DOI <https://doi.org/10.32782/geotech2022.35.06>

УДК 550.47:550.424 + 504

**Лавриненко О.М., Яценко В.Г., Заборовська Л.П., Шабалін Б.Г.**

**Лавриненко О.М.**, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича Національної академії наук України, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0002-9256-1221, alena.lavrynenko@gmail.com

**Яценко В.Г.**, кандидат геолого-мінералогічних наук, завідувач лабораторії, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0003-3498-3466, vgyatsenko@gmail.com

**Заборовська Л.П.**, кандидат геологічних наук, старший науковий співробітник, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0001-7848-5528, zaborovskayalp63@gmail.com

**Шабалін Б.Г.**, доктор геологічних наук, завідувач відділу, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», ORCID 0000-0002-6425-5999, b\_shabalin@ukr.net

## ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДИСПЕРГУВАННЯ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ КРИВБАСУ У ПРОЦЕСІ ЗБАГАЧЕННЯ РУДИ

**Анотація.** На прикладі вивчення продуктів переробки магнетитових кварцитів рудозбагачувальними фабриками Центрального гірничо-збагачувального комбінату методами рентгенофазового аналізу, термогравіметричних досліджень та хімічного аналізу простежено зміни фазового й хімічного складу зразків чотирьох стадій магнітної сепарації та хвостів порівняно зі зразком вихідної сировини, а також визначено потенційний вплив процесу диспергування на навколишнє середовище. Термогравіметричні дослідження свідчать про фазові перетворення магнетиту на магеміт (250–340°C), поліморфні перетворення оксидів заліза та деструкцію породоутворюючих мінералів (430–480°C), перетворення кварцу на альфа-форму (564–568°C), дегідроксилювання оксигідроксидів заліза й магнію (385°C), перетворення альфа-кварцу на бета-кристаліт (970°C). У процесі збагачення простежується збільшення втрати маси зразків, яке становить 0,06% (I), 1,46% (II), 1,9% (III) та 2,6% (IV). За даними рентгенофазового аналізу головним рудним мінералом є магнетит, породоутворюючим – кварц. Серед другорядних мінералів визначено сульфід, кумінгтоніт, актиноліт тощо. Встановлено, що на I стадії збагачення у складі зразків наявні всі головні й другорядні мінерали, на II стадії зі складу проби зникають сульфід, на III стадії – другорядні мінерали, а на IV стадії у складі проби залишається кварц, який утворює зростки з магнетитом. Параметр кристалічної решітки магнетиту варіює в межах 8,397–8,403 нм, його область когерентного розсіювання становить 31,4–35,6 нм. Встановлено, що в ході подрібнення руди відбувається руйнування другорядних мінералів із виносом продуктів деструкції у хвості, головним мінералом яких є кварц переважно в дисперсному стані. Аналіз хімічного складу продуктів диспергування вказує на те, що у хвостах накопичуються Si, Ca, Na, Zn, а в концентратах – екологічно небезпечні Ni, As, Nb, U та Th. Вміст інших мікроелементів практично не змінюється впродовж усіх стадій переробки.

**Ключові слова:** магнетитові кварцити, збагачення руд, диспергування, мокра магнітна сепарація, деструкція мінералів, екологічна безпека.

**Вступ.** На сьогодні процес переробки залізних руд проводять із застосуванням технологій мокрого магнітного збагачення, електромагнітної сепарації [2], флотації [4], що потребує попереднього подрібнення вихідної сировини [1]. Загалом процес диспергування твердофазної речовини приводить до збільшення міжфазної поверхні подрібненого зразка внаслідок утворення нових поверхонь розділу та зміни кристалічної структури продуктів диспергування, що в сукупності впливає на перебіг гетерогенної взаємодії в тонкодисперсних системах [8]. При цьому контакт вихідної сировини з адсорбційно активним середовищем приводить не тільки до інтенсифікації процесу її руйнування, а й до зміни надструктури поверхневих шарів і фізико-хімічних властивостей отриманої дисперсної фази. Зокрема, результати мінерало-кристалохімічних

досліджень тонкодисперсних продуктів вивітрювання залізистих кварцитів Криворізького залізорудного басейну довели, що у процесі контакту диспергованих мінеральних форм із навколишнім середовищем відбувається зміна притаманної їм кристалічної структури, кристалохімічних і магнітних характеристик [9]. При цьому виникає вірогідність забруднення навколишнього середовища продуктами диспергування внаслідок перенесення вітром тонкодисперсної фракції з відвалів хвостів, утворення нових або розчинення існуючих мінеральних форм із вилуговуванням окремих хімічних елементів та їх надходженням у природні наземні й підземні водні системи або ґрунти [3].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Залізисті кварцити Кривого Рогу мають тонку шарувату текстуру із чергуванням рудних, змішаних і нерудних

шарів, які характеризуються дрібно- й тонкозернистим зруденінням, що потребує тонкого подрібнення (класи крупності 74 чи 44 мкм) для забезпечення високого ступеня розкриття рудних мінералів (магнетиту). Аналіз сучасних досліджень свідчить про те, що тонке диспергування залізистих кварцитів приводить до суттєвої зміни морфології, гранулометрії та конституції вихідних мінералів і спричиняє утворення нових мінеральних форм [10]. Такі зміни ускладнюють процес мокрої магнітної сепарації внаслідок флокуляції ультрадисперсних частинок, електрокінетичних процесів і явищ, що загалом призводить до потрапляння залізовмісних частинок у хвості [5]. При цьому кварц, як головний породоутворюючий мінерал залізистих кварцитів, під час подрібнення поступово аморфізується, що проявляється у зниженні інтенсивності рефлексів на дифрактограмах [6]. Схожі зміни притаманні також другорядним мінералам, наприклад флогопіту й лепідоліту, а у структурі диспергованих шаруватих алюмосилікатів (мусковіту, біотиту, флогопіту) проходить формування прошарків «цеолітної» води [7]. Зазвичай подрібнення флогопіту та мусковіту у водному середовищі супроводжується катіонним обміном  $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ , а  $K^+ \rightarrow H_3O^+$ . Карбонати у процесі надтонкого подрібнення дисоціюють із виділенням  $CO_2$  та утворенням активного оксиду металу, а складні карбонати, наприклад доломіт, спочатку переходять в індивідуальні карбонати, а потім також дисоціюють з інтенсивним виділенням  $CO_2$ . Наприклад, вихід  $CO_2$  після 10 хв сухого подрібнення сидериту становить 15,7%, а після 25 хв – 33,4%. Отже, фізико-хімічні процеси, які супроводжують диспергування залізистих кварцитів, можуть призвести до негативного впливу техногенного характеру на навколишнє середовище.

**Мета дослідження.** Метою роботи є комплексний аналіз продуктів диспергування залізистих кварцитів Криворізького басейну з позиції потенційного негативного впливу на навколишнє середовище.

**Об'єкти та методи дослідження.** Об'єктами дослідження були вибрані зразки вихідної залізної руди (магнетитових кварцитів), продуктів чотирьох стадій магнітної сепарації (I–IV), і хвості IV стадії сепарації на рудозбагачувальних фабриках Центрального гірничо-збагачувального комбінату. Як методи дослідження використовувалися рентгенофазовий аналіз, термогравіметричні дослідження, хімічний аналіз.

**Результати дослідження.** За даними термогравіметричного аналізу зразкам, отриманим на всіх стадіях магнітної сепарації, притаманні екзотермічні ефекти окиснення магнетиту, яке відбувається за температур 250–300°C (I), 260–330°C (II), 330 (III) та 340°C (IV). Перетворення магнетиту на гематит спостерігається за температури 600–610°C. Ендоефект, наявний на кривих ДТА у зразках усіх стадій, характеризує деструкцію другорядних мінералів за таких температур: 460°C (I), 450°C (II), 430–515°C (III) та 480°C (IV). Перехід кварцу у високотемпературну альфа-модифікацію відбувається за 569°C (I), 564°C (II), 568°C (III).

Ендоефект за  $T=385^\circ C$  (II) характеризує дегідроксилування оксигідроксидів феруму й магнію, а екзоефект за  $T=970^\circ C$  – імовірно руйнування породоутворюючих мінералів та перетворення альфа-кварцу на бетакристаліт. Простежується збільшення втрати маси зразків у процесі збагачення, яке становить 0,06% (I), 1,46% (II), 1,9% (III) та 2,6% (IV).

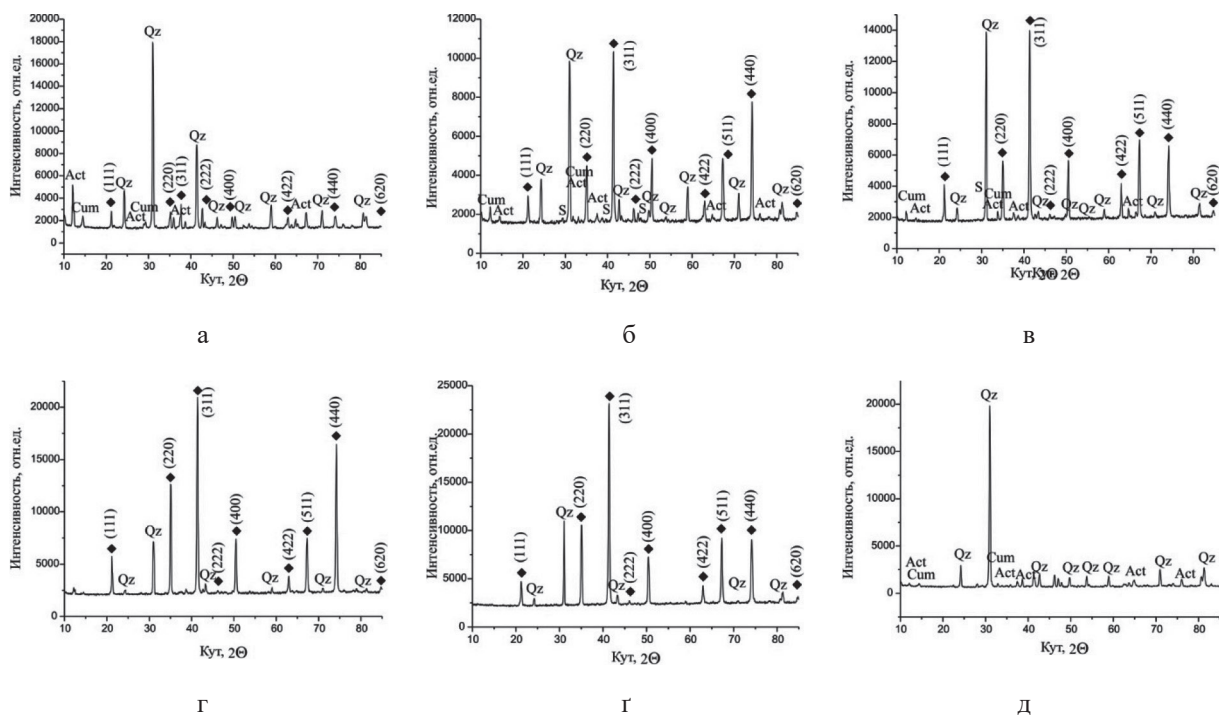
За даними рентгенофазового аналізу (див. рис. 1) на першій стадії збагачення у складі зразків, крім головного рудного мінералу – магнетиту, наявний головний породоутворюючий мінерал – кварц, і другорядні мінерали: сульфід, кумінгтоніт, актиноліт (рис. 1б). На другій стадії зі складу проби зникають сульфід, а інтенсивність рефлексів магнетиту та кварцу зростає (рис. 1в). На третій стадії зі складу зразка зникають другорядні мінерали (рис. 1г). На четвертій стадії у складі зразка залишається кварц, що, вірогідно, свідчить про залишки зростків магнетит-кварц, проте інтенсивність рефлексів кварцу знижується порівняно зі зразком третьої стадії збагачення (рис. 1г). Порівняння зразка вихідної сировини (рис. 1а) та хвостів збагачення (рис. 1д) може свідчити про те, що у процесі збагачення відбувається деструкція нестійких другорядних породоутворюючих мінералів із видаленням продуктів деструкції зі складу хвостів, у яких залишається переважно кварц. Аналіз даних фазового розподілу мінералів у відносних одиницях свідчить про те, що вміст магнетиту збільшується у процесі збагачення від 0,34 до 1,0, а вміст другорядних мінералів зменшується та зникає зі складу осаду четвертої стадії збагачення. Натомість вміст кварцу збільшується на другій стадії до відносного максимуму внаслідок видалення другорядних мінералів та зростає на останній стадії, що пояснюється наявністю зростків магнетиту з кварцом. Параметр кристалічної решітки магнетиту, як головного залізооксидного мінералу, варіює в межах 8,397–8,403 нм, його область когерентного розсіювання становить 31,4–35,6 нм.

За даними хімічного аналізу (див. табл. 1) розподіл вмісту головних компонентів свідчить про те, що порівняно з вихідною пробою у хвостах зростає вміст Si, Ca та Na. Водночас незначний відсоток усіх головних компонентів (крім заліза) визначено у складі магнітного промпродукту IV стадії, які також можуть втрачатися у процесі подальшої переробки концентрату.

Серед інших елементів (див. табл. 2) у хвостах у чотири рази збільшується вміст цинку, а в концентраті – удвічі нікелю та незначною мірою цинку. Привертає увагу збільшення в концентраті вмісту As, Nb, Th, U, тоді як концентрації інших елементів залишаються сталими на всіх стадіях переробки сировини.

#### Висновки

1. За даними рентгенофазового аналізу у процесі переробки залізистих кварцитів у складі продуктів мокрої магнітної сепарації відбувається накопичення магнетиту та його дрібних зростків із кварцом. У процесі подрібнення та сепарації кварцитів відбувається руйнування м'яких другорядних мінералів із виносом



**Рис. 1.** Рентгенограми зразків Криворізького гірничо-збагачувального комбінату: а – рудна сировина; б – продукти магнітної сепарації на I стадії; в – продукти магнітної сепарації на II стадії; г – продукти магнітної сепарації на III стадії; ґ – продукти магнітної сепарації на IV стадії; д – продукти магнітної сепарації у хвостах переробки

**Таблиця 1.** Вміст основних компонентів (%)

№ зразка	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Cl	LOI	Усього
Вихідна проба	54,265	0,071	2,407	34,749	0,091	2,246	1,510	0,137	0,326	0,172	0,137	0,018	3,851	100
Промпродукт IV стадії	3,014	0,039	0,253	95,101	0,028	0,076	0,063	0,199	0,012	0,014	0,190	0,022	0,955	100
Хвости	75,853	0,048	1,507	14,823	0,082	2,124	1,668	0,200	0,282	0,158	0,144	0,029	3,051	100

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\* – загальне залізо, перераховане на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Таблиця 2.** Вміст інших елементів, г/т

№ зразка	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Pb	Th	U	Усього (ppm)	Усього (%)
Вихідна проба	72	<15	51	<10	<5	<5	<5	14	11	10	13	<5	<5	<5	18	16	205	0,020
Промпродукт IV стадії	133	<15	57	10	9	<5	<5	9	<5	<5	8	7	<5	<5	52	34	318	0,032
Хвости	44	<15	206	<10	<5	<5	<5	8	11	9	9	<5	<5	5	5	<5	296	0,030

продуктів деструкції, тоді як у складі хвостів головним мінералом залишається кварц.

2. Аналіз хімічного складу вихідної руди та продуктів збагачення свідчить про видалення зі складу вихідної руди Fe, Ti, Al, Mn, Mg, K та P, які потенційно можуть надходити в навколишнє середовище. У хвостах зростає вміст Si, Ca, Na, що може становити загрозу довкіллю.

3. Аналіз хімічного складу продуктів магнітної сепарації свідчить про відносне накопичення у складі кінцевого концентрату токсично небезпечних елементів: Ni, As, Nb, Th, U.

#### Перспективи подальших досліджень

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення хімічного та фазового складу

мікро- й нанорозмірних частинок мінеральних фаз, які утворюються у процесі диспергування залістих кварцитів Криворізького залізрудного басейну, та вірогідності їх перенесення й поширення в довкіллі.

#### References

- Andreev, E.E., Tihonov, O.N. (2007). Crushing, grinding and preparation of raw materials for enrichment: textbook. St. Petersburg: St. Petersburg State Mining Institute (Technical University), 439 p.
- Bulach, F.V., Bulach, O.A. (2016). Improving the enrichment efficiency of oxidized ores of Kryvbas. *Mining Journal of Kryvyi Rih National University*, 101: 174–178. Retrieved from: <http://iomining.in.ua/en/homeen/journal/101en/#101>.
- Korzhev, M.M. (ed.) (2005). Ecological geology: textbook. Kyiv: Kyiv University Press, 257 p.

4. Glembockij, V.A., Bekhtle, G.A. (1964). Iron ore flotation. Moscow: Nedra, 224 p.
5. Gubin, G.V., Tkach, V.V., Gubin, G.G. (2000). Electrokinetic Phenomena and Dislocation Mechanism of Ores Destruction during Grinding. *Razrabotka rudnyh mestorozhdenij: nauchno-tehnicheskij sbornik*, 72: 57–61.
6. Hodakov, G.S. (1972). Physics of grinding. Moscow: Nauka, 307 p.
7. Klyarovskij, V.M., Gusev, G.M., Arhipenko, D.K. et al. (1965). Experience in modeling the weathering process of mica. *Quantitative analysis of minerals and rocks by physical methods*. Novosibirsk, pp. 63–74.
8. Kochegarov, G.G. (2016). Changes in the substructure of dispersed minerals. Environmental influence. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 1(18): 56–60.
9. Lyutov, V.P., Silaev, V.I., Ponomarenko, A.N., Brik, A.B., Dudchenko, N.A., Yushin, A.A., Lysyuk, A.Yu., Shevchuk, S.S. (2013). Transformation of the structure of natural iron oxides/oxyhydroxides as a result of external factors. *Vestnik Instituta geologii Komi nauchnogo centra Ural'skogo otdeleniya RAN*, 1(217): 20–25.
10. Pirogov, B.I., Porotov, G.S., Kholoshin, I.V., Tarasenko, V.N. (1988). Technological mineralogy of iron ores. Leningrad: Nauka, 304 p.

#### ECOLOGICAL ASPECTS OF DISPERSION OF MAGNETITE QUARTZITE'S OF KRYVVI RIH BASIN IN THE PROCESS OF ORE BENEFICIATION

**O. Lavrynenko, V. Yatsenko, L. Zaborovskaya, B. Shabalin**

**Lavrynenko O.M.**, D. Sc. (Chem.), Leading Researcher, I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of National Academy of Sciences of Ukraine, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0002-9256-1221, alena.lavrynenko@gmail.com

**Yatsenko V.G.**, PhD (Geol.), Head of Laboratory, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0003-3498-3466, vgyatsenko@gmail.com

**Zaborovskaya L.P.**, PhD (Geol.), Senior Researcher, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0001-7848-5528, zaborovskayalp63@gmail.com

**Shabalin B.G.**, D. Sc. (Geol.), Head of Department, State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, ORCID: 0000-0002-6425-5999, b\_shabalin@ukr.net

**Abstract.** Using XRF, TG-DTA, and chemical analysis of the products of processing of magnetite quartzites from the N Ore Processing Plant of Krivorozhnye, changes in the phase and chemical composition of samples of four stages of magnetic separation and tailings were traced compared to a sample of the raw ore, and the potential impact of the dispersion process on the environment was revealed. Thermogravimetric studies indicate phase transformations of magnetite to maghemite (250–340°C), polymorphic transformations of iron oxides and destruction of rock-forming minerals (430–480°C), conversion of quartz to alpha form (564–568°C), dehydroxylation of iron and magnesium oxyhydroxides (385°C), conversion of alpha quartz to beta – cristobalite (970°C). In the process of enrichment, there is an increase in the loss of mass of the samples, which is 0,06% (I), 1,46% (II), 1,9% (III), and 2,6% (IV). According to X-ray diffraction, the main ore mineral is magnetite, the rock-forming mineral is quartz. Among the secondary minerals are sulfides, cummingtonite, actinolite, and others. It is shown that at the first stage of enrichment all primary and secondary minerals are present in the samples, at the 2nd stage sulfides disappear from the sample, at the 3rd stage secondary minerals disappear, and at the 4th stage quartz remains in the sample and it forms aggregates with magnetite. The parameter of the crystal lattice of magnetite varies between 8,397–8,403 nm, its coherent scattering region is 31,4–35,6 nm. It is found that in the course of ore grinding the destruction of secondary minerals takes place with the removal of destruction products, as evidenced by the occurrence of disperse quartz in the tailings. Analysis of the chemical composition of the dispersion products indicates that Si, Ca, and Na accumulate in the tailings, whereas Ti is removed, and could potentially enter the environment. It is shown that the tailings and separation products increase the content of Zn, and the tailings accumulate environmentally hazardous As, and Nb. At the same time, the concentrations of other elements remain stable at all stages of processing.

**Key words:** magnetite quartzites, ore beneficiation, dispersion, wet magnetic separation, mineral degradation, environmental safety.