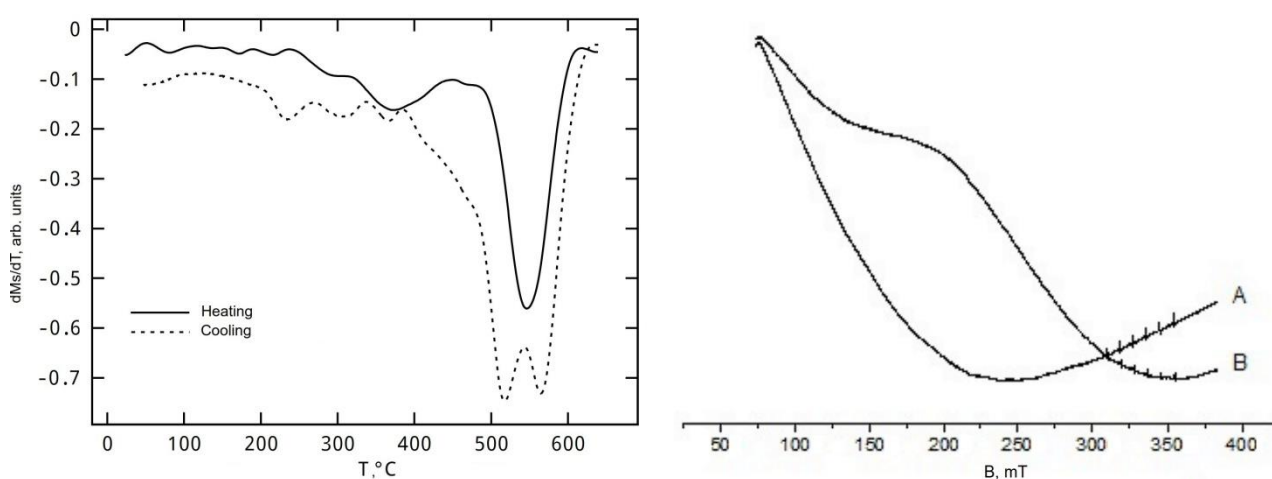


Рисунок. ДТМА-1 зр. 12ЄW (ліворуч) і його спектри ФМР, вихідного (А) і після ТМА (В, праворуч)

ТМА цього зразка в аргоні при нагріві показує помітне зниження M_S біля 370 і 420, основне за 551 °С, а при охолодженні основний пік на ДТМА за 532

°C не розділяється але плече біля 500 °C вказує на два піки. ДТМА зр. 12ЄW за 1-го циклу з доступом повітря, а 2-го в аргоні показує, що розділення основного піку на 2 зберігається і зберігаються піки низькотемпературних FM-фаз. Це означає, що розділення піку магнетиту може вказувати на твердий розчин маггеміту в магнетиті який при нагріві вище T_C розкладається на магнетит з $T_C=570$ і кеномагнетит (z-Mag) з $T_C=517$ °C або в зразку зерна двох різних магнетитів. Для перевірки цього припущення зр. 12ЄW розділили мокрим магнітним способом на дві фази — більш і менш магнітну 12ЄW-1 і 12ЄW-2 (таблиця). З таблиці видно, що з цього зразка можливо виділити магнетити з $T_C=502$ і 532 °C з більшою коерцетивною силою в першому. З цим, ймовірно, пов'язане різне збільшення залишкової намагніченості (M_R) після охолодження не залежно від атмосфери нагріву. Ці і низькотемпературні FM-фази слід відносити до кеномагнетитів дещо різного складу і ступеню окиснення.

На відміну від вище приведених, ДТМА зр.13ЄW з обмеженим доступом повітря при нагріві показує різке падіння M_S при 402 з плечем біля 330 і значно менший пік магнетиту при 580 °C, а при охолодженні залишається останній, а величина намагніченості зменшилась майже в 2 раз порівняно з вихідною (таблиця). Такі криві ТМА однозначно вказують на наявність в зразку магнетиту, а низькотемпературний мінімум може вказувати як на окиснення магнетиту, так і інверсію маггеміту до гематиту. ТМА в аргоні цього зразка показало помітні зменшення M_S біля 300, 370, різке зменшення за 495 з плечем біля 550 °C. На кривій охолодження зберігається плече 550 основного піку на 529 і незначні піки біля 400 і 330 °C. Таким чином, в цьому зразку проявляється незначна кількість низькотемпературних FM-фаз і помітні дві фази магнетиту — z-Mag1 з $T_C = 529$, який сильно окиснюється за 400 °C і Mag2 з T_C біля 550 °C. Розділення цього зразка таким же способом як і 12ЄW на 2 фракції показало в обох z-Mag1 з близькими T_C до аналогічної фази в зр. 12ЄW-2. Для уточнення магнітних властивостей цих FM-фаз вихідний зразок 13ЄW прогріли з відкритим доступом повітря до 350 °C, а потім провели ТМА в аргоні. ТМА такого окисненого зразка в аргоні показав два екстремуми M_S при нагріві і охолодженні— 360, 522 і 535, 360 °C, відповідно. Перший пік з $T_{C1}=360$ °C, вклад в M_S до 15%, представляє FM-фазу магнітна структура якої не змінюється при нагріві вище точки Кюри, а T_{C2} другої фази суттєво зміщується в сторону магнетиту. Це вказує на те, що при низькотемпературному окисненні магнетиту можуть утворюватись або проявлятись інші FM-фази. Для перевірки цього припущення записували спектри ФМР.

Спектр ФМР вихідного зразка 13ЄW представляє собою широку асиметричну лінію, профіль якої вказує на суперпозицію декількох FM-фаз — магнетиту і інших FM-мінералів з різним внеском в інтенсивність. Попередній прогрів на повітрі за $T=350$ °C протягом 20 хв призвів до суттєвої зміни форми спектру і його параметрів. Спектр змістився з резонансного магнітного поля $B_{рез} \sim 220$ до 270 мТ і звузився майже в 2 рази, зник профіль лінії який би вказував на наявність не зміненого магнетиту і наблизився до форми тетрагонального маггеміту або катіон-дефіцитного магнетиту. Після ТМА в аргоні до 730 °C

спектр змістився в сторону малого поля на $B_{рез} \sim 230$ мТ і розширився в $\sim 1,4$ рази (таблиця).

Отже, окиснення дещо зміненого магнетиту ($T_C=529$ °С) на повітрі призвело до помітних змін в магнітній структурі — точка Кюрі знизилась до 522 °С при нагріві і помітно збільшилась при охолодженні до 535 °С. Це підтверджує припущення, що такі параметри вказують на катіон-дефіцитні магнетити які утворюються при лабораторному або природному окисненні.

Спектр вихідного зразка 12ЄW подібний до попереднього, але після ТМА-1 з доступом повітря і наступним ТМА-2 в аргоні відбулось значне збільшення інтенсивності і появи другої компоненти з $B_{рез}=260$ і $\Delta B=180$ мТ але слабо змінений магнетит не окиснився (рисунок, праворуч).

Таблиця. Магнітні характеристики M_S , M_R ($A \cdot m^2/kg$) та параметри спектрів ФМР мінеральних FM-фаз магнетитових кварцитів

Зразок	M_S	M_R	Точки Кюрі, °С					Параметри спектрів ФМР, мТл			
			T_{C1}	T_{C2}	T_{C3}	T_{C4}	T_{C5}	B_1	B_{res}	B_2	ΔB
1	41,9	42,2	620	584	400	320	-	60	200	300	240
2	41,4	44,0	620	586	400	-	-	70	90	170	100
3	3,1	6,2	570	517	400	300	220	70	140	240	170
4*	-“-	6,0	500	532	400	350	-	-	-	-	-
5*	-“-	6,2	500	553	-	310	-	70, 170	260	350	180
6*	12,3	15,3	600	539	-	-	-	70	220	380	310
7*	0,35	0,90	600	502	420	380	-				
8	4,1	2,0	580								
9*	-“-	5,0	570	529	400	340	-				-
10*	19,6	20,4	600	540	500	400	-				
11*	1,3	1,4	620	538	-	320	-				
12*	0,41	1,0	600	535	-	320	-	110	230	360	250
13	4,1	-	-	-	-	-	-	170	270	360	190

Примітки: – не виявлено або не визначали; 1- ТМА-1 12ЄR і всіх зразків крім 5-го; 2-13ЄR; 3-12ЄW; 4-те саме; 5-ТМА-2,12ЄW після ТМА-1з доступом повітря, 6,7- 12ЄW-1,2, відповідно; 8-13ЄW; 9-те саме; 10,11- 13ЄW-1,2, відповідно; 12- 13ЄW після прогріву на повітрі за 350 °С; * – ТМА в аргоні. ФМР – параметри першої похідної сигналу, виділені спектри вихідних, інші, після ТМА; 13-13ЄW прогрітий на повітрі за 350 °С, 20 хв.

Отже, дані ТМА і ФМР показують різні типи магнетитів у слабо магнітних фракціях руд з кумінгтонітом і без нього. Точки Кюрі магнетитів цих руд дещо вищі ніж для стехіометричного, але на параметрах ґратки це не проявляється. Такі магнетити потрапляють в концентрати (їх вміст до 90 %), а у відходи потрапляють значно змінені окиснені зерна. Характерною ознакою ТМА цих руд є значна намагніченість вище T_C для магнетиту, що проявляється плечем на основних піках ДТМА за $T=600, 620$ °С (таблиця). Плече може означати наявність FM-фази близької до природного маггеміту, в якому завжди присутні іони Fe^{2+} [3], або деяку маггемітизацію магнетиту, яка не проявляється на параметрах елементарної комірки. Феромагнітні фази руд 12Є з $T_C= 584, 539, 532, 502$ і 13Є 586, 540, 538, 529 °С ми відносимо до магнетитів більших розмірів, дещо різного складу і ступеню окиснення. Так чи інакше, але основний внесок в

намагніченість дають менш змінені, а в залишкову - більш змінені з більшою коерцетивною силою. Чи пов'язані деякі відмінності T_C з помітно різним парагенезисом магнетитів цих руд і інших, покажуть подальші дослідження.

Всі мінеральні FM-фази з T_C до 500 °С, ймовірно, слід відносити до катіон-дефіцитних магнетитів менших розмірів, з різними домішками і більшого ступеню окиснення в природних умовах. Виключення можливе для фаз з T_C біля 300-350 і 220 °С, які можуть бути від магнезіофериту і лоугуфенгіту (ϵ -Fe₂O₃), відповідно [4].

Висновки. Проведене дослідження показало, що комплексне використання магнітних методів дозволяє виявляти феромагнітні фази і зміни в магнітній структурі магнетитів які не проявляються на дифрактограмах через малу їх кількість.

В слабо магнітних фракціях магнетитових кварцитів виявлено, крім магнетитів з домішками, принаймні 4 типи катіон-дефіцитних магнетитів з точками Кюрі біля 300, 350, 400 і 500 °С і температурами інверсії більше 700°С.

В магнетиті в асоціації з кумінгтонітом на ДТМА виявлено розщеплення піку магнетиту з $T_C = 546$ на піки з $T_C = 517$ і 570 °С приблизно однакової інтенсивності. Встановлено, що таке явище вказує на наявність в руді двох типів магнетиту з $T_C = 502$ і 539 °С з більшою і меншою коерцетивною силою, відповідно. Показано, що при цьому намагніченість кварциту збільшується майже в два рази в окиснювальній або інертній атмосферах. Вважається, що таке збільшення є показником ступеню дефектності структури магнетиту при окисненні в природних або лабораторних умовах.

Результати роботи можуть бути використані при оцінці технологічних характеристик магнетитових кварцитів при підготовці їх до збагачення і при оцінці параметрів залізородних котунів.

Література

1. *Morris R. C.* A Textural and Mineralogical Study of the Relationship of Iron Ore to Banded Iron-Formation in the Hamersley Iron Province of Western Australia // *Economic Geology*. 1980. Vol. 75, N1. P. 184-209.
2. *Boer C.B.* Rock-Magnetic Studies of Hematite, Maghemite and Combustion – Metamorphic Rocks Part II. Maghemite. The Netherlands, Utrecht: Proefschrift, Utrecht University. 1999. P. 137–176.
3. *Дир У.А., Хауи Р.А., Дж. Зусман.* Пороодообразующие минералы. Т.5.М:Мир, 1966. 408 с.
4. *Huifang Xu, Seungyeol lee, and Hongwu Xu.* Luogufengite: A new nano-mineral of Fe₂O₃ polymorph with giant coercive field // *American Mineralogist*. 2017. V.102, N4. P. 711–719.