

УДК 549.517.2/.521.5 : 542.06 : 543.429.3

Пономаренко О.М., Іваницький В.П., Дудченко Н.О., Польшин Е.В.

## ВИВЧЕННЯ ЗРОСТАННЯ НАМАГНІЧЕНОСТІ ГЕМАТИТОВИХ І ГЕТИТОВИХ РУД КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ ШЛЯХОМ ЇХ ВІДНОВЛЕННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ КРОХМАЛЮ

*Методами рентгенофазового аналізу, магнітних вимірів та месбауерівської спектроскопії вивчені зразки залізнослюдко-мартитового, залізнослюдко-магнетитового кварцитів і вохри Криворізького басейну та продукти їх термічної обробки в присутності крохмалю. Показано, що в процесі нагрівання відбувалось перетворення мінералів з антиферомагнітною структурою (складових вихідних руд) на магнетит, шпінельна магнітна структура якого має феромагнітні властивості. Отриманий аналітичний вираз для залежності намагніченості насичення від відносної площі компонент магнетиту в сумарних месбауерівських спектрах вихідних і термічно оброблених руд. Результати можуть бути використані при вдосконаленні технологій збагачення залізних руд.*

**Вступ.** Сучасні технології збагачення залізних руд малоефективні при використанні високодисперсних окиснених (гематитових, гетитових) руд, що приводить до їх вибраковки, збільшення кількості промислових відходів і, як наслідок, навантаження на довкілля. Залученню до використання таких руд сприятиме впровадження нових ефективних технологій їх збагачення через зміну структури та магнітних властивостей мінералів, які входять до складу окиснених руд. Ці зміни можуть бути викликані впливом на них зовнішніх факторів та середовища перебування. Один із шляхів такого впливу – застосування способу омагнічування слабомагнітних окиснених залізних руд і залізородних відходів для подальшої їх магнітної сепарації з використанням відновлювальних джерел сировини [7]. Сутність способу полягає в перетворенні слабомагнітних мінералів з антиферомагнітною структурою (гематит, гетит) на феромагнітний магнетит шляхом їх термічної обробки в присутності крохмалю як відновлювальної сировини. Перші результати

вивчення омагнічування деяких різновидів руд цим способом опубліковані [2, 9].

**Мета роботи** – дослідження впливу термічної обробки в присутності крохмалю на слабомагнітні окиснені залізісті кварцити та вохри, поширені в продуктивних і вмісних товщах залізородних родовищ Криворізького басейну.

**Зразки та методи їх дослідження.** Був досліджений матеріал проб залізнослюдко-мартитових (зразки 1-3), залізнослюдко-магнетитового (зразок 4) кварцитів та вохри (зразок 5). Термічна обробка зразків у присутності крохмалю (діапазон температур нагріву, швидкості нагріву-охолодження та співвідношення мас зразка та відновника) була виконана у відповідності з умовами, деталізованими в роботі [9].

Використані методи: 1) рентгенівський фазовий аналіз (РФА) – діагностика фаз; 2) магнітометрія – визначення намагніченості насичення ( $M_s$ ); 3) месбауерівська (ядерна гамарезонансна) спектроскопія на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  – визначення залізовмісних фаз, валентного, коор-

динаційного та магнітного стану катіонів заліза в структурах співіснуючих фаз.

**Експериментальні результати та їх обговорення.**

Результати мінералогічної ідентифікації фаз методом РФА та виміри намагніченості насичення вихідних та термооброблених зразків наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Деякі мінералогічні та магнітні характеристики матеріалу зразків

№	Мінеральні різновиди руд	Фазовий склад за даними РФА	$M_s, A \cdot m^2/kg$
1	кварцит залізнослюдко-мартитовий	кварц, гематит	2,3
1*	– ” –	кварц, гематит, магнетит	20,0
2	кварцит залізнослюдко-мартитовий	кварц, гематит	0,8
2*	– ” –	кварц, гематит, магнетит	20,0
3	кварцит залізнослюдко-мартитовий	кварц, гематит	0,7
3*	– ” –	кварц, гематит, магнетит	17,0
4	кварцит залізнослюдко-магнетитовий	кварц, гематит, магнетит	31,0
4*	– ” –	кварц, магнетит	44,0
5	вохра	кварц, каолінит, гетит, гематит	0,66
5*	– ” –	кварц, гематит (мало), магнетит	42,0

\* – зразок після його термічної обробки з крохмалем.

Діагностика фаз проводилась у відповідності з [12] за міжплощинними відстанями, визначеними за базальними рефlekсами дифрактограм. Визначення намагніченості насичення виконувалось за допомогою магнітометра з сенсором Холла. Калібрування приладу проводилось із використанням еталонного зразка чистого нікелю, намагніченість насичення якого при кімнатній температурі становила  $54,4 A \cdot m^2/kg$ .

Як видно з табл. 1, за даними РФА, фазовий склад перших трьох зразків був представлений гематитом і кварцом. В складі матеріалу зразка 4 поряд з названими фазами був присутній магнетит, а в матеріалі зразка 5 – каолінит і гетит. З наявністю в складі матеріалу зразка 4 магнетиту пов'язаний його високий показник намагніченості насичення ( $M_s = 31,0 A \cdot m^2/kg$ ).

Месбауерівські спектри (МС) були отримані за допомогою установки постійних прискорень з використанням джерела  $^{57}Co(Cr)$  при кімнатній температурі. Обробка МС виконана з використанням методу найменших квадратів за програмою Univem2. Отримані МС показані на рис. 1, а їх параметри наведені в табл. 2.

Кожний із МС перших трьох вихідних зразків апроксимований одним секстетом магнітного розщеплення, параметри якого відповідають резонансному поглинанню на ядрах іонів  $Fe^{3+}$  в структурі гематиту [8, 13, 15]. В МС

матеріалу зразка 3 (рис. 1e) виділений слабоінтенсивний дублет квадрупольного розщеплення з низьким значенням ІЗ (0,25 мм/с), який у відповідності з експериментально установленною залежністю ІЗ та КР для іонів заліза в структурі силікатів від їх координаційного числа [1] може бути пов'язаний з поглинанням на іонах  $Fe^{3+}$  в тетраедричній координації. Виходячи з даних РФА про наявність у складі руди кварцу, виділений дублет може бути пов'язаний з поглинанням іонів  $Fe^{3+}$  у тетраедричних позиціях його структури. Вхідження заліза до тетраедрів відображає умови функціонування середовища утворення мінералів. Для них характерні, переважно, середні температури гідротермально-метасоматичного процесу, збіднення Al і одночасне збагачення  $Fe^{3+}$ , а також лужна реакція та підвищений потенціал кисню [3].

В МС матеріалу вихідного зразка 4 (рис. 1g) поряд із секстетом гематиту виділені два секстети. Один з них із більшими значеннями  $H_{вн}$ , у відповідності з отриманими параметрами, приписаний нами поглинанню іонів  $Fe^{3+}$  в тетраедричних (А) позиціях, другий – сумарному поглинанню іонів  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  в октаедричних (В) позиціях структури магнетиту [8, 11, 13, 14].

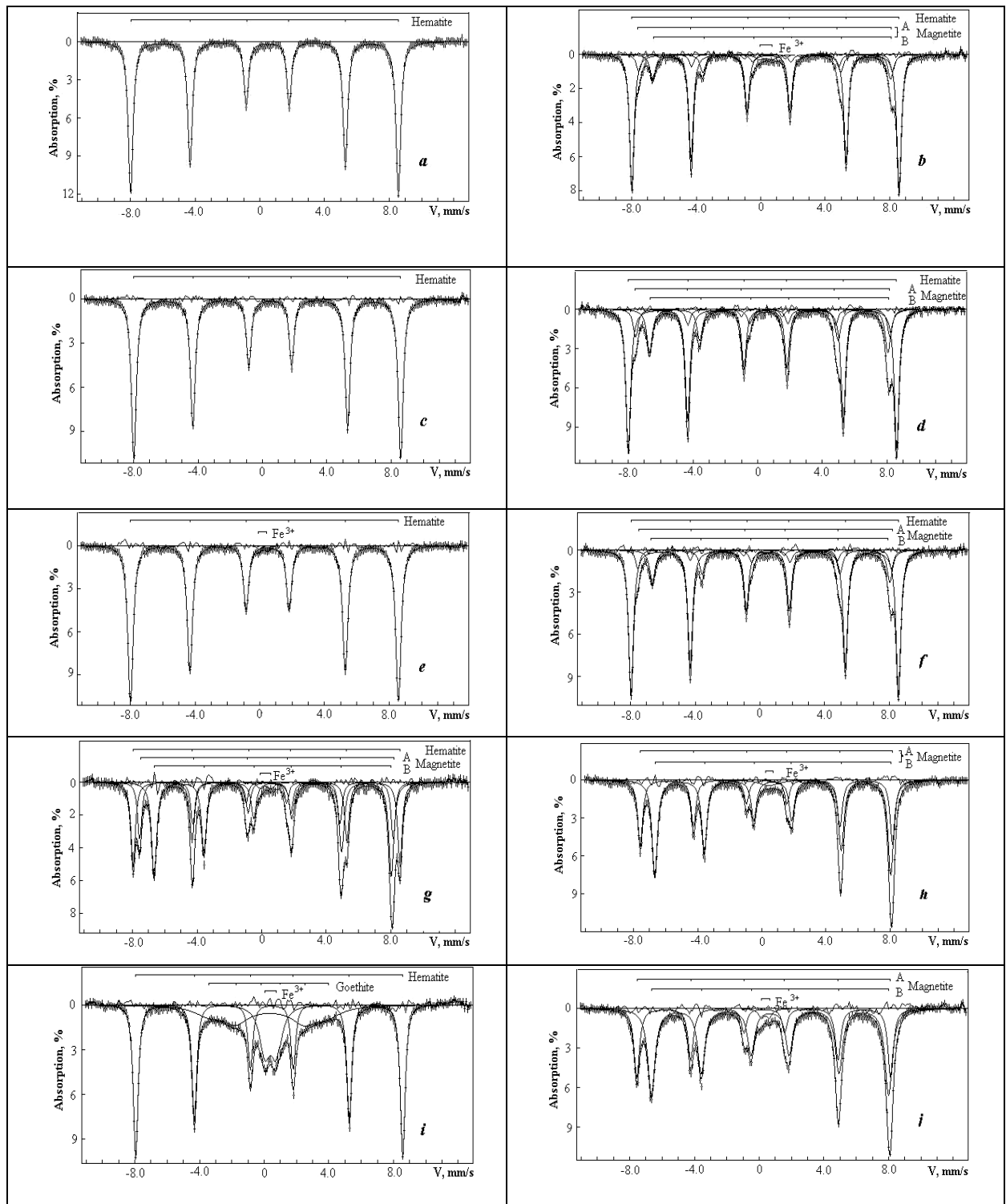


Рис. 1. Месбауерівські спектри зразків руд із Кривого Рогу: а, с, е, г, і – зразки 1-5; б, д, ф, h, j – зразки 1\* -5\*.

Нероздільність внеску в поглинання іонів заліза обох валентностей в октаедричних позиціях пояснюється швидким електронним обміном між ними за схемою Вервея [17]. У відповідності зі значенням відношення площ компонент  $S_A/S_B=0,5$ , магнетит діагностується як стехіометричний за складом [8, 18]. На відсутність порушень структурно обумовлених

співвідношень  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$  в октаедричних і тетраедричних позиціях вказують також низькі значення  $\Gamma$  ліній поглинання секстетів А і В. Параметри дублету  $Fe^{3+}$ , який виділений у спектрі матеріалу зразка 4, близькі таким для матеріалу зразка 3. Це дозволяє припустити їх аналогічну природу, пов'язану з кварцом.

Таблиця 2.

Параметри МС матеріалу зразків руд до і після їх термообробки з використанням крохмалю

Зразок	Фаза, іон	$H_{вн}$ , кЕ	$IЗ$ , мм/с	$KP$ , мм/с	$\Gamma$ , мм/с	$S$ , %	$S_A/S_B$	
1	гематит	513	0,37	0,20	0,35	100	-	
1*	гематит	514	0,37	0,19	0,33	73,1	0,591	
	магнетит	A	488	0,27	-0,03	0,35		9,1
		B	457	0,67	0,01	0,41		15,4
	$Fe^{3+}$	-	0,33	0,75	0,67	2,4		-
2	гематит	513	0,37	0,20	0,35	100,0	-	
2*	гематит	514	0,37	0,19	0,34	65,9	0,502	
	магнетит	A	487	0,26	0,06	0,36		11,4
		B	456	0,67	-0,01	0,41		22,7
3	гематит	514	0,37	0,19	0,36	99,3	-	
3*	$Fe^{3+}$	-	0,21	0,52	0,27	0,7	-	
	гематит	512	0,37	0,19	0,34	73,6	0,43	
	магнетит	A	486	0,25	-0,05	0,33		7,9
		B	455	0,67	0,01	0,41		18,5
4	гематит	512	0,37	0,19	0,33	33,3		0,501
	магнетит	A	486	0,27	0,00	0,31	21,7	
		B	455	0,67	0,00	0,37	43,3	
	$Fe^{3+}$	-	0,25	0,66	0,51	1,7	-	
4*	магнетит	A	488	0,28	-0,02	0,36	36,4	0,600
		B	456	0,66	0,00	0,40	60,7	
	$Fe^{3+}$	-	0,45	0,46	1,27	2,9	-	
5	гематит	512	0,37	0,16	0,35	57,1	-	
	гетит	235	0,29	0,15	0,21	27,9		
	$Fe^{3+}$	-	0,39	0,67	0,73	15,0		
5*	магнетит	A	486	0,28	-0,04	0,40	34,7	0,551
		B	454	0,65	0,00	0,54	63,0	
	$Fe^{3+}$	-	0,38	0,50	0,43	2,3	-	

$H_{вн}$  – внутрішнє магнітне поле на ядрі заліза;  $IЗ$  – ізомерний зсув відносно  $\alpha$ -заліза;  $KP$  – квадрупольне розщеплення;  $\Gamma$  – напівширина ліній поглинання;  $S$  – відносна площа компоненти.

Похибки вимірів  $H_{вн}$  –  $\pm 5$  кЕ;  $IЗ$ ,  $KP$ ,  $\Gamma$  –  $\pm 0,03$  мм/с,  $S$  –  $\pm 5\%$ .

\* – матеріал зразка після його термічної обробки з використанням крохмалю.

Присутність у центральній частині МС матеріалу вихідного зразка 5 (рис. 1i) прогину пояснюється проявами резонансними ядрами релаксаційного характеру, наявністю суперпарамагнетичних частинок у мінеральних складових матеріалу зразка. Такі спектри з заниженими значеннями магнітних надтонких полів

властиві слабо окристалізованому дрібно- та ультрадисперсному гетиту з деяким розподілом його частинок за розміром [8]. Суперпарамагнетизм у частинках таких розмірів обумовлений зміною під впливом теплових флуктуацій орієнтації векторів намагніченості відносно енергетично еквівалентних кристало-

графічних осей і порушеннями в структурі обмінних взаємодій. Такий стан реалізується при кімнатних температурах для частинок залізистих гідроксидів розміром не більше 20 нм [16]. Апроксимація й інтерпретація таких спектрів утруднена. МС матеріалу зразка 5 нами апроксимований сумою двох секстетів (один із них за аналогією з іншими зразками приписаний гематиту) і одного інтенсивного дублету  $Fe^{3+}$ . Другий менш інтенсивний секстет із  $H_{\text{вн}}=235$  кЕ і збільшеними значеннями  $KP=0,15$  мм/с ми приписали поглинанню  $Fe^{3+}$  у структурі слабо окристалізованого тонкодисперсного гетиту. Природа дублету  $Fe^{3+}$  з розширеними лініями може бути, головним чином, пов'язана з поглинанням суперпарамагнітних іонів  $Fe^{3+}$  у структурі ультрадисперсного гетиту і частково парамагнітних  $Fe^{3+}$  у структурі силікатів, які діагностовані РФА (табл. 1). Це припущення підтверджується термообробкою зразка, після якої внесок дублету в сумарний спектр зменшився від 15% до 2,3%. Зменшення інтенсивності дублету може бути пояснене фазовим перетворенням ультрадисперсного гетиту (12,7%) на магнетит.

Термічна обробка зразків у присутності крохмалю викликала появу в МС залізнослюдо-мартитових кварцитів (зразки 1\*-3\*) та вохри (зразок 5\*), а також зростання в спектрі залізнослюдо-магнетитового кварциту (зразок 4\*) двох секстетів магнітного розщеплення, пов'язаних з поглинанням різновалентними іонами заліза в нееквівалентних А-, В-позиціях структури магнетиту (рис. 1b, 1d, 1f, 1h, 1j, табл. 2). Ці перетворення підтверджуються даними РФА та зростанням значень  $M_S$  (табл. 1). Внесок компонент магнетиту в сумарні спектри термічно обробленого матеріалу зразків 1\*-5\* становив 24,5%, 34,1%, 26,4%, 97,1% і 97,7%, відповідно. При цьому внесок магнетиту вже в матеріалі вихідного зразка 4 становив 65%, тобто після термообробки виріс на 32,1%. Найбільше значення  $S_A+S_B=34,1\%$  серед МС матеріалу зразків 1\*-3\* однотипних руд (залізнослюдо-мартитових кварцитів) отримане для зразка 2\*. Максимальний ефект відновлення заліза та утворення магнетиту спостерігався для вохри (зразок 5\*), вихідний зразок якої представлений гематитом і гети-

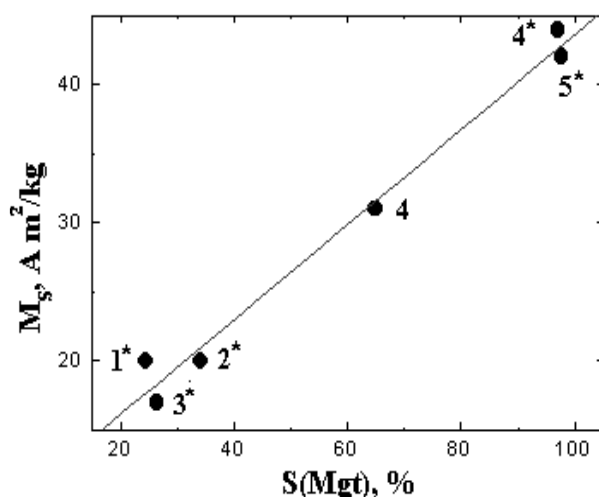
том. За значенням відношень  $S_A/S_B \sim 0,5$  всі магнетити за складом близькі до стехіометричних. Відхилення цих співвідношень від значень 0,5 можуть бути пояснені наявністю ізоморфних заміщень  $Fe \rightarrow Me$  (метал), окисненням октаедричних іонів  $Fe^{2+}$ , присутністю вакансій у структурних позиціях. Розподіл вакансій по нееквівалентних позиціях може бути як рівномірним, так і переважним на користь октаедричних позицій [4, 11].

Відсутність представницьких статистичних даних для окремих різновидів досліджених руд не дозволяє навести кореляції між їх фазовим складом та виходом реакцій утворення магнетиту. Низькі виходи феримагнітного магнетиту після термообробки залізнослюдо-мартитових кварцитів (при оптимальних значеннях масових співвідношень зразок/відновлювана компонента та параметрів температури та часу процесу) можуть бути пояснені різними динамічними характеристиками материнських фаз – гематитів. Відомо [5], що важливим фактором, який визначає різну активність гематиту в реакціях феритотворення, є ступінь досконалості його структури. Активність реакції перетворення гематиту на магнетит залежить від рухливості елементів його ґратки при перебудові. Активний стан полікристалічного гематиту залежить від параметрів його субструктури: розміру блоків, дефектів упаковки, мікрвикривлень елементів ґратки.

МС матеріалу зразка 5 (рис. 1i) апроксимовано сумою двох секстетів магнітновпорядкованих фаз – гематиту й гетиту, площі ліній поглинання (вміст заліза) під якими склали, відповідно, ~57 і 40%. Після термічної обробки з крохмалем МС матеріалу зразка 5\* представлений виключно секстетами магнетиту (рис. 1j). Це вказує на високу активність гетиту, порівняно з гематитом, у реакціях відновлення заліза, на низьку енергію активації цього процесу. Високу активність гетиту та гідроветиту в термічних процесах відновлення заліза в присутності крохмалю підтверджено іншими експериментами [6, 9]. Вірогідно, це пов'язане з внутрішньодифузійним газообміном у присутності води, яка активізує процес видалення

кисню зі структури (суміш  $H_2-H_2O$  має дифузійні переваги порівняно з  $CO-CO_2$ ) [10].

Утворення або збільшення концентрацій магнетиту в термічно оброблених зразках супроводжувалось зростанням намагніченості насичення. Залежність між значеннями  $M_S$  та відносними площами секстетів поглинання магнетиту в МС матеріалу досліджених зразків (рис. 2) описується лінійною функцією  $M_S=9,231+0,344S$  з параметром кореляції  $R=0,992$ .



**Рис. 2.** Залежність намагніченості насичення від відносної площі секстетів магнетиту в сумарних МС матеріалу зразків.

Цифрами вказані номери зразків.

### Висновки

1. Методами рентгенофазового аналізу, магнітних вимірів та месбауерівської спектроскопії досліджені особливості термічної обробки в присутності крохмалю (омагнічування) трьох різновидів криворізьких руд: залізнослюдко-мартитового (3 зразки), залізнослюдко-магнетитового (1 зразок) кварцитів і вохри (1 зразок). За даними РФА, руди першого різновиду представлені сумішшю гематиту та кварцу, другого – гематиту, магнетиту та кварцу, третього – гематиту, гетиту, кварцу та каолініту.

2. Омагнічування руд відбувалось як процес перетворення мінералів з антиферомагнітною структурою (складових вихідних руд) на

магнетит, шпінельній магнітній структурі якого властиві феромагнітні властивості.

3. Вихід магнетиту в реакції перетворення залежить від номенклатури та співвідношення мінеральних фаз, що входять до складу вихідної рудної сировини, та активності кожної із них у реакціях відновлення  $Fe^{3+}$ . Низькі виходи магнетиту після термообробки залізослюдко-мартитових кварцитів можна пояснити різними динамічними характеристиками материнської фази – гематиту. Важливим фактором, який визначає різну активність гематиту в реакціях феритоутворення, є ступінь досконалості його структури. Активність цієї реакції залежить від його пористості, рухливості при перебудові елементів його кристалічної ґратки. Активний стан полікристалічного гематиту залежить від параметрів його субструктури: розміру блоків, дефектів упаковки, мікрівкривлень елементів ґратки.

4. Найбільші виходи магнетиту отримані для вохри, значний вміст у складі якої належить гетиту. Саме йому в описаних умовах термообробки та присутності в його складі води ми відводимо провідну роль у фазових перетвореннях. Імовірно, висока активність гетиту в реакціях відновлення заліза пов'язана зі зростанням швидкості внутрішнього дифузійного газообміну в присутності води, що активізує процес видалення кисню із структури (суміш  $H_2-H_2O$  має дифузійні переваги порівняно з  $CO-CO_2$ ).

5. Оптимізація розглянутих процесів відновлення заліза в окиснених залізних рудах потребує розширення експериментів по вивченню впливу чинників, що визначають їх ефективність, а саме: наявності реакційно пасивних фаз із залізом у парамагнітній формі; співвідношень мас руда-відновник; діапазонів температур проходження та зміни швидкостей їх наростання (падіння); розміру реагуючих частинок; досконалості структури омагнічуваних фаз (параметрів їх субструктури: надлишкового вмісту кисню; наявності ОН-груп та хімічно зв'язаної води; розміру блоків, дефектів упаковки, мікрівкривлень елементів кристалічної ґратки, пористості). Від цих чинників залежить рухливість елементів ґратки реагую-

чих фаз при перебудові структури та активність останньої.

6. За даними месбауерівської спектроскопії та магнітних вимірів отриманий аналітичний вираз для залежності намагніченості насичення від відносної площі компонент магнетиту в сумарних МС матеріалу вихідних і термічно оброблених руд. Залежність дозволяє оцінювати значення  $M_S$  за вмістом магнетиту.

Результати можуть бути використані при вдосконаленні технологій збагачення малопродуктивних окиснених залізних руд.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Бенкрофт Г., Меддок А., Барнс Р. Применение эффекта Мессбауэра к минералогии силикатов. I. Силикаты железа с известной структурой / Физика минералов // Москва: Мир, 1971.– С. 179-204.
2. Брик А.Б., Іваницький В.П., Дудченко Н.А. и др. Фазовый состав табачных руд керченского железорудного бассейна и возможность их омагничивания / Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения – 2014). Материалы минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар, 19-22 мая 2014 г. // Сыктывкар: Геопринт, 2014.– С. 248-249.
3. Матяш І.В., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. и др. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов // Киев: Наукова думка, 1980.– 188 с.
4. Новиков С.И., Лебедева Е.М., Штольц А.К. и др. Распределение катионов в механо-синтезированном магнетите // ФТТ.– 2002.– 44, вып. 1.– С. 119-127.
5. Панченко Л.А., Фадеева В.И., Можяев А.П. Влияние параметров субструктуры на степень восстановления гематита в магнетит / Физикохимия прямого получения железа // Москва: Наука, 1977.– С. 153.
6. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Дудченко Н.А. и др. Преобразование наноразмерного природного гетита в магнетит при восстановлении ионов железа крахмалом / Наноразмерные системы. Строение, свойства, технологии (НАНСИС – 2013). Тезисы IV Международной конференции. Киев, 19-22 ноября 2013 г. // Киев.– 2013.– С. 105.
7. Пономаренко О.М., Брик О.Б., Дудченко Н.О. и др. Спосіб омагнічування слабомагнітних окислених залізних руд і залізорудних відходів для магнітної сепарації з використанням відновлювальних джерел сировини // Патент UA 82527 U. Бюл. № 15 від 12. 05. 2013 р.
8. Пономаренко О.М., Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. Властивості природних, синтетичних та біогенних оксидів і гідроксидів заліза за даними месбауерівської спектроскопії // Київ: Наукова думка, 2013.– 159 с.
9. Пономаренко О.М., Іваницький В.П., Брик О.Б. та ін. Перетворення природних оксидів і гідроксидів заліза з антиферомагнітною структурою в феромагнітні оксиди заліза за термічного відновлення іонів заліза крохмалем // Мінералогічний журнал.– 2014.– 36, № 3.– С. 92-97.
10. Руденко А.Н., Симонов В.К., Лагунов Ю.В., Руденко В.К. Кинетика восстановления железорудной части боксита газами и углеродом // В сб.: Физикохимия прямого получения железа. Москва: Наука, 1977. – С. 109-114.
11. Annersten H., Hafner S.S. Vacancy distribution in synthetic spinels of the series  $Fe_3O_4 - \gamma-Fe_2O_3$  // Z. Kristallogr.– 1973.– 137, №5-6. – P. 321-340.
12. ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data // Philadelphia, 1946-1969.
13. 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  $Fe^{57m}$  // Phys. Rev.– 1961.– 122, № 3.– P. 743-748.
14. Evans B.J., Haffner S.S.  $Fe^{57}$  hyperfine fields in magnetite ( $Fe_3O_4$ ) // J. Appl. Phys.– 1969.– 40, №3.– P. 1411-1413.
15. Kistner O.C., Sunyar A.W. Evidence for quadrupole interaction of  $Fe^{57m}$  and influence of chemical binding on nuclear gamma-ray energy // Phys. Rev. Lett.– 1960.– 4, №8.– P. 412-415.
16. Murad E. Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // Hyperfine Interactions.– 1998.– 40, №3.– P. 1411-1413.

17. Verwey E.J.W., Haryman P.W. *Electronic conduction and transition point of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) // Physica.* – 1941. – №8. – P. 979.

18. Volenik K., Seberini M., Neid J.A. *Mossbauer and X-ray diffraction study of nonstoichiometry in magnetite // Czech. J. Phys.* – 1975. – В 25, №9. – P. 1063-1074.

**ПОНОМАРЕНКО О.М., ІВАНИЦЬКИЙ В.П., ДУДЧЕНКО Н.О., ПОЛЬШИН Е.В. Вивчення зростання намагніченості гематитових і гетитових руд Криворізького басейну шляхом їх відновлення за допомогою крохмалю.**

*Резюме.* Омагнічування окиснених (гематитових і гетитових) руд Криворізького басейну проводилось шляхом їх термічної обробки в присутності крохмалю. Вихідні руди й продукти їх відновлення досліджувались методами рентгенофазового аналізу, магнітних вимірів та месбауерівської спектроскопії. В процесі омагнічування окиснених руд відбувалось перетворення мінералів з антиферомагнітною структурою (гематиту, гетиту) на магнетит. Для його шпінельної магнітної структури характерні ферромагнітні властивості. Кількість новоутвореного магнетиту залежить від співвідношення мінеральних фаз у складі вихідних руд та активності кожної із них у реакціях відновлення Fe<sup>3+</sup>. Отриманий аналітичний вираз, який характеризує залежність намагніченості насичення від відносної площі компонент магнетиту в сумарних месбауерівських спектрах вихідних і термічно оброблених руд та дозволяє оцінювати значення M<sub>S</sub> за вмістом магнетиту в складі руд. Результати досліджень можуть бути використані при вдосконаленні технологій збагачення бідних гематитових і гетитових залізних руд Криворізького басейну та інших регіонів.

**Ключові слова:** залізисто-кремниста формація, Криворізький басейн, гематит, гетит, магнетит, термічне відновлення окиснених залізних руд, рентгенофазовий аналіз, месбауерівська спектроскопія, магнітометрія.

**ПОНОМАРЕНКО А.Н., ІВАНИЦЬКИЙ В.П., ДУДЧЕНКО Н.А., ПОЛЬШИН Э.В. Изучение повышения намагниченности гематитовых и гетитовых руд Криворожского бассейна путем их восстановления с помощью крахмала.**

*Резюме.* Омагничивание окисленных (гематитовых и гетитовых) руд Криворожского бассейна проводилось путем их термической обработки в присутствии крахмала. Исходные руды и продукты их восстановления исследовались методами рентгенофазового анализа, магнитных измерений и месбауэровской спектроскопии. В процессе омагничивания окисленных руд происходило превращение минералов с антиферромагнитной структурой (гематита, гетита) в магнетит. Для его шпинельной магнитной структуры характерны ферромагнитные свойства. Количество новообразованного магнетита зависит от соотношения минеральных фаз в составе исходных руд и активности каждой из них в реакциях восстановления Fe<sup>3+</sup>. Получено аналитическое выражение, которое характеризует зависимость намагниченности насыщения от относительной площади компонент магнетита в суммарных месбауэровских спектрах исходных и термически обработанных руд и позволяет оценивать значение M<sub>S</sub> по содержанию магнетита в составе руд. Результаты исследований могут быть использованы при совершенствовании технологий обогащения бедных гематитовых и гетитовых железных руд Криворожского бассейна и других регионов.

**Ключевые слова:** железисто-кремнистая формація, Криворожский бассейн, гематит, гетит, магнетит, термическое восстановление окисленных железных руд, рентгенофазовый анализ, месбауэровская спектроскопия, магнитометрия.



**PONOMARENKO O.M., IVANITSKY V.P., DUDCHENKO N.O., POLSHYN E.V. Studying magnetization increase in hematite and goethite ores of Kryvyi Rih by their reducing using starch.**

*Summary.* Magnetization increase in different types of ores from Kryvyi Rih (ferruginous quartzites and ochre) by their reducing with starch was studied by the methods of X-Ray diffraction, magnetometry and Mossbauer spectroscopy. It was shown by XRD method that two samples were mixture of quartz and hematite, and the third one predominantly consisted of goethite. Saturation magnetization ( $M_s$ ) for three initial samples was  $<1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ . The data of Mossbauer spectroscopy showed that the phase transformation of initial samples led to appearance of components related to formation of magnetite in their resonance spectra. Saturation magnetization of samples after transformation was  $20\text{-}40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ .

Magnetization increase occurs due to transformation of minerals with antiferromagnetic structure (goethite and hematite) into magnetite (mineral with spinel structure being ferromagnetic). Magnetite yield in reaction of phase transformations depends on ratio of mineral phases in initial ores and their activity in reactions of iron (III) reduction.

The analytical expression for dependence of saturation magnetization on relative area of magnetite components in integral Mossbauer spectra of initial ores and ores after transformation was obtained. Such dependence allows evaluating the values of saturation magnetization by magnetite content in ores.

The presence of antiferromagnetic minerals in oxidized iron ores significantly reduces the profitability of their usage in ore concentrates creation, and deteriorates the environmental problems of iron regions by increasing the waste volume. Thus, the possibility of effective transformation of minerals with the antiferromagnetic structure into magnetite was shown.

Obtained results can be useful for improving the technologies of oxidized iron ores beneficiation.

**Key words:** banded iron formation, Kryvyi Rih basin, hematite, goethite, magnetite, thermal reduction of oxidized iron ores, X-Ray diffraction, Mossbauer spectroscopy, magnetometry.

*Надійшла до редакції 20 лютого 2015 р.  
Представив до публікації проф. В.Д.Євтехов.*