

УДК 549.731.13.057 : 544.178

**В.П. Іваницький¹, О.М. Пономаренко¹, О.Б. Брик¹,
Н.О. Дудченко¹, Е.В. Польшин², Я.В. Редько³, В.В. Овсієнко¹**

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, бульв. Акад. Вернадського, 36
E-mail: Polshin@imp.kiev.ua

³ Київський національний університет технологій та дизайну
01601, м. Київ-11, Україна, вул. Немировича-Данченка, 2
E-mail: yanet82@mail.ru

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ З КРОХМАЛЕМ РУД КЕРЧЕНСЬКОГО ЗАЛІЗОРУДНОГО БАСЕЙНУ НА ЇХНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗА ДАНИМИ МЕССБАУЕРІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

За допомогою методів мессбауерівської спектроскопії, РФА та магнітометрії досліджено вплив термічної обробки в присутності крохмалю на фазові перетворення і магнітні властивості чотирьох зразків тютюнових руд із Керченського залізорудного басейну. Термічна обробка призводила до перетворення гетиту, який входить до складу вихідних зразків руд і має антиферромагнітну структуру, на магнетит з феримагнітною структурою. Для гетиту тютюнових руд характерно входження води до структури і прояв ізоморфізму $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$. Входження діаманітного Al в структуру гетиту спричиняє зниження внутрішніх магнітних полів ($H_{\text{вн}}$) на ядрах Fe^{3+} у структурних підгратках гетиту з різним ступенем упорядкування ізоморфного елементу. Ізоморфна здатність та занижені магнітні характеристики материнської фази (гетиту) в процесі термообробки передаються дочірнім фазам — гематиту і магнетиту. Входження Al до структури магнетиту є причиною зниження не тільки значень $H_{\text{вн}}$ на ядрах заліза в його структурі, але і значень намагніченості насичення (M_s). Оцінено межі зміни вмісту Al у вихідних зразках тютюнових руд (0,046—0,08 мол. %) та в гематиті у складі перетворених зразків (0,086—0,149 мол. %). Показано, що значення M_s термооброблених зразків тютюнових руд із деяким вмістом у загальній масі магнетиту було значно нижчим від таких значень для залізистих кварцитів різних типів із Криворіжжя після такої ж термообробки. Аномальність значень M_s для перетворених тютюнових руд пояснено наявністю у структурі магнетиту ізоморфних заміщень заліза діаманітними іонами алюмінію. Результати можуть бути використані для удосконалення методів збагачення тютюнових руд Керченського залізорудного басейну.

Ключові слова: Керченський залізорудний басейн, мессбауерівська спектроскопія, магнітометрія, крохмаль, гетит, гематит, магнетит, ізоморфізм $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$, оксид заліза, гідроксид заліза.

Вступ. У зв'язку з низькою якістю сировини і нерентабельністю її переробки Керченський залізорудний басейн був законсервований. Більшість залізних руд басейну (до 70 %) складають тютюнові руди [4]. Мінеральний і хімічний склад руд різний. Серед мінералів тютюнових

руд наявні: гетит, гідрогетит, гідроферихлорит, феримонтморилоніт, манганосидерит, віваніт, керченіт, пірит, глауконіт. Серед уламків трапляються польові шпати, кварц. Залізозмісні фази тютюнових руд переважно представлені гетитом. Хімічний склад [4], %: FeO — 1—9, Fe₂O₃ — 34—55, SiO₂ — 14—32, Al₂O₃ — 0,7—5,5, MgO — 1,5—3,0, TiO₂ — 0,1—0,45. Частково Fe і Mg входять у карбонатні мінерали разом з CaO (1—3,0 %) та MnO (0,1—1,1 %).

© В.П. ІВАНИЦЬКИЙ, О.М. ПОНОМАРЕНКО,
О.Б. БРИК, Н.О. ДУДЧЕНКО, Е.В. ПОЛЬШИН,
Я.В. РЕДЬКО, В.В. ОВСІЄНКО, 2016

Імовірно, що із впровадженням нових методів збагачення та комплексної переробки тютюнових руд їх промислове та економічне значення зросте. Один із шляхів удосконалення технологій переробки тютюнових руд може бути пов'язаний зі зміною структури та магнітних властивостей їхніх залізистих мінеральних складових. Наприклад, шляхом фазових перетворень антиферомагнітних складових руд (гематиту та гетиту) на феромагнітні (магнетит) за методикою, яка передбачає термічну обробку руди в присутності крохмалю [15].

Мета роботи — дослідження впливу на фазовий склад та магнітні характеристики керченських тютюнових руд термічної обробки у присутності крохмалю.

Вивчено чотири вихідні зразки керченських тютюнових руд (зр. 1, 2, 3, 4). Термічно оброблені їх різновиди позначено 1*, 2*, 3* і 4* відповідно. Результати хімічних аналізів цих зразків наведено в табл. 1. Привертає увагу підвищений вміст усіх окрім заліза петрогенних елементів (особливо Al) у всіх зразках. Видно, що склад вивчених руд відповідає середнім показникам для цього типу руд, за [4].

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА) — діагностика мінеральних фаз; магнітометрія — визначення намагніченості насичення (M_s); мессбауерівська (ядерна гамарезонансна) спектроскопія на ядрах ^{57}Fe — діагностика залізистих фаз та визначення валентного, координаційного і магнітного стану катіонів заліза у структурах одночасно наявних фаз.

Діагностику фаз із використанням РФА виконано відповідно до [16] за міжплощинними відстанями, визначеними за базальними рефlekсами дифрактограм. Визначення намагніченості насичення проведено на магнітометрі з сенсором Хола, призначеному для вимірювання параметрів петлі гістерезису. Калібрування приладу для вимірів намагніченості здійснено за еталонним зразком із відомим значенням намагніченості насичення. Як ета-

лон використано зразок чистого нікелю, намагніченість насичення якого за кімнатної температури становила $54,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$.

Термічну обробку зразків у присутності крохмалю проведено відповідно до методики, деталізованої у роботі [15], а саме визначення діапазону температури нагрівання, швидкості нагрівання та охолодження, співвідношення маси зразка та відновника.

Експериментальні результати та їх обговорення. Мессбауерівські спектри (МС) усіх вихідних зразків (рис. 1) подібні за структурою і характеризуються прогином у центрі та розширеними і асиметричними лініями магнітного розщеплення. Такі перехідні спектри спостерігаються у разі колапсу секстетів надтонкого магнітного розщеплення і появи синглетів чи дублетів поглинання суперпарамагнітних нанодисперсних частинок із широким профілем розподілу їх за розміром. Суперпарамагнетизм у частинках такого розміру зумовлений зміною під впливом теплових флуктуацій орієнтації векторів намагніченості відносно енергетично еквівалентних кристалографічних осей і порушеннями в структурі обмінних взаємодій. Як відомо [18], такий стан реалізується за кімнатної температури для частинок залізистих гідроксидів розміром не більше 20 нм. Апроксимація й інтерпретація таких спектрів значно ускладнена. Простий поділ релаксійних спектрів на фери- і суперпарамагнітні складові з ігноруванням розподілу частинок за розміром призводить до помилкових висновків і до зниження цінності отриманих результатів [6]. Відомо [18], що використання параметрів МС масивних зразків для інтерпретації спектрів нанорозмірних об'єктів неприйнятне, оскільки величина надтонких полів на ядрах атомів наночастинок залежить від флуктуації їхніх магнітних моментів. Для частинок з об'ємом V надтонке поле $H_{\text{вн}}$ на ядрі заліза за температури T визначено формулою:

$$H_{\text{вн}}(T, V) = H_0(1 - kT/2KV),$$

Таблиця 1. Результати хімічного аналізу тютюнових руд Керченського залізорудного басейну, ваг. %
Table 1. Chemical analysis of Kerch iron ores, wt. %

Номер зразка	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	S	CO ₂	В. п. п.	Сума
1	0,39	58,34	12,39	1,10	1,55	3,48	1,063	0,960	0,061	0,47	17,74	97,544
2	0,96	53,41	15,00	1,06	1,49	3,75	1,103	0,990	0,080	0,95	18,30	96,793
3	1,42	50,77	17,14	1,00	1,77	3,98	0,957	1,00	0,127	1,17	18,40	97,734
4	0,45	36,65	16,84	1,06	1,26	5,28	0,902	0,440	0,096	0,61	17,87	101,268

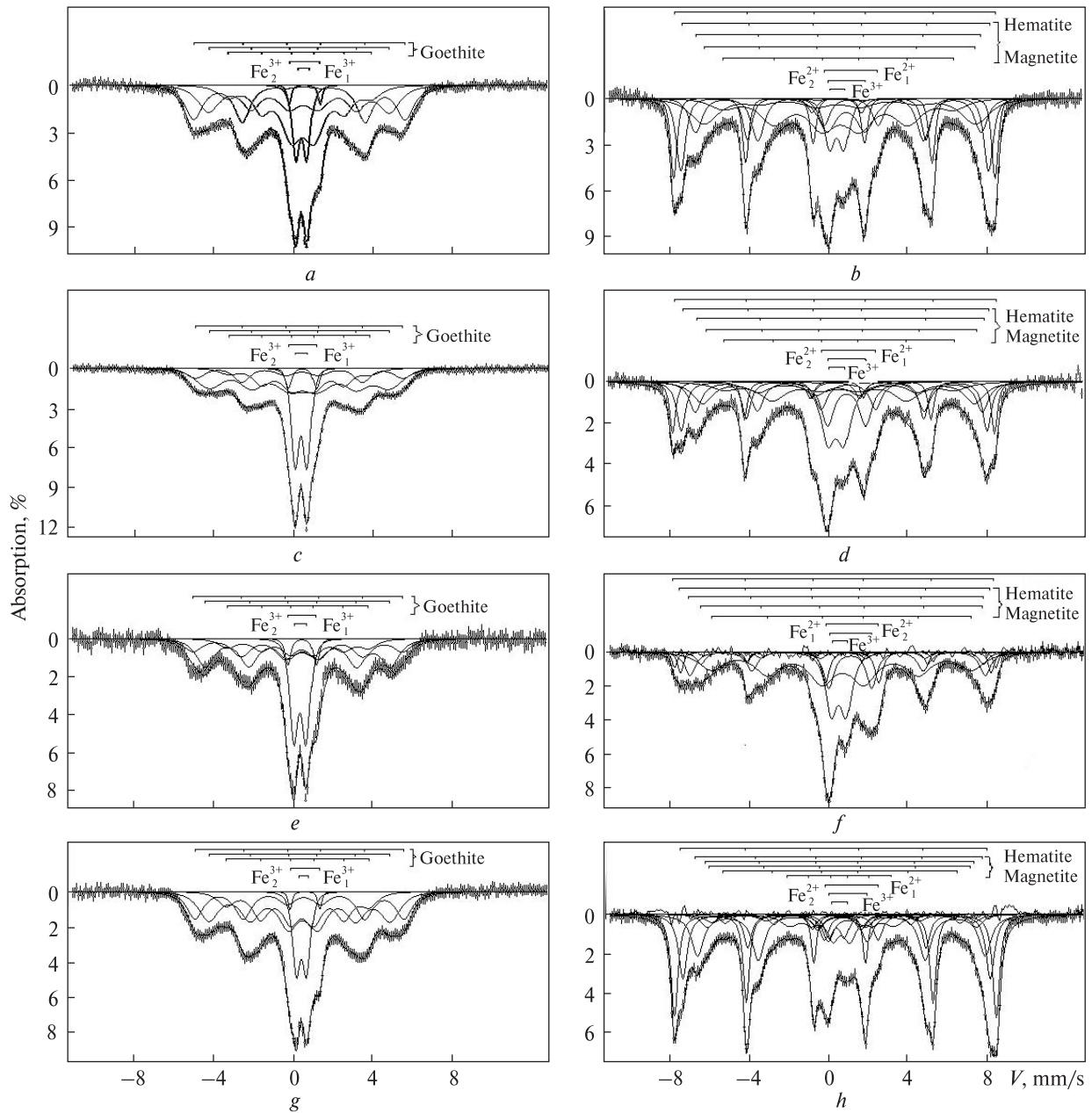


Рис. 1. МС тютюнових руд Керченського залізорудного басейну: *a, c, e, g* — вихідні зразки 1, 2, 3 і 4 та *b, d, f, h* — зразки 1*, 2*, 3*, 4* після фазових перетворень

Fig. 1. Mossbauer spectra of Kerch iron ores: *a, c, e, g* — initial samples 1, 2, 3, 4 and *b, d, f, h* — samples 1*, 2*, 3*, 4* after phase transformations

де H_0 — магнітне поле у відсутності магнітних флуктуацій, k — константа Больцмана, K — константа магнітної анізотропії. Формула вказує також, що зі зменшенням розміру частинок магнітне поле на ядрі зменшується. Ця залежність пояснює значне розширення резонансних ліній, оскільки наночастинки мають деякий розподіл за розміром. Ускладнює питання те, що сама процедура математичного поділу сумарних ліній на складові, рознесені між со-

бою на відстань меншу від Γ , є некоректною [11]. Це додатково знижує однозначність інтерпретації таких спектрів. Критеріями достовірності є задовільне значення параметрів кореляції та фізична сутність параметрів спектрів. Тому поділ таких спектрів на складові та інтерпретація в залежності від суб'єктивних підходів можуть бути різними.

За допомогою даних щодо реставрації розподілу внутрішніх магнітних полів секстетів і

Таблиця 2. Параметри мессбауерівських спектрів титюнових руд Керченського залізородного басейну
Table 2. Parameters of Mossbauer spectra of Kerch iron ores

Номер зразка	Фаза	Позиція іона	$H_{\text{вн}}$, кЕ	ІЗ	КР	Г	S, %	χ^2
				мм/с				
1	Гетит	Fe_1^{3+}	328	0,37	0,21	1,1	26	1,398
		Fe_2^{3+}	281	0,36	0,23	1,31	29	
		Fe_3^{3+}	223	0,36	0,17	1,18	33	
	ПМФ	Fe_1^{3+}	0	0,53	1,52	0,25	2	
	СПМФ	Fe_2^{3+}	0	0,39	0,55	0,43	10	
1*	Гематит	Fe^{3+}	502	0,37	0,22	0,32	14	1,835
	Магнетит	$\text{Fe}^{3+}(A)$	481	0,34	0,12	0,51	21	
		$\text{Fe}_1^{2,5+}(B)$	451	0,52	0,09	0,80	18	
		$\text{Fe}_2^{2,5+}(B)$	427	0,56	0,02	0,73	7	
		$\text{Fe}_3^{2,5+}(B)$	395	0,60	0,00	0,91	7	
		$\text{Fe}_4^{2,5+}(B)$	353	0,60	0,00	0,62	3	
		$\text{Fe}_5^{2,5+}(B)$	168	0,60	0,02	0,80	12	
	ПМФ	Fe_1^{2+}	0	1,07	2,73	0,57	4	
		Fe_2^{2+}	0	0,86	1,94	0,75	6	
Fe^{3+}		0	0,35	0,68	0,56	6		
2	Гетит	Fe_1^{3+}	323	0,33	0,15	1,10	14	1,632
		Fe_2^{3+}	281	0,38	0,23	1,63	41	
		Fe_3^{3+}	220	0,36	0,15	1,20	22	
	ПМФ	Fe_1^{3+}	0	0,43	1,39	0,37	3	
	СПМФ	Fe_2^{3+}	0	0,37	0,59	0,47	20	
2*	Гематит	Fe^{3+}	502	0,37	0,20	0,37	13	1,765
	Магнетит	$\text{Fe}^{3+}(A)$	477	0,34	0,02	0,54	16	
		$\text{Fe}_1^{2,5+}(B)$	448	0,57	0,02	0,80	19	
		$\text{Fe}_2^{2,5+}(B)$	427	0,57	0,02	0,72	7	
		$\text{Fe}_3^{2,5+}(B)$	393	0,59	-0,02	0,91	8	
		$\text{Fe}_4^{2,5+}(B)$	349	0,56	0,00	0,63	3	
		$\text{Fe}_5^{2,5+}(B)$	168	0,60	0,02	0,9	13	
	ПМФ	Fe_1^{2+}	0	1,06	2,63	0,60	5	
		Fe_2^{2+}	0	0,88	1,93	0,75	7	
Fe^{3+}		0	0,36	0,70	0,60	9		
3	Гетит	Fe_1^{3+}	326	0,34	0,22	1,11	24	0,988
		Fe_2^{3+}	2876	0,36	0,26	1,08	35	
		Fe_3^{3+}	219	0,36	0,20	1,05	16	
	ПМФ	Fe_1^{3+}	0	0,47	1,39	0,33	4	
	СПМФ	Fe_2^{3+}	0	0,37	0,61	0,48	21	

Номер зразка	Фаза	Позиція іона	$H_{\text{вн}}$, кЕ	ІЗ	КР	Г	S , %	χ^2
				мм/с				
3**	Гетит	Fe_1^{3+}	490	0,48	0,24	0,33	32	0,957
		Fe_2^{3+}	474	0,48	0,25	0,47	33	
		Fe_3^{3+}	435	0,49	0,23	1,51	20	
	ПМФ	Fe_1^{3+}	0	0,47	1,14	0,42	6	
	СПМФ	Fe_2^{3+}	0	0,45	0,54	0,42	10	
3*	Гематит	Fe^{3+}	499	0,38	0,23	0,35	4	1,274
	Магнетит	$\text{Fe}^{3+}(A)$	480	0,29	0,02	0,56	13	
		$\text{Fe}_1^{2,5+}(B)$	469	0,52	0,00	0,61	7	
		$\text{Fe}_2^{2,5+}(B)$	445	0,50	0,02	0,91	13	
		$\text{Fe}_3^{2,5+}(B)$	435	0,62	0,02	0,65	6	
		$\text{FeFe}_4^{2,5+}(B)$	406	0,63	0,02	1,02	12	
		$\text{Fe}_5^{2,5+}(B)$	353	0,50	0,02	0,47	2	
	ПМФ	Fe_1^{2+}	0	1,11	2,63	0,51	8	
		Fe_2^{2+}	0	1,08	1,95	0,69	13	
Fe^{3+}		0	0,40	0,86	0,77	22		
4	Гетит	Fe_1^{3+}	325	0,38	0,23	0,99	23	1,088
		Fe_2^{3+}	282	0,36	0,17	1,21	38	
		Fe_3^{3+}	223	0,30	0,23	1,01	25	
	ПМФ	Fe_1^{3+}	0	0,55	1,44	0,23	2	
	СПМФ	Fe_2^{3+}	0	0,39	0,51	0,46	12	
4*	Гематит	Fe^{3+}	502	0,37	0,21	0,34	26	2,450
	Магнетит	$\text{Fe}^{3+}(A)$	480	0,33	0,02	0,53	17	
		$\text{Fe}_1^{2,5+}(B)$	449	0,57	0,02	0,75	21	
		$\text{Fe}_2^{2,5+}(B)$	419	0,53	-0,02	0,72	6	
		$\text{Fe}_3^{2,5+}(B)$	408	0,62	0,00	0,90	4	
		$\text{FeFe}_4^{2,5+}(B)$	366	0,62	-0,01	0,62	3	
		$\text{Fe}_5^{2,5+}(B)$	162	0,58	-0,01	0,80	10	
	ПМФ	Fe_1^{2+}	0	1,06	2,66	0,57	4	
		Fe_2^{2+}	0	0,89	1,92	0,70	5	
Fe^{3+}		0	0,34	0,78	0,53	4		

П р и м і т к а. $H_{\text{вн}}$ — внутрішнє магнітне поле на ядрах заліза; ІЗ — ізомерний зсув відносно α -Fe; КР — квадрупольне розщеплення; Г — напівширина лінії поглинання, S — відносна площа компоненти, %. Похибки визначення ІЗ, КР, Г — $\pm 0,05$ мм/с, $H_{\text{вн}}$ — ± 5 кЕ, S — ± 5 %; * — зразки після нагрівання; ** — спектр, отриманий за температури рідкого азоту.

N o t e. H_{inn} — inner magnetic field on iron nuclei; ІЗ — isomeric shift relatively to α -iron; КР — quadruple splitting; Г — half-width of the absorption lines; S — relative area of component, %. Accuracy: ІЗ, КР, Г — ± 0.05 mm/s, H_{inn} — ± 5 kE, S — ± 5 %; * — samples after thermal treatment; ** — the spectrum got at the liquid nitrogen temperature.

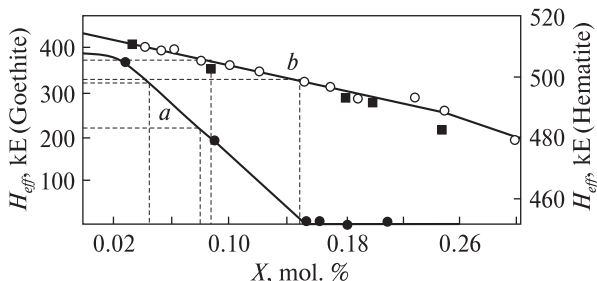


Рис. 2. Залежність H_{eff} від вмісту Al (X , мол. %) в алюмовмісних зразках гетиту (a) та гематиту (b) [13]. Пунктирними лініями показано межі зміни значень X для гетиту вихідних зразків тютюнових руд та гематиту Керченського залізородного басейну в зразках після термообробки з крохмалем

Fig. 2. Dependence of H_{eff} on the Al content (X , mol. %) in the Al-inclusive samples of goethite (a) and hematite (b) [13]. Dotted lines are shown the ranges of X -value changes for goethite from initial samples of Kerch iron ores and hematite in the samples after thermal treatment with starch

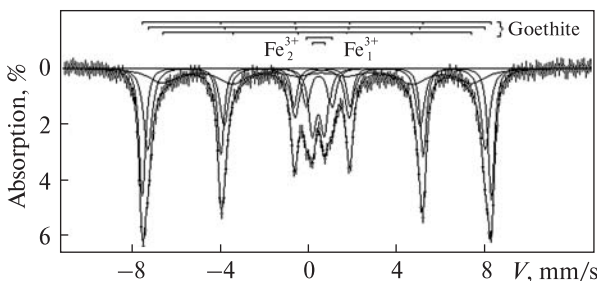


Рис. 3. Мессбауерівський спектр зр. 3** тютюнової руди Керченського залізородного басейну за температури рідкого азоту

Fig. 3. Mossbauer spectrum of sample 3** of Kerch iron ore at liquid nitrogen temperature

квадрупольних розщеплень дублетів МС вихідних зразків, які були отримані з використанням програми *Distri*, всі спектри (рис. 1, a , c , e , g) було апроксимовано набором із трьох секстетів магнітного розщеплення та двох дублетів квадрупольного розщеплення іонів Fe^{3+} в фазах із залізом у парамагнітному (ПМФ) і суперпарамагнітному (СПМФ) стані.

Параметри виділених компонент наведено в табл. 2.

Вказані секстети з заниженими значеннями магнітних надтонких полів та великими значеннями квадрупольних розщеплень властиві слабкоокристалізованому дрібно- і ультрадисперсному гетиту (гідрогетиту) з деяким розподілом його частинок за розміром [9]. Багатоконтактність МС гетиту відображає наявність ізоморфних заміщень типу $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Me}$

(метал) з різним їх упорядкуванням у структурі. Головним із ізоморфних елементів у структурі гетиту може бути Al, на що вказує його підвищений вміст у рудах (табл. 1). Такі заміщення, як і зниження кристалічності, супроводжуються зменшенням значень надтонких магнітних полів у МС гетиту [12, 13, 20]. За неупорядкованого заміщення Fe^{3+} діамагнітними катіонами Al, які володіють нульовими магнітними моментами, з різною ймовірністю порушується обмінна взаємодія у структурних ланцюжках залізо — залізо та залізо — кисень — залізо, що порушує цілковиту компенсацію спінів в антиферромагнітній підґратці. Збільшення компонентності МС гетиту також може бути пов'язане із виникненням різних комбінацій оточень Fe^{3+} у структурі внаслідок утворення деяких варіантів слабких водневих зв'язків із молекулами води [2]. У відповідності з експериментально встановленою залежністю $H_{\text{вн}}$ від заміщень $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ для алюмовмісних гетитів [13], що спостерігається в МС гетитів тютюнових руд, зміни $H_{\text{вн}}$ від 328 до 219 кЕ (табл. 2; рис. 2) можуть бути пояснені та оцінені входженням у них Al $\sim 0,046\text{--}0,08$ мол. %.

Дублети Fe^{3+} мають подвійну природу. Вони можуть відповідати як суперпарамагнітним частинкам гетиту, так і домішковим залізистим мінералам. Дублет, який ми позначили як СПМФ, з розширеними лініями та меншими значеннями ІЗ та КР, на нашу думку, переважно пов'язаний з поглинанням іонів Fe^{3+} у суперпарамагнітних частинках гетиту. Це твердження підкріплюється тим, що інтенсивність цього дублета зменшується в спектрі зразка 3** за температури рідкого азоту від 21 до 10 % (рис. 3; табл. 2). Другий дублет (ПМФ), інтенсивність якого за зменшення температури практично залишається незмінною, ми пов'язали з парамагнітними іонами Fe^{3+} у структурі домішкових мінералів. Наявність таких мінералів у тютюнових рудах підтверджується результатами РФА, хімічного аналізу (див. табл. 1) та даними, наведеними в [4]. Серед мінералів-домішків гетиту за даними РФА діагностовані кварц та деякі види мінералів із групи слюд.

Зменшення інтенсивності дублета пов'язано з тим, що в мессбауерівському експерименті за температури рідкого азоту (77 К) для частинок певних розмірів виконується умова, коли температура спостереження сягає межі нижчої від температури блокування спін-ґраткової релаксації ($T < T_g$). За цієї температури суперпара-

магнітний синглет чи дублет трансформуються в секстет магнітного розщеплення. Підкреслимо, що різним розмірам частинок відповідають різні значення температури блокування.

Сумарний внесок дублетів пара- і суперпарамагнітної природи у МС зразків 1, 2, 3 і 4 становить 12, 23, 25 і 13 % відповідно.

Значення намагніченості насичення для кожного із вихідних зразків — менше $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$.

Зазначимо, що отримані нами дані задовільно корелюють з результатами вивчення керченських руд іншими авторами [14]. У МС гідроgetиту керченських руд вони теж спостерігали суперпарамагнітний дублет, який за температури рідкого азоту трансформувалася в секстет. Розширення ліній МС у [14] пов'язано з високою дисперсністю гідроgetиту, який вміщував підвищену кількість води (порівняно з формулою моногідрату заліза) та з ізоморфним входженням Al до його структури.

Термічна обробка наших зразків руд у присутності крохмалю супроводжувалась ускладненням їхніх МС (рис. 1, b, d, f, h). Велика півширина сумарних ліній поглинання секстетів та їх асиметрія у бік нульових швидкостей вказують на багатокомпонентність спектрів. Прогин у спектрах, пов'язаний з релаксацією магнітних моментів наночастинок, зменшився. Це може бути пояснено деяким укрупненням частинок після термообробки або ж утворенням фаз з температурою блокування спін-граткової релаксації, рівною або вищою від кімнатної температури. Прийнята нами схема апроксимації МС термічно оброблених зразків (сім секстетів магнітного розщеплення, два дублети квадрупольного розщеплення Fe^{2+} і один Fe^{3+}) дозволила отримати допустимі значення параметрів кореляції та фізично прийнятні параметри для утворених фаз. Для отримання прийнятних параметрів обрахування ускладнених спектрів для деяких із параметрів вводили обмеження їхньої зміни. Серед фаз, діагностованих методом РФА, — гематит, магнетит, кварц.

Виділені нами секстети магнітного розщеплення з найбільшими значеннями $H_{\text{вн}}$ в МС кожного із перетворених зразків, керуючись відомими значеннями параметрів МС оксидів і гідроксидів заліза [8, 17, 19], були приписані резонансному поглинанню Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури гематиту. Дещо занижені значення $H_{\text{вн}}$, порівняно з такими для масивного стехіометричного гематиту, можна пояснити високою дисперсністю частинок та на-

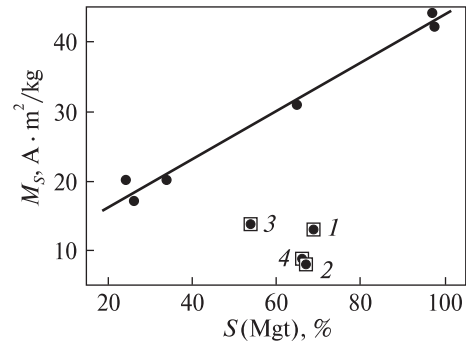


Рис. 4. Залежність намагніченості насичення (M_s) від відносних площ компонентів магнетиту в МС перетворених зразків 1*, 2*, 3*, 4* тютюнових руд Керченського залізорудного басейну і залізних руд Криворіжжя

Fig. 4. Dependence of saturation magnetization (M_s) on relative areas of magnetite components at Mossbauer spectra of transformed samples 1*, 2*, 3*, 4* of Kerch iron ore and Kryvyi Rih iron ore

явністю ізоморфізму $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$. Такі твердження використані авторами [14] для пояснення зменшення значень $H_{\text{вн}}$ в МС гематиту, отриманого відпалюванням алюмінійвмісного гідроgetиту за $T = 700^\circ \text{C}$.

Співставивши отримані нами значення $H_{\text{вн}}$ гематитових компонент МС термооброблених руд (499—504 кЕ) і залежність $H_{\text{вн}} = f[X(\text{Al})]$, наведену на рис. 2 і встановлену в роботі [13], ми оцінили заміщення Al у цих гематитах: $\sim 0,086$ — $0,149$ мол. %.

Шість інших секстетів із меншими, ніж у гематиту, значеннями $H_{\text{вн}}$ та близькими до нуля значеннями квадрупольного розщеплення властиві для шпінельних граток з кубічною симетрією і приписані нами катіонам заліза у структурі магнетиту. При цьому секстет з найбільшими значеннями $H_{\text{вн}} = 477$ — 481 кЕ відповідає за поглинання Fe^{3+} в тетраедричних (A) позиціях його структури, а інші п'ять — поглинання іонами Fe^{3+} і Fe^{2+} , які пов'язані електронним обміном за схемою Вервея, в октаедричній (B) позиції [21]. Зменшені значення $H_{\text{вн}}$ для секстетів Fe^{3+} (A) і $\text{Fe}^{2,5+}$ (B) свідчать про наявність ізоморфізму $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ у структурі магнетиту. Виходячи зі значень співвідношень $S(A)/S(B)$, що дорівнюють 0,447; 0,320; 0,325 і 0,386 для магнетиту в складі зразків 1*, 2*, 3* і 4*, відповідно, ізоморфізм в їхніх структурах більше проявлений в A-позиціях. Відомо [3], що іони Al^{3+} можуть заселяти октаедричні і, частково, тетраедричні позиції в оксидах зі структурою шпінелі. Заміщення в октаедричній B-

підгратці іонів Fe^{3+} за ізовалентного ізоморфізму елементами-домішками Al^{3+} спричиняє вихід із електронного обміну еквівалентної частини Fe^{3+} і відповідне збільшення внеску секстету $Fe^{3+}(A)$ в площу сумарного спектра, а також і співвідношення $S(A)/S(B)$. Вихід магнетиту після термічної обробки зразків 1*, 2*, 3* і 4* становив 68; 66; 53 і 61 % відповідно. Вихід магнетиту залежить від активності (рухливості елементів) ґраток вихідних (гетит) і проміжних (гематит) фаз у термічних реакціях відновлення Fe^{3+} і фазових перетворень. Високу активність гетиту та гідрогетиту в термічних процесах відновлення заліза в присутності крохмалю ми констатували в попередніх публікаціях [1, 7, 9]. Ймовірно, це пов'язано з внутрішнім дифузійним газообміном у присутності води, яка активує процес видалення кисню зі структури (суміш H_2 — H_2O має дифузійні переваги порівняно з CO — CO_2) [10].

Відомо [5], що важливим фактором, який визначає різну активність гематиту в реакціях феритоутворення, є ступінь досконалості його структури. Активний стан полікристалічного гематиту залежить від параметрів його субструктури: розміру блоків, дефектів упаковки, мікрвикривлень елементів ґратки, пористості.

Значення намагніченості насичення, які для вихідних зразків руд були менші за $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, для термооброблених зразків зросли і становили 12,9; 7,93; 13,65 і $8,64 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Це значно нижче від значень M_S , отриманих нами для такого вмісту магнетиту в сумарних масах перетворених залізистих кварцитів різних типів із Криворіжжя (рис. 4). Точки розташування перетворених тютюнових руд у полі функції $M_S = f(S(\text{Mgt}), \%)$ займають окрему ділянку, яка лежить поза межами розташування точок криворізьких руд. Для останніх залежність між значеннями M_S та відносними площами секстетів поглинання магнетиту в МС омагнічених різновидів руд описується лінійною функцією

$$M_S = a + \epsilon \cdot S$$

з параметром кореляції $R = 0,992$, де $a = 9,231 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, а $\epsilon = 0,344 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг} \cdot \%$.

Аномальність значень M_S для перетворених тютюнових руд може бути пояснена наявністю в структурі магнетиту ізоморфних заміщень заліза діаманітними іонами алюмінію.

Висновки. Таким чином, термічна обробка зразків тютюнових руд проходила як процес перетворення гетиту — мінералу з антиферо-

магнітною структурою на магнетит. Мінеральний та хімічний склад тютюнових руд змінюються у широких межах. Режим формування руд відповідав проявам ізоморфізму $Fe^{3+} \rightarrow Me$ (метал). Головним залізозмісним мінералом у складі руд є високодисперсний гетит з різним вмістом води у структурі та ступенем прояву ізоморфізму. Домінує як ізоморфний елемент у гетиті діаманітний Al, який спричиняє зниження магнітних характеристик ($H_{\text{вн}}$) підґраток гетиту різного ступеня впорядкування. Вхідження Al до структури магнетиту призводить до зменшення намагніченості насичення і ефективності магнітної сепарації.

Використавши відомі залежності внутрішніх магнітних полів на ядрах заліза від вмісту Al у структурах гетиту та гематиту [13], ми оцінили межі зміни вмісту Al в гетиті вихідних зразків тютюнових руд (0,046—0,08 мол. %) та в залишковому гематиті в складі зразків після термообробки з крохмалем (0,086—0,149 мол. %).

Виходячи зі значень співвідношень площ A і B -компонент МС магнетиту [$S(A)/S(B) < 0,5$], отриманого після термообробки руд, констатовано наявність ізоморфних заміщень $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ переважно в A -підгратці структури магнетиту. Вхідження Al до структури гетиту, гематиту і магнетиту викликає зменшення значень $H_{\text{вн}}$ на ядрах заліза. Вихід магнетиту в термічних реакціях перетворень гетиту, ймовірно, залежить від ступеня досконалості структури, рухливості елементів ґраток.

Значення намагніченості насичення термооброблених зразків тютюнових руд з деяким вмістом магнетиту в загальній масі становили 12,9; 7,93; 13,65 і $8,64 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, що значно нижче від таких значень для зразків залізистих кварцитів різних типів із Криворіжжя після їх термообробки з крохмалем. Аномальність значень M_S для перетворених тютюнових руд пояснено наявністю у структурі магнетиту ізоморфних заміщень заліза діаманітними іонами алюмінію.

Параметри термообробки тютюнових руд (співвідношення відновлювальних і відновлюваних фаз, температурний і часовий режим), які були запропоновані в [15], не відповідають умовам повного переведення руд у феромагнітну фазу і потребують подальшого корегування.

Отримані результати можуть бути використані для удосконалення методів збагачення тютюнових руд Керченського залізорудного басейну.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брик А.Б., Іваницький В.П., Дудченко Н.А., Польшин Э.В., Влайков Г.Г. Фазовый состав табачных руд керченского железорудного бассейна и возможность их омагничивания // Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения — 2014): Материалы минерал. сем. с междунар. участием (Сыктывкар, ИГ Коми УрО РАН, 19—22 мая 2014 г.). — Сыктывкар : Геопринт, 2014. — С. 248—249. — [Электрон. ресурс]. — Режим доступа : <http://geo.komisc.ru/component/content/article/106-scientific-publication/scientific-publication/238-yushkins2014>.
2. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразбаева Т.К. Исследование эффекта Мессбауэра в гидрогетите // Кристаллография. — 1970. — 21, вып. 4. — С. 774—781.
3. Коровушкин В.В. Применение мессбауэровской спектроскопии для решения геолого-минералогических задач (на примере некоторых силикатов, окислов и гидроокислов железа) : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — М., 1978. — 28 с.
4. Металічні і неметалічні корисні копалини України : У 2 т. Т. 1. Металічні корисні копалини / Д.С. Гурський, К.Є. Єсипчук, В.І. Калінін, Є.О. Куліш, С.В. Нечасев, Ю.І. Третяков, В.О. Шумлянський; Наук. ред. М.П. Щербак, О.Б. Бобров. — К.-Львів : Центр Європи, 2006. — 740 с.
5. Панченко Л.А., Фадеева В.И., Можяев А.П. Влияние параметров субструктуры на степень восстановления гематита в магнетит // Физикохимия прямого получения железа. — М. : Наука, 1977. — 153 с.
6. Петров Ю.И. Физика малых частиц. — М. : Наука, 1982. — 359 с.
7. Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Лютов В.П., Силаев В.И. Преобразование наноразмерного природного гетита в магнетит при восстановлении ионов железа крахмалом // Тез. IV Междунар. конф. "Наноразмерные системы. Строение, свойства, технологи" (НАНСИС — 2013) (Киев, 19—22 нояб. 2013 г.). — Киев, 2013. — С. 105.
8. Пономаренко О.М., Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. Властивості природних, синтетичних та біогенних оксидів і гідроксидів заліза за даними мессбауерівської спектроскопії. — К. : Наук. думка, 2013. — 159 с.
9. Пономаренко О.М., Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О., Польшин Е.В. Перетворення природних оксидів і гідроксидів заліза з антиферомагнітною структурою в феромагнітні оксиди заліза за термічного відновлення іонів заліза крохмалем // Мінерал. журн. — 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 // Физикохимия прямого получения железа. — М. : Наука, 1977. — С. 109—114.
11. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. — М. : Наука, 1979. — 285 с.
12. Ткачева Т.В. Методика количественного фазового анализа железосодержащих компонентов боксидов методом ЯГР // Новые данные по геологии бокситов : Сб. науч. тр. ВИМС. — 1976. — Вып. 4. — С. 121—129.
13. Ткачева Т.В., Умнова Е.Г. Об особенностях синтетических и природных алюмосодержащих гетитов и гематитов // Новые данные о минералах. — М. : Наука, 1982. — Вып. 30. — С. 200—205.
14. Яхонтова Л.К., Андреева Н.Я., Ципурский С.И., Науменко Н.И. Новые данные по минералогии и условиям формирования керченских железных руд // Минерал. журн. — 1985. — 7, № 2. — С. 29—47.
15. Пат. UA 82527 U. Спосіб омагнічування слабомагнітних окиснених залізних руд і залізорудних відходів для магнітної сепарації з використанням відновлювальних джерел сировини / О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, В.В. Янишпольський, О.О. Юшин. — Опубл. 12.05.2013, Бюл. № 15.
16. ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. — Philadelphia, 1946—1969.
17. 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 Fe⁵⁷ of the 14.4 keV gamma radiation from Fe^{57m} // Phys. Rev. — 1961. — 122, No 3. — P. 743—748.
18. Dickson D.P.E., Berry F. Mossbauer Spectroscopy. — Cambr. Univ. Press, 1986.
19. 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, No 8. — P. 412—415.
20. Murad E., Schwertmann U. The influence of aluminium substitution and crystallinity of the mossbauer spectra of goethite // Clay Miner. — 1983. — 18, No 3. — P. 301—312.
21. Verwey E.J.W., Haryman P.W. Electronic conduction and transition point of magnetite (Fe₃O₄) // Physica. — 1941. — No 8. — P. 979.

Надійшла 10.03.2016

REFERENCES

1. Brik, A.B., Ivanitskiy, V.P., Dudchenko, N.O., Polshin, E.V. and Vlayikov, H.H. (2014), *Problemy i perspektivy sovremennoj minyeralogiyi (Yushkinskiye chtyeniya - 2014)*, Materialy minyeral. sem. s mezhdunar. uchastiyem, 19-22 maya 2014 h, IG Komi SC UB RAS, Geoprint, Syktyvkar, Rep. Komi, Russia, pp. 248-249, available at: <http://geo.komisc.ru/component/content/article/106-scientific-publication/scientific-publication/238-yushkins2014>.
2. Gendler, T.S., Kuz'min, R.N. and Uzarbayeva, T.K. (1970), *Kristallografiya*, Vol. 21 Vyp. 4, pp. 774-781.

3. Korovushkin, V.V. (1978), *Prinyenyeniye mesbauerovskoy spektroskopiy dlya ryeshyeniya geologo-myneralogicheskikh zadach (na pryemyere nyekotorykh silikatov, okislov u gidrookislov zhelyeza)*, Avtoref. dis. kand. geol.-mineral. nauk, Moscow, 28 p.
4. Gurs'kii, D.S., Yesipchuk, K.Yu., Kalinin, V.I., Kulish, Ye.O., Nechayev, S.V., Tretyakov, Yu.I. and Shumlyans'kyi, V.O. (2006), *Metalichni i nemetalichni korisni kopalini Ukrainy*, Vol. 1, *Metalichni korisni kopaliny*, in Shcherbak, M.P. and Bobrov, O.B. (eds), Tsentr Evropy, Kyiv-L'viv, Ukraine, 740 p.
5. Panchenko, L.A., Fadyeyeva, V.I. and Mozhayev, A.P. (1977), *Fizikokhimiya pryamogo poluchyeniya zhelyeza*, Nauka, Moscow, 153 p.
6. Petrov, Yu.I. (1982), *Fiziika malykh chastyts*, Nauka, Moscow, 359 p.
7. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Ljutoyev V.P. and Silayev V.I. (2013), *Tez. IV Mezhdunar. konf. "Nanorazmyerniye sistemy. Stroyeniye, svoystva, tyekhnologiyi" (NANSIS - 2013)*, Kyiv, 19-22 noyabrya 2013 g., Kyiv, Ukraine, p. 105.
8. Ponomarenko, O.M., Ivanitskiy, V.P., Brik, A.B. and Dudchenko, N.O. (2013), *Vlasyvosty pryrodnykh, sintetichnykh ta biogenykh oksydiv i gidroksydiv zaliza za danymy mesbauerovskoy spektroskopiy*, Naukova dumka, Kyiv, Ukraine, 159 p.
9. Ponomarenko, O.M., Ivanitskiy, V.P., Brik, A.B., Dudchenko, N.O. and Polshin, E.V. (2014), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 36 No 3, pp. 92-97.
10. Rudenko, A.N., Symonov, V.K., Lagunov, Yu.V. and Rudenko, V.K. (1977), *Fizikokhimiya pryamogo polucheniya zhelyeza*, Nauka, Moscow, pp. 109-114.
11. Tykhonov, A.N. and Arsyenin, V.Ya. (1979), *Metody resheniya nekorrektnykh zadach*, Nauka, Moscow, 285 p.
12. Tkachyeva, T.V. (1976), *Noviye danniyе po gyeologiyi boksytov*, Sb. nauch. tr. VIMS, Vyp. 4, pp. 121-129.
13. Tkachyeva, T.V. and Umnova, Ye.G. (1982), *Ob osobyennostyakh sintyeticheskyykh i pryrodnykh alyumosodyerzhatchikh getitov i gematitov*, *Noviye danniyе o minyeralakh*, Vyp. 30, Nauka, Moscow, pp. 200-205.
14. Yakhontova, L.K., Andreyeva, N.Ya., Tsypurskiy, S.I. and Naumenko, N.I. (1985), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 7 No 2, pp. 29-47.
15. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpol'skiy, V.V. and Yushyn, O.O. (2013), *Sposib omahnichuvannya slabomahnitnykh oksydenykh zaliznykh rud i zalizorudnykh vidkhodiv dlya mahnitnoyi separatsiyi z vykorystannyyam vidnovlyuval'nykh dzherel syrovyny*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, UA, Pat. No 82527 U.
16. (1946-1969), *ASTM. Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data*, Philadelphia.
17. Bauminger, R., Cohen, S.G., Marinov, A. and Ofer, S. (1961), *Phys. Rev.*, Vol. 122 No 3, pp. 743-748.
18. Dickson, D.P.E. and Berry, F. (1986), *Mossbauer Spectroscopy*, Cambr. Univ. Press, Cambridge.
19. Kistner, O.C. and Sunyar, A.W. (1960), *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 4 No 8, pp. 412-415.
20. Murad, E. and Schwertmann, U. (1983), *Clay Miner.*, Vol. 18 No 3, pp. 301-312.
21. Verwey, E.J.W. and Haryman, P.W. (1941), *Physica*, No 8, p. 979.

Received 10.03.2016

В.П. Іваницький¹, А.Н. Пономаренко¹, А.Б. Брик¹,
Н.А. Дудченко¹, Э.В. Польшин², Я.В. Редько³, В.В. Овсиенко¹

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. Н.П. Семеново НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² Інститут металлофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
03680, г. Київ-142, Україна, бульв. Акад. Вернадського, 36
E-mail: Polshin@imp.kiev.ua

³ Київський національний університет технологій та дизайну
01601, МПС Київ-11, Україна, ул. Немировича-Данченко, 2
E-mail: yanet82@mail.ru

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ С КРАХМАЛОМ РУД КЕРЧЕНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО БАСЕЙНА НА ИХ СВОЙСТВА ПО ДАННЫМ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С помощью методов мессбауэровской спектроскопии, РФА и магнитометрии изучено влияние термической обработки с крахмалом на фазовые преобразования и магнитные свойства четырех образцов табачных руд Керченского железорудного бассейна. Термическая обработка приводила к преобразованию гетита, который входит в состав исходных образцов руд и имеет антиферромагнитную структуру, в магнетит с ферримагнитной структурой. Промежуточной фазой преобразования гетита в магнетит служит гематит. Для гетита табачных руд характерно вхождение воды в структуру и проявление изоморфизма $Fe^{3+} \rightarrow Al$. Вхождение диамагнитного Al в структуру гетита приводит к понижению значений внутренних магнитных полей ($H_{вн}$) на ядрах Fe^{3+} в структурных подрешетках гетита с разной степенью упорядочения изоморфного элемента в них. Изоморфная способность и заниженные магнитные характеристики материнской фазы (гетита) в процессе термообработки передаются дочерним фа-

зам — гематиту и магнетиту. Вхождение Al в структуру магнетита вызывает не только снижение значений $H_{\text{ин}}$ на ядрах железа в его структуре, но и значений намагниченности насыщения (M_S). Оценены границы изменения содержания Al в гетите исходных образцов табачных руд (0,046—0,08 мол. %) и гематите в составе преобразованных образцов (0,086—0,149 мол. %). Показано, что значение M_S термообработанных образцов табачных руд с некоторым содержанием в их общей массе магнетита были значительно ниже таковых для железистых кварцитов разных типов из Криворожья после такой же обработки. Аномальность значений M_S для преобразованных табачных руд объяснена наличием в структуре магнетита изоморфных замещений железа диамагнитными ионами Al. Результаты могут быть использованы для усовершенствования технологий обогащения табачных руд Керченского железорудного бассейна.

Ключевые слова: Керченский железорудный бассейн, мессбауэровская спектроскопия, магнитометрия, крахмал, гетит, гематит, магнетит, изоморфизм $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$, оксид железа, гидроксид железа.

*V.P. Ivanitskiy*¹, *O.M. Ponomarenko*¹, *A.B. Brik*¹,
*N.O. Dudchenko*¹, *E.V. Polshin*², *Ya.V. Red'ko*³, *V.V. Ovsienko*¹

¹ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

² G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine
36, Acad. Vernadsky Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: Polshin@imp.kiev.ua

³ Kyiv National University of Technologies and Design
2, Nemirovicha-Danchenko Str., Kyiv-11, Ukraine, 01601
E-mail: yanet82@mail.ru

EFFECT OF THERMAL TREATMENT WITH STARCH OF KERCH IRON ORES ON THEIR PROPERTIES BY DATA MOSSBAUER SPECTROSCOPY

The effect of thermal treatment with starch on the phase transformations and magnetic properties of four samples of Kerch iron ores was studied by the methods of Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and magnetometry. Thermal treatment leads to transformation of goethite that is included in the initial samples and has antiferromagnetic structure, into magnetite with ferromagnetic structure. The wide ranges of structure water and appearance of isomorphism $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ are typical for goethite from Kerch iron ores. The entering of diamagnetic Al into goethite structure leads to decreasing the values of internal magnetic fields (H_{int}) on Fe^{3+} nuclei in the goethite structure sublattices with different degrees of isomorphic element ordering. Isomorphic ability and low magnetic characteristics of initial phase (goethite) are transferred during the thermal treatment to obtained phases (hematite and magnetite). The entering of aluminum into magnetite structure causes not only a decreasing of H_{int} values on iron nuclei in the structure, but also a decrease of saturation magnetization (M_S) values. The ranges of aluminum content changes in initial samples of iron ores (0.046—0.08 mol %) and hematite in obtained samples (0.086—0.149 mol. %) were estimated. It was shown, that value of saturation magnetization of obtained samples with magnetite content was significantly lower than the values, obtained for the samples of Kryvyi Rih ferruginous quartzites after the same treatment. Abnormal M_S values for transformed Kerch iron ores could be explained by isomorphic substitutions of iron ions by diamagnetic aluminum. Results could be useful for improvement of beneficiation technologies of Kerch iron ores.

Keywords: Kerch iron ores, Mossbauer spectroscopy, magnetometry, starch, goethite, hematite, magnetite, isomorphism $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$, iron oxide, iron hydroxide.