

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.02.036>

УДК (549.5.517.2+549.521.51+549.731.13) : 539.26

**Т.С. Антоненко, О.Б. Брик, В.П. Пономар, Н.О. Дудченко**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34  
E-mail: tetyana\_savchenko@ukr.net

## ПЕРЕТВОРЕННЯ СЛАБОМАГНІТНИХ МІНЕРАЛІВ (ГЕМАТИТ, ГЕТИТ) НА МАГНЕТИТ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ СОЛЕЙ ЗАЛІЗА (II)

Досліджено перетворення гематиту та гетиту на магнетит шляхом обробки водними розчинами солей заліза і лугу за їх нагрівання. Процеси перетворення вивчено на прикладі гетитової руди Керченського залізорудного басейну, гетитової та гематитової руд Криворізького залізорудного басейну і гематитового концентрату із Кривого Рогу. До вихідної подрібненої сировини послідовно додавали розчин солі двовалентного заліза та лугу з подальшим нагрівом за температури 98 °С упродовж 30 хв. Фазовий склад вихідних і перетворених зразків визначено за допомогою методу рентгенофазового аналізу. Магнітні характеристики до та після перетворення досліджено за допомогою магнітометра та показано, що після перетворення намагніченість насичення зростає. З застосуванням методу термомагнітного аналізу визначено температуру Кюрі перетворених зразків і показано, що вона близька до температури Кюрі магнетиту. Описані можливі механізми перетворення гематиту та гетиту на магнетит у водному середовищі. Результати роботи можуть бути використані для розробки технологій збагачення залізних руд.

*Ключові слова:* гематит, гетит, магнетит, залізні руди, фазові перетворення, магнітометрія, термомагнітний аналіз.

**Вступ.** Перетворення слабомагнітних мінералів, гематиту та гетиту, на магнетит відіграють дуже важливу роль для розширення мінерально-сировинної бази металургійного комплексу України. Перспективним джерелом сировини на сьогодні є бідні окиснені залізні руди, в яких оксиди та гідроксиди заліза представлені гематитом та гетитом. Велика кількість гематит- та гетитвмісної залізорудної сировини потрапляє у відвали та хвостосховища в процесі збагачення залізних руд за методом магнітної сепарації. До того ж такі поклади не потребують подрібнення, що зменшує собівартість їх переробки.

Уже розроблено низку способів перетворення гематиту і гетиту на магнетит [2, 10, 12, 13]. Спосіб отримання сильномагнітного мінералу — магнетиту, запропонований у роботі [2],

базується на співосадженні дво- та тривалентного заліза в лужному середовищі за підвищеної температури (50—100 °С), під впливом магнітного поля та ультразвуку. Отримані експериментальні результати показали, що магнітне поле і ультразвук суттєво впливають на збільшення розміру синтезованих наночастинок.

Спосіб [12] передбачає перетворення слабомагнітного гематиту на магнетит у гідротермальних умовах за температури 350—570 °С та тиску 1—2 кбар. У результаті відновного розчинення гематиту та подальшого осадження магнетиту з розчину формуються ідіоморфні кристали. У [13] описано спосіб утворення магнетиту із синтетичного гетиту та солей двовалентного заліза (за співвідношення  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 1 : 2$ ) у лужному середовищі за відсутності кисню. У цій же роботі висловлено припущення, що перетворення гетиту включає абсорбцію  $Fe^{2+}$  на поверхні гідроксиду заліза, яка

призводить до реакцій поверхневого обміну електронів. Вплив співвідношення  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  на властивості частинок, отриманих шляхом співосадження дво- та тривалентного заліза в лужному середовищі, дослідили [10]. У результаті реакції за співвідношення  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,1-0,3$  утворюються частинки феригідриду, а якщо  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0,3-0,5$  — частинки магнетиту.

В основному всі методи перетворення гематиту і гетиту на магнетит у водному середовищі базуються на хімічному методі синтезу наночастинок магнетиту [4], за співосадження солей дво- та тривалентного заліза в лужному середовищі і стехіометричного співвідношення  $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 2 : 1$ .

Попри наявність значної кількості способів перетворення структури та магнітних властивостей слабوماгнітних залізвмісних мінералів, механізми таких перетворень досліджені недостатньо, а пошуки найоптимальніших способів перетворення слабوماгнітних мінералів заліза на сильномагнітний магнетит тривають.

**Мета даної роботи** — дослідити перетворення природних зразків гематиту та гетиту на сильномагнітний магнетит за їх термічної обробки у водному розчині солей заліза (II) та лугу, визначити зміну магнітних характеристик і кристалічної структури вихідних та перетворених зразків.

**Зразки та методи їх дослідження.** Експерименти виконано на чотирьох природних зразках із малим розміром частинок: 1) зразок гетитової руди Керченського залізорудного басейну (ЗБ), представлений бурим оолітовим залізнякам, з розміром частинок  $<0,1$  мм; 2) зразок гетитової руди Криворізького ЗБ, представлений кварцитом дисперсно-гетит-мартитовим (вохра), з розміром частинок  $<0,07$  мм; 3) зразок гематитової руди Криворізького ЗБ, представлений кварцитом дисперсно-гематит-мартитовим із розміром частинок  $<0,05$  мм; 4) зразок гематитового концентрату Криворізького ЗБ, розмір частинок якого  $<0,07$  мм.

Мінеральний склад і магнітні характеристики вихідних та перетворених зразків були вивчені з застосуванням методів рентгенофазового аналізу та магнітометрії. Рентгенофазовий аналіз вихідних зразків гетитової та гематитової руд Криворізького ЗБ та всіх отриманих зразків виконано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України на дифрактометрі ДРОН-3М,

мідному випромінюванні  $CuK_{\alpha}$  з довжиною хвилі  $\lambda = 0,154178$  нм, зі швидкістю сканування  $0,5$  град/хв. Рентгенофазовий аналіз вихідних зразків гетитової руди Керченського ЗБ та гематитового концентрату із Кривого Рогу виконано в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України на дифрактометрі ДРОН-2, кобальтовому випромінюванні  $CoK_{\alpha}$  з довжиною хвилі  $\lambda = 0,179026$  нм, інтервал зйомки  $0,05^{\circ}$ , час витримки  $8$  с. Область сканування зразків ( $2\theta$ ) —  $0-70^{\circ}$ . Результати діагностики порівнювали з еталонними зразками банку даних *PCPDFWIN (PDF-2 DATA BASE)* 1998 і 2003 рр. Для аналізу отриманих даних виконано порівняння міжплощинних відстаней досліджуваних зразків зі стандартними значеннями для гетиту, гематиту, магнетиту, кварцу, каолініту та нонтроніту. Намагніченість насичення зразків виміряно на пристрої для експресного вимірювання намагніченості руд і магнітних матеріалів [6].

Вміст заліза у вихідних зразках вивчено за допомогою методу рентгенофлуоресцентного аналізу (спектрометр *Thermo ARL Optim'X*). Підготовка до рентгенофлуоресцентного аналізу передбачала пресування зразків з борною кислотою. Вимірювання виконано за допомогою програмного забезпечення *OptiQuant*.

Залежність намагніченості перетворених зразків від температури визначали за методом термомагнітного аналізу (пристрій для реєстрації намагніченості магнітних матеріалів та руд залежно від температури за їх хімічного перетворення в окисно-відновних умовах) [7].

**Методика перетворення.** До руди масою  $1$  г додали  $5$  мл  $10\%$  розчину  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , ретельно перемішали, потім додали  $24$  мл  $3M NH_4OH$ , розчин набув чорного кольору. З використанням лакмусової стрічки визначили рН, яке перевищило  $12$ . Отриману суміш інкубували в термостаті за  $T = 98^{\circ}C$  протягом  $30$  хв. Отриманий зразок ретельно промили тричі дистильованою водою до нейтральної реакції та висушили за температури  $90^{\circ}C$  [8]. Схему обладнання для перетворення зразка у водному розчині солей заліза (II) наведено на рис. 1.

**Експериментальні результати та їх обговорення.** Мінеральний склад та магнітні характеристики вихідних зразків. Аналіз рентгенофазових дифрактограм дає змогу ідентифікувати фазовий склад вихідних зразків. Ідентифікацію мінеральних фаз виконано відповідно до міжплощинних відстаней, визначених за рефлек-

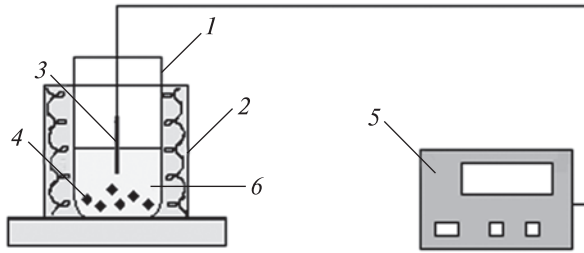


Рис. 1. Схема обладнання для термостатичних досліджень фазових перетворень у водному розчині солей заліза (II): 1 — реактор для перетворення, 2 — термостат, 3 — термопара, 4 — досліджувана проба, 5 — терморегулятор цифровий, 6 — водний розчин солей заліза (II)

Fig. 1. Scheme of the device for thermostatic investigations of phase transformations in aqueous mixture of iron (II) salts: 1 — reactor for transformation, 2 — thermostat, 3 — thermocouple, 4 — investigated sample, 5 — digital temperature controller, 6 — aqueous solution of iron salts (II)

сами дифрактограм. Було встановлено, що головними мінеральними фазами вихідного зразка керченської залізної руди (зр. 1) є гетит та нонтроніт (рис. 2, а, табл. 1). Діагностичний пік для нонтроніту з міжплощинною відстанню 1,524 Å не потрапив у область сканування. Окрім того, зразки залізних руд Керченського басейну часто містять аморфні чи високоаморфні фази (наприклад, залістий алофанод) [3], які не визначаються методом рентге-

нофазового аналізу. Вміст Fe для зразка керченської гетитової руди складає 35 ваг. %.

За даними дифракції рентгенівських променів, вихідний зразок криворізької гетитової руди (зр. 2) складався з кварцу, каолініту, гетиту і гематиту (рис. 2, б, табл. 1). Вміст Fe для цієї руди складає 43,5 ваг. %.

Зразок гематитової руди Криворізького ЗБ (зр. 3) складався з кварцу та гематиту (рис. 2, с, табл. 1). Зразок має загальний вміст заліза — 36,7 ваг. %.

Зразок гематитового концентрату із Криворізького ЗБ (зр. 4), складений переважно гематитом. На дифрактограмі (рис. 2, д) чітко фіксуються сім піків гематиту, також присутні сліди кварцу (табл. 1). Вміст Fe для зразка гематитового концентрату складає 67,3 ваг. %.

Питома намагніченість насичення ( $\sigma_s$ ) зразків гематитової та гетитових руд, а також гематитового концентрату менше  $1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$  (рис. 3).

Мінеральний склад та магнітні характеристики зразків після перетворення. Після нагрівання вихідних зразків у присутності розчину сульфату двовалентного заліза та гідроксиду амонію до температури 98 °С і подальшого висушування в термостаті спостережено зміни властивостей зразків.

Таблиця 1. Характеристичні піки (міжплощинна відстань) мінералів вихідних зразків

Table 1. Characteristic peaks (*d*-spacing) for minerals of initial samples

Мінерал	Міжплощинні відстані, Å ( <i>hkl</i> )	Номер файла PDF
<i>Гетитова руда Керченського залізрудного басейну</i>		
Гетит	4,98 (020), 4,18 (110), 3,40 (120), 2,69 (130), 2,57 (021), 2,45 (111), 2,24 (121), 2,19 (140), 1,92 (041), 1,80 (211), 1,72 (221)	81-0464
Нонтроніт	14,45 (001), 4,51 (100), 3,848 (111)	34-0842
<i>Гетитова руда Криворізького залізрудного басейну</i>		
Гетит	4,18 (110), 2,70 (130), 2,58 (021), 2,45 (111), 1,72 (221)	81-0464
Кварц	4,26 (100), 3,34 (011), 1,98 (201), 1,81 (112), 1,54 (121), 1,37 (031)	89-8934
Гематит	2,52 (110), 2,20 (113), 1,69 (116), 1,488 (214), 1,45 (300)	89-8104
Каолініт	7,16 (001), 3,58 (002), 1,512(311)	14-0164
<i>Гематитова руда Криворізького залізрудного басейну</i>		
Гематит	3,68 (012), 2,69 (104), 2,51 (110), 2,21 (113), 1,84 (024), 1,69 (116), 1,48 (214), 1,45 (300)	89-8104
Кварц	4,25 (100), 3,34 (011), 2,45 (110), 2,28 (102), 2,12 (200), 1,97 (201), 1,82 (112), 1,67 (022), 1,54 (121), 1,37 (031)	89-8934
<i>Гематитовий концентрат із Кривого Рогу</i>		
Гематит	3,68 (011), 2,70 (104), 2,52 (110), 2,21 (113), 2,07 (202), 1,84 (024), 1,69 (116), 1,60 (112)	89-8104
Кварц	3,34 (011), 2,29 (102)	89-8934

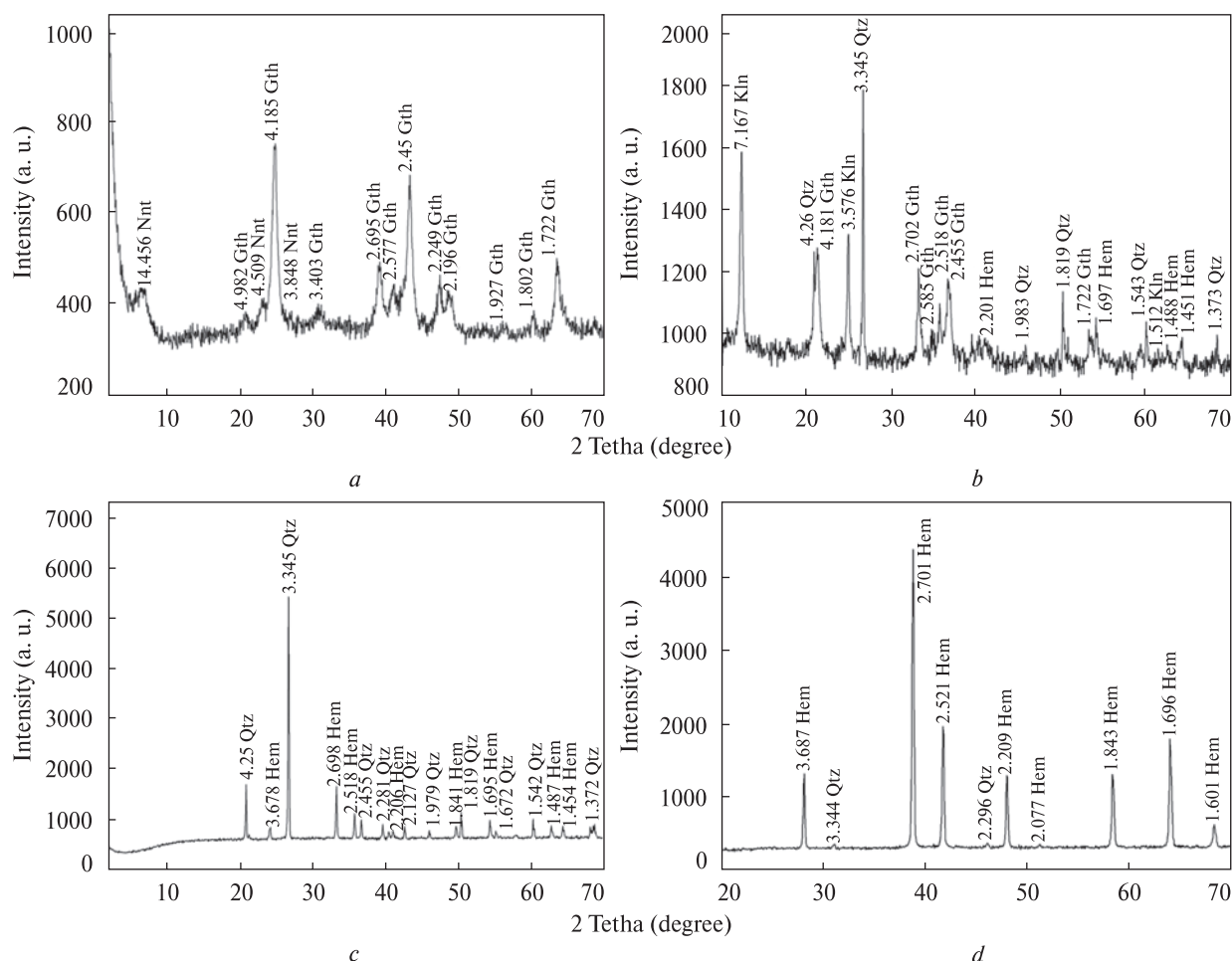


Рис. 2. Дифрактограми вихідних зразків: *a* — гетитової руди Керченського залізорудного басейну (CoK<sub>а</sub>); *b* — гетитової руди Криворізького залізорудного басейну (CuK<sub>а</sub>); *c* — гематитової руди Криворізького залізорудного басейну (CuK<sub>а</sub>); *d* — гематитового концентрату із Кривого Рогу (CoK<sub>а</sub>)

Fig. 2. XRD patterns of the initial samples: *a* — goethite ore of the Kerch basin (CoK<sub>а</sub>); *b* — goethite ore of the Kryvyi Rih basin (CuK<sub>а</sub>); *c* — hematite ore of the Kryvyi Rih basin (CuK<sub>а</sub>); *d* — hematite concentrate of the Kryvyi Rih basin (CoK<sub>а</sub>)

Значення питомої намагніченості насичення складає, А · м<sup>2</sup>/кг: для зразка, отриманого з керченської гетитової руди — 5; для зразка, отриманого з криворізької гетитової руди, — 6; для зразка, отриманого з криворізької гематитової руди, — 9; для зразка, отриманого з гематитового концентрату, — 14. Отже, питома намагніченість насичення зразків стала вища за початкову (рис. 3).

Після перетворення вихідних зразків за даними рентгенофазового аналізу встановлено, що поряд із названими мінеральними фазами слабомагнітних гетиту та гематиту з'являється фаза магнетиту (рис. 4). На дифрактограмах отриманих зразків позначені тільки фази оксидів та гідроксидів заліза. Міжплосинні відстані (Å) зі значеннями 2,96; 2,51; 2,44; 1,61 та 1,48 відповідають магнетиту (табл. 2).

Рефлекси з відповідними значеннями міжплосинних відстаней магнетиту наявні у всіх перетворених зразках. Ідентифікація магнетиту в перетворених зразках дещо ускладнена через те, що деякі основні рефлекси магнетиту ( $d = 2,51$  та  $1,48$  Å) накладаються на відповідні рефлекси гематиту.

Отримані зразки досліджено за допомогою методу термомагнітного аналізу. Термомагнітні криві перетворених зразків демонструють залежність намагніченості отриманої магнітної мінеральної фази від температури та дають змогу визначити температуру Кюрі перетворених зразків. Для термомагнітних кривих перетворених зразків характерне падіння намагніченості з температурою. Визначені за допомогою диференціювання кривих охолодження температури Кюрі перетворених зразків дорів-

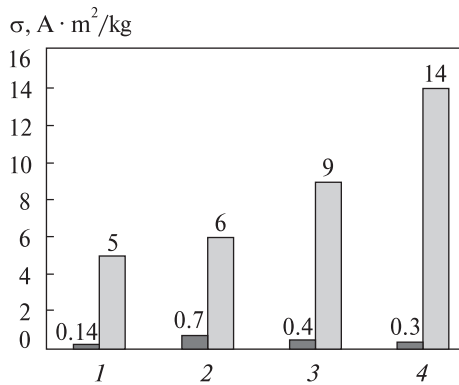


Рис. 3. Значення питомої намагніченості насичення зразків до та після перетворення: 1 — гетитова руда Керченського залізорудного басейну; 2 — гетитова руда Криворізького залізорудного басейну; 3 — гематитова руда Криворізького залізорудного басейну; 4 — гематитовий концентрат із Кривого Рогу

Fig. 3. The values of the mass saturation magnetization of samples before and after transformation: 1 — goethite ore of the Kerch basin; 2 — goethite ore of the Kryvyi Rih basin; 3 — hematite ore of the Kryvyi Rih basin; 4 — hematite concentrate of the Kryvyi Rih basin

нують 482 °С для зразка, отриманого з керченської руди; 529 °С для зразка, отриманого з криворізької гетитової руди; 571 °С для зразка, отриманого з криворізької гематитової руди та 549 °С для зразка, отриманого з гематитового концентрату із Кривого Рогу. Такі значення температури Кюрі можна віднести до магнетиту (580 °С для чистого магнетиту [1, 5]) та його різновидів, яким властиві ізоморфні заміщення.

Механізми перетворення гематиту та гетиту на магнетит у водному середовищі. У попередніх дослідженнях [9] ми вивчали зміну магнітних характеристик оксидів і гідроксидів за-

ліза залежно від співвідношення  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  і визначили, що в розчині солі сульфату заліза (II) міститься неконтрольована кількість іонів  $Fe^{3+}$ . Це призводить до утворення частинок магнетиту. Також з'ясовано, що унаслідок додавання визначеної кількості солі тривалентного заліза утворюється магнетит, а за збільшення кількості солі тривалентного заліза в осаді залишається  $Fe(OH)_3$ , який не витрачається на утворення магнетиту і в результаті нагрівання перетворюється на гематит.

Процеси перетворення структури слабомагнітних оксидів та гідроксидів заліза у водному середовищі солей двовалентного заліза описано [11, 13], де висловлено припущення, що реакція включає сорбцію  $Fe^{2+}$  на поверхні оксиду чи гідроксиду, трансфер електронів між сорбованим  $Fe^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  у структурі мінералів заліза, перехід у розчин іонів сорбованого заліза та мінеральні фазові перетворення.

Виходячи з літературних даних і отриманих результатів можна передбачати такий механізм перетворення гематиту та гетиту на магнетит у водному розчині солей заліза (II). Процес неповного перетворення гематиту та гетиту у водному розчині солей заліза (II) включає осадження двовалентного заліза на поверхні залізистих мінералів. Далі відбувається обмін електронами між  $Fe^{2+}$  у розчині і  $Fe^{3+}$  у структурі мінералу. Реакції переносу електронів дестабілізують структуру оксиду чи гідроксиду заліза (III), що веде до вивільнення утвореного іона  $Fe^{3+}$  в розчин та подальшого утворення магнетиту. Решта двовалентного заліза, що залишилась в розчині, витрачається на утворення, за визначених рН, гідроксидів  $Fe(OH)_2$ , а неви-

Таблиця 2. Характеристичні піки (міжплощинна відстань) для перетворених зразків та стандартні значення для магнетиту (PDF 82-1533)

Table 2. Characteristic peaks (*d*-spacing) for transformed samples and standard values for magnetite (PDF 82-1533)

<i>hkl</i>	Магнетит, отриманий з гетитової руди		Магнетит, отриманий з гематитової руди Криворізького ЗБ	Магнетит, отриманий з гематитового концентрату із Кривого Рогу	Стандартні міжплощинні відстані (85-1533)
	Керченського ЗБ	Криворізького ЗБ			
111	—	4,905	—	—	4,848
220	2,979	2,953	2,953	2,953	2,968
311	2,536	2,515	2,507	2,513	2,531
222	—	2,450	2,448	—	2,424
400	2,108	—	—	2,094	2,099
422	1,714	1,713	—	1,714	1,714
333	1,620	1,601	—	—	1,616
440	1,482	1,476	1,481	1,484	1,484



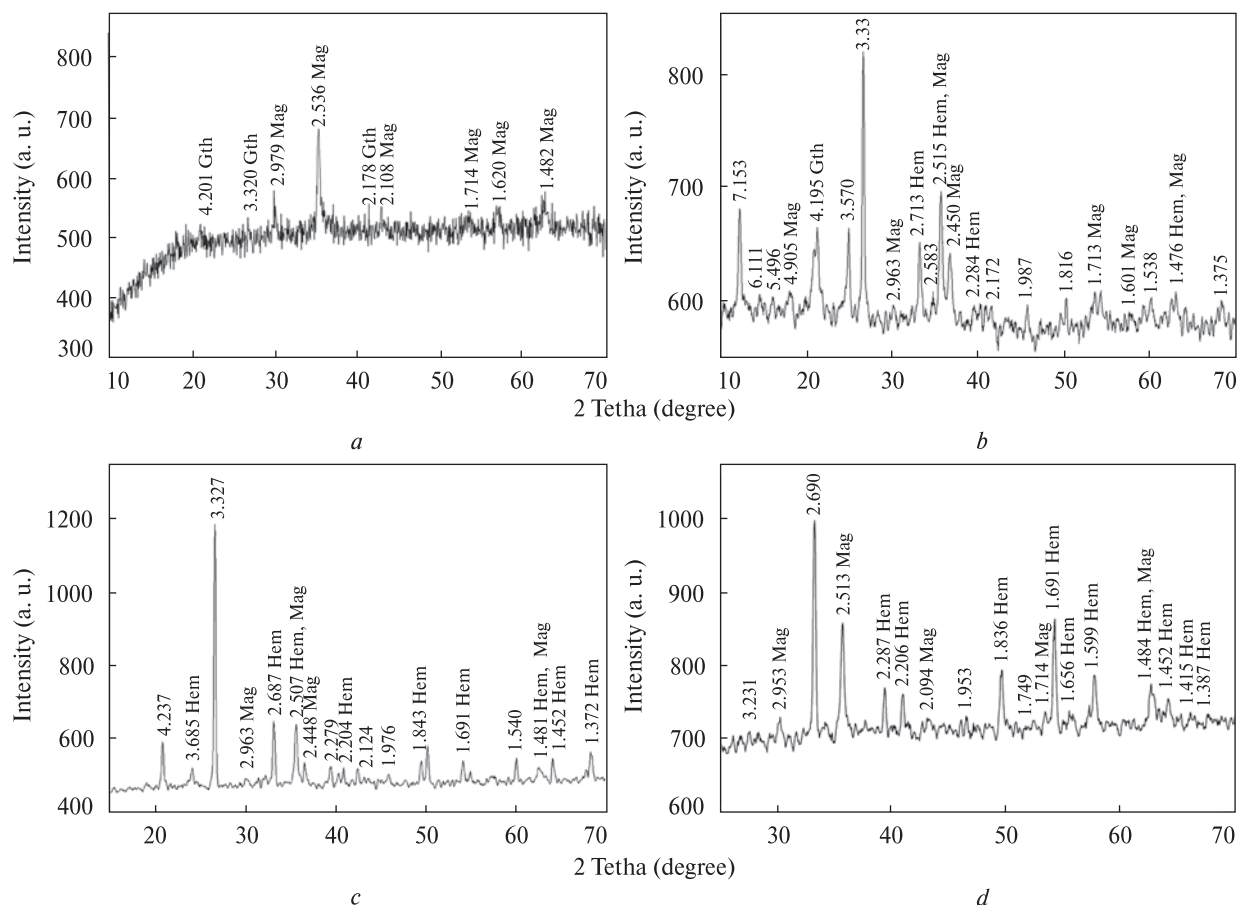


Рис. 4. Дифрактограми перетворених зразків: *a* — гетитової руди Керченського залізорудного басейну ( $\text{CuK}_\alpha$ ); *b* — гетитової руди Криворізького залізорудного басейну ( $\text{CuK}_\alpha$ ); *c* — гематитової руди Криворізького залізорудного басейну ( $\text{CuK}_\alpha$ ); *d* — гематитового концентрату Кривого Рогу ( $\text{CuK}_\alpha$ )

Fig. 4. XRD patterns of the transformed samples: *a* — goethite ore of the Kerch basin ( $\text{CuK}_\alpha$ ); *b* — goethite ore of the Kryvyi Rih basin ( $\text{CuK}_\alpha$ ); *c* — hematite ore of the Kryvyi Rih basin ( $\text{CuK}_\alpha$ ); *d* — hematite concentrate of the Kryvyi Rih basin ( $\text{CuK}_\alpha$ )

значена кількість тривалентного заліза — на  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Сумісне осадження цих двох гідроксидів може призводити до утворення неконтрольованої кількості магнетиту в розчині, паралельно процесам перетворення. Також варто зазначити, що можливий епітаксціальний ріст магнетиту на поверхні кристалів.

Ще одним з імовірних способів утворення магнетиту з гематиту та гетиту у водному розчині солі заліза (II) може бути золь-гель-процес [4], під час якого відбувається гідроксилювання солі заліза (II) з утворенням гідроксиду заліза  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  з подальшою його конденсацією, що породжує "золь" нанорозмірних частинок. Наявні в розчині частинки гематиту ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) або гетиту ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) утворюють з наночастинками "золю" ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) "вологий гель", а подальша відповідна термічна обробка призводить до досягнення остаточного кристалічного стану.

**Висновки.** Перетворення слабомагнітних мінералів заліза (гематиту і гетиту) у складі руди шляхом взаємодії з іонами двовалентного заліза у водному середовищі призводить до утворення сильномагнітної фази.

За допомогою магнітометрії визначено намагніченість насичення отриманих зразків та показано, що намагніченість насичення після перетворення зростає у десятки разів та досягає  $14 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  для зразка, отриманого з гематитового концентрату. За даними термомагнітного аналізу, температура Кюрі та форма термомагнітної кривої отриманих магнітних фаз є близькою до магнетиту.

Описані можливі механізми перетворення гематиту та гетиту на магнетит у водному середовищі. Процес перетворення гематиту та гетиту у водному середовищі охоплює осадження двовалентного заліза на поверхні залі-

зистих мінералів, обмін електронами між  $Fe^{2+}$  у розчині і  $Fe^{3+}$  у структурі мінералу, подальше вивільнення утвореного іона  $Fe^{3+}$  в розчин та призводить до утворення мінералу зі структурою магнетиту.

Ще одним з імовірних способів утворення магнетиту з гематиту та гетиту у водному розчині солі заліза (II) може бути золь-гель-процес, протягом якого відбувається гідроксилування солі заліза (II), утворення гідроксиду заліза  $Fe(OH)_2$  з подальшою його конденсацією, що породжує "золь" та призводить до утворення "вологого гелю" з частинками гематиту чи гетиту і його остаточної термічної кристалізації.

Результати роботи можуть бути корисними у зв'язку з вирішенням як прикладних задач, пов'язаних зі створенням залізородних концентратів із бідних окиснених залізних руд, так і фундаментальних задач, пов'язаних із механізмами перетворення оксидів та гідроксидів заліза.

*Дослідження виконано за фінансової підтримки НАН України, проект № 1/17-Г і проект УНТЦ № 6176.*

*Автори вдячні О.О. Косорукову та Т.П. Матвеевій за визначення мінерального складу зразків методом рентгенофазового аналізу та О.Є. Гречанівському за допомогу в діагностиці мінеральних фаз. Також автори висловлюють подяку рецензентам роботи за корисні поради та зауваження.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Буров Б.В., Ясонов П.Г. Введение в дифференциальный термомагнитный анализ горных пород. — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1979. — 158 с.
2. Герасимець І.М., Петренко О.В., Савченко Т.С., Карданець Ю.В., Гречановський О.Є. Дудченко Н.О. Синтез і властивості синтетичних аналогів біогенного магнетиту // Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Т. Шевченка. Сер. геол. — 2014. — Вип. 64, № 1. — С. 21—25.
3. Гурский Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И., Кулиш Е.А., Нечаев С.В., Третьяков Ю.И., Шумлянський В.А. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. I. Металлические полезные ископаемые / Науч. ред. Н.П. Щербак, А.Б. Бобров. — Киев-Львов : Центр Европы, 2005. — 784 с.
4. Дудченко Н.О. Магнетні наночастинки медико-біологічного призначення: методи синтези, дослідження властивостей, застосування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2009. — 7, № 4. — С. 1027—1059.
5. Кудрявцева Г.П. Ферримагнетизм природних оксидов. — М.: Недра, 1988. — 232 с.
6. Пат. UA 94163 U. Пристрій для експресного вимірювання намагніченості руд та магнітних матеріалів / О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, В.В. Янишпольський, Ю.О. Алексеїцев. — Опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20.
7. Пат. UA 94795 U Пристрій для реєстрації намагніченості магнітних матеріалів та руд в залежності від температури при їх хімічному перетворенні при окисно-відновних умовах / В.В. Янишпольський, Ю.О. Алексеїцев, Н.О. Дудченко, О.М. Пономаренко, О.Б. Брик. — Опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
8. Пат. UA 82529U. Спосіб низькоенергетичного омагнічування слабomagнітних, окислених залізних руд для магнітної сепарації / О.М. Пономаренко, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, В.В. Янишпольський, О.О. Юшин. — Опубл. 12.08.2013, Бюл. № 15.
9. Савченко Т.С., Гречановський О.Є., Брик О.Б., Дудченко Н.О. Зміна магнітних характеристик оксидів та гідроксидів заліза у водному середовищі // Мінерал. журн. — 2017. — 39, № 1. — С. 46—52.
10. Jolivet J.P., Belleville P., Tronc E., Livage J. Influence of Fe (II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium // Clays and Clay Miner. — 1992. — 40, № 5. — P. 531—539.
11. Latta D.E., Bachman J.E., Scherer M.M. Fe Electron Transfer and Atom Exchange in Goethite: Influence of Al-Substitution and Anion Sorption // Environ. Sci. Technol. — 2012. — 46, № 19. — P. 10614—10623. — doi: <https://doi.org/10.1021/es302094a>
12. Matthews A. Magnetite formation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal conditions // Amer. Miner. — 1979. — 61. — P. 927—932.
13. Usman M., Abdelmoula M., Faure P., Ruby C., Hanna K. Transformation of various kinds of goethite into magnetite: Effect of chemical and surface properties // Geoderma. — 2013. — 197—198. — P. 9—16. — doi: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.12.015>

Надійшла 25.01.2018

## REFERENCES

1. Burov, B.V. and Yasonov, P.H. (1979), *Vvedeniye v differentsyalnyi termomagnitnyi analiz hornykh porod*, Izd-vo Kazanskogo Univ., Kazan, RU, 158 p.
2. Herasymets, I.M., Petrenko, O.V., Savchenko, T.S., Kardanets, Yu.V., Grechanovsky, A.E. and Dudchenko, N.O. (2014), *Visnyk T. Shevchenka Kyiv Nat. Univ., Ser. Geol.*, Vyp. 64, No. 1, Kyiv, UA, pp. 21-25.

3. Hursky, D.S., Esypchuk, K.E., Kalinin, V.I., Kulish, E.A., Nechaev, S.V., Tretyakov, Yu.I. and Shumlyansky, V.A. (2005), *Metallic and non-metallic deposits of Ukraine*, Vol. I, *Metallic deposits*, in Shcherbak, M.P. and Bobrov, O.B. (eds), Tsentr Evropy, Kyiv-Lviv, 784 p.
4. Dudchenko, N.O. (2009), *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnolohiyi*, Vol. 7, No. 4, Kyiv, UA, pp. 1027-1059.
5. Kudryavtseva, G.P. (1988), *Ferrimagnetizm prirodnnykh oksidov*, Nedra, Moscow, RU, 232 p.
6. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpolsky, V.V. and Alekseytsev, Yu.O. (2014), *Prystriy dlya ekspresnoho vymiryuvannya namahnichenosti rud ta mahnitnykh materialiv*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, Pat. UA 94163U, Opubl. 27.10.2014, Byul. No. 20.
7. Yanyshpolsky, V.V., Alekseytsev, Yu.O., Dudchenko, N.O., Ponomarenko, O.M. and Brik, A.B. (2014), *Prystriy dlya reyestratsiyi namahnichenosti mahnitnykh materialiv ta rud v zalezhnosti vid temperatury pry yikh khimichnomu peretvorenni pry okysno-vidnovnykh umovakh*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, Pat. UA 94795U, Opubl. 25.11.2014, Byul. No. 22.
8. Ponomarenko, O.M., Brik, A.B., Dudchenko, N.O., Yanyshpolsky, V.V. and Yushyn, O.O. (2013), *Sposib nyzkoenerhetychnoho omahnichuvannya slabomahnitnykh, okyslenykh zaliznykh rud dlya mahnitnoyi separatsiyi*, State Register of Patents of Ukraine, Kyiv, Pat. UA 82529U, Opubl. 12.08.2013, Byul. No. 15.
9. Savchenko, T.S., Grechanovsky, A.E., Brik, A.B. and Dudchenko, N.O. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 1, Kyiv, UA, pp. 46-52.
10. Jolivet, J.P., Belleville, P., Tronc, E. and Livage, J. (1992), *Clays Clay Miner.*, Vol. 40, No. 5, pp. 531-539.
11. Latta, D.E., Bachman, J.E., Scherer, M.M. (2012), *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 46, No. 19, pp. 10614-10623, doi: <https://doi.org/10.1021/es302094a>
12. Matthews, A. (1979), *Amer. Miner.*, Vol. 61, pp. 927-932.
13. Usman, M., Abdelmoula, M., Faure, P., Ruby, C. and Hanna, K. (2013), *Geoderma*, Vol. 197-198, pp. 9-16, doi: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.12.015>

Received 25.01.2018

*Т.С. Антоненко, А.Б. Брик, В.П. Пономар, Н.А. Дудченко*

Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семеновко НАН Украины  
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: tetyana\_savchenko@ukr.net

#### ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СЛАБОМАГНІТНИХ МІНЕРАЛІВ (ГЕМАТИТ, ГЕТИТ) В МАГНЕТИТ В ВОДНОЇ СРЕДІ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА (II)

Исследованы преобразования гематита и гетита в магнетит, путем обработки образцов водными растворами солей и щелочей при нагревании. Процессы преобразования изучены на примере гетитовой руды Керченского железорудного бассейна, гетитовой и гематитовой руд Криворожского железорудного бассейна и гематитового концентрата из Кривого Рога. Обработка измельченного сырья проведена последовательно растворами соли двухвалентного железа и щелочи с нагревом при температуре 98 °С в течение 30 мин. Фазовый состав исходных и преобразованных образцов определен с помощью метода рентгенофазового анализа. Магнитные характеристики до и после преобразования исследованы методом магнитометрии и показано, что после преобразования намагниченность насыщения возрастает. С применением метода термомагнитного анализа определена температура Кюри для полученных образцов и показано, что она близка к температуре Кюри магнетита. Описаны возможные механизмы преобразования гетита и гематита в магнетит в водной среде. Результаты могут быть использованы для разработки технологий обогащения железных руд.

*Ключевые слова:* гематит, гетит, магнетит, железные руды, фазовые превращения, магнитометрия, термомагнитный анализ.

*T.S. Antonenko, A.B. Brik, V.P. Ponomar, N.O. Dudchenko*

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy  
and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142  
E-mail: tetyana\_savchenko@ukr.net

#### TRANSFORMATION OF WEAKLY MAGNETIC MINERALS (HEMATITE, GOETHITE) TO MAGNETIC MAGNETITE IN AQUEOUS MEDIUM OF IRON (II) SALTS

Oxidized quartzite of the Kryvyi Rih region consist mainly of iron oxides, such as hematite and goethite, in addition to quartz. The separation of hematite and quartz is quite complicated process due to similar properties of these minerals. The transformation of weakly magnetic minerals into magnetite is one of the possible solution to this problem. In the present



paper, the processes of transformation were studied for four types of iron ores: goethite ore of the Kerch basin, goethite ore of the Kryvyi Rih basin, hematite ore of the Kryvyi Rih basin and hematite concentrate of the Kryvyi Rih basin. We performed the transformation of hematite and goethite to magnetite by heating to a temperature of 98 °C in aqueous Fe<sup>2+</sup>-containing solution. Phase composition of initial samples was determined by X-ray diffraction (XRD). It was shown by XRD method that first sample was mixture of goethite and nontronite, second was mixture of quartz, hematite, kaolinite and goethite and the third and fourth one were mixture of hematite and quartz. Saturation magnetization of initial and obtained samples was investigated by magnetometry method. Saturation magnetization for four initial samples was <1 A·m<sup>2</sup>/kg. Saturation magnetization of obtained samples was within 5-14 A·m<sup>2</sup>/kg. Curie temperature of obtained samples was determined by thermomagnetic analysis. By the data of thermomagnetic analysis, it was shown that Curie temperature is close to Curie temperature of magnetite. Possible mechanisms of hematite and goethite transformation to magnetite have been described. According to these mechanisms, magnetite phase is formed by the addition of Fe<sup>2+</sup> to weakly magnetic phase. The electron exchange between Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> occurs in solution. Fe<sup>2+</sup> ions adsorb at the surface of minerals and transfer electrons into the bulk crystal. The electrons migrate to edge sites, where they convert Fe<sup>3+</sup> ions of the bulk crystal surface into Fe<sup>2+</sup> species. The results could be used for the development of effective techniques of iron ores enrichment for ore concentrates creation.

*Keywords:* hematite, goethite, magnetite, iron ore, phase transformations, magnetometry, thermomagnetic analysis.