

МІНЕРАЛОГІЯ, ГЕОХІМІЯ ТА ПЕТРОГРАФІЯ

УДК 550.4: 622.7

DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.104.05>

Вікторія ГУБІНА¹, канд. геол.-мінералог. наук, провід. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0001-7486-5451
e-mail: gvg131619@gmail.com

Валентин ВЕРХОВЦЕВ¹, д-р геол. наук, зав. відділу
ORCID ID: 0000-0002-1015-6725
e-mail: verkhovtsev@ukr.net

Віктор ЯЦЕНКО¹, канд. геол.-мінералог. наук, зав. лаб.
ORCID ID: 0000-0002-8113-5702
e-mail: vgyatsenko@gmail.com

Володимир ПОКАЛЮК¹, д-р геол. наук, провід. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-9282-0246
e-mail: pvskan@ukr.net

Лариса ЗАБОРОВСЬКА¹, канд. геол. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0001-7848-5528
e-mail: zaborovskayalp63@gmail.com

Олена ЛАВРИНЕНКО¹, д-р хім. наук, провід. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-9256-1221
e-mail: alena.lavrynenko@gmail.com

Юрій ЛИТВИНЕНКО¹, мол. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0001-6609-0000
e-mail: Lisick8@gmail.com

¹Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища
Національної академії наук України", Київ, Україна

МІНЕРАЛЬНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗМІНИ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ ВАЛЯВКИНСЬКОГО ТА НОВОКРИВОРІЗЬКОГО РОДОВИЩ КРИВБАСУ В ПРОЦЕСАХ ЇХ ПЕРЕРОБКИ

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол. наук, проф. О.В. Митрохином)

Вступ. З метою дослідження мінеральних та фізико-хімічних змін, що відбуваються із залізною рудою (магнетитовими кварцитами) Валявкинського та Новокриворізького родовищ Криворізького залізорудного басейну при видобутку та переробці руди на гірничо-збагачувальному комбінаті ПАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг" проаналізовано технологічний процес і відібрано представницькі проби протягом усього технологічного ланцюжка видобутку та збагачення корисної копалини: магнетитовий кварцит (руда) у природному заляганні → руда після вибуху → руда після дроблення на дробильних фабриках → проміжні магнітні продукти і хвости усіх стадій збагачення → кінцевий магнетитовий концентрат.

Методи. Отриманий мінеральний матеріал вивчено комплексом лабораторно-аналітичних досліджень, який включає мінераграфічні, петрографічні, електронно-мікроскопічні дослідження залізної руди, рентгенофлуоресцентний метод та атомно-емісійний спектральний аналіз (визначення вмісту макро- і мікроелементів у вихідній руді, магнітному концентраті та хвостах), рентгенодифракційний аналіз, мікрозондовий аналіз магнітного концентрату та хвостів, термогравіметричний аналіз, хроматографічний метод (визначення питомої поверхні речовини), седиментаційний аналіз, вимірювання магнітних характеристик та ін.

Результати. Встановлено, що на першому етапі гірничодобувного виробництва (буровибухові роботи, дроблення руди в кар'єрі та на дробильній фабриці) істотних змін запасів корисних копалин не відбувається. На наступному етапі глибокої переробки корисних копалин на рудозбагачувальній фабриці, під час якого руда проходить три стадії подрібнення, класифікації, дешламації, мокрої магнітної сепарації, утворюються два абсолютно нових продукти – магнетитовий концентрат і хвости, які докорінно відрізняються від вихідної руди – як на породному, так і на мінеральному рівнях.

Висновки. Було обґрунтовано, що в процесі збагачення магнетитових кварцитів істотно змінюється структурно-текстурні характеристики, мінеральний, хімічний склад, агрегатний стан руди, структурні та кристалохімічні властивості основного рудного мінералу – магнетиту.

Ключові слова: Криворізький залізорудний басейн, магнетитові кварцити, збагачення, магнетит, концентрат, техномінералогія.

Вступ

Переробка та збагачення руд металів спрямовані на відокремлення корисної компоненти від нерудної речовини. Водночас відбувається закономірна зміна фізичного та хімічного складу руд, концентрація цінного компоненту порівняно з вихідними рудами може збільшуватись у десятки, сотні й навіть тисячі разів.

На збагачувальних фабриках корисні копалини проходять кілька послідовних технологічних процесів, які за своїм призначенням поділяються на підготовчі, основні і допоміжні. Одним із ключових підготовчих процесів є дроблення і подрібнення руди.

Механічний вплив на руду – буровибухові роботи у кар'єрах, послідовне зменшення розміру шматків руди на дробильних фабриках та тонке подрібнення на рудозбагачувальних фабриках – спрямовані на дезінтеграцію породи і розкриття зерен мінералів для забезпечення умов найбільш повного вилучення корисного компоненту. Щороку на подрібнення руди у світі витрачається понад 5 % від загального річного виробництва електроенергії та мільйони тон сталі (Musa, & Morrison, 2009; Si et al., 2021).

Згідно з численними дослідженнями, подрібнення руди при збагаченні уявляється не як проста зміна розмірів частинок, а як складний фізико-хімічний процес, в

© Губіна Вікторія, Верховцев Валентин, Яценко Віктор, Покалюк Володимир,
Заборовська Лариса, Лавриненко Олена, Литвиненко Юрій, 2024

якому змінюються і фізичний стан, і хімічні властивості речовини, що подрібнюється. Зокрема, змінюється енергетичний стан подрібненої речовини. Ці явища можуть суттєво впливати на технологічний цикл і якість кінцевого продукту.

Вивчення таких змін у процесах переробки залізистих кварцитів Кривбасу є актуальним, оскільки може бути спрямоване на вдосконалення існуючих схем збагачення для більш повного вилучення корисного компоненту, на комплексне використання мінеральної сировини та вдосконалення оцінки екологічних ризиків від розміщення відходів збагачення в місцях видалення відходів.

Крім того, останнім часом, у зв'язку з вимогами економічного та фіскального характеру, виникла потреба підтвердити чи спростувати наявність "якісної зміни мінеральних форм корисних копалин, їх агрегатно-фазового стану, кристалохімічної структури", зокрема для магнетитових залізистих кварцитів родовищ Криворізького басейну в процесах їх переробки (Михайлов та ін., 2022).

Метою роботи є аналіз мінеральних та фізико-хімічних змін залізистих магнетитових кварцитів Валявкинського і Новокриворізького родовищ Кривбасу в процесах їх переробки та збагачення на гірничо-збагачувальному комбінаті ПАТ "АрселорМіттал Кривий Пір" (ПАТ АМКР).

Аналіз попередніх досліджень. Фізико-хімічні явища, що виникають під час переробки та збагачення руд, вивчаються в рамках таких наукових напрямків, як механохімія, механічна активація і технологічна мінералогія.

Проведені до теперішнього часу дослідження дають змогу скласти досить повний перелік фізико-хімічних змін мінеральної речовини, що проходять під дією механічних сил, та навести відповідні приклади трансформації матеріалів при диспергуванні:

- перехід речовини в нову кристалічну форму під впливом механічних сил;
- аморфізація кристалічної речовини;
- гідратація при подрібненні мінеральних речовин у воді;
- дисоціація карбонатів та їх деструкція при подрібненні;
- твердофазні реакції, ініційовані за допомогою подрібнення;
- іонне заміщення в мінералах, ініційоване тонким подрібненням;
- зміни тонкої кристалічної структури в результаті механічної активації при подрібненні;
- екстракція та селективне вилуговування окремих компонентів внаслідок механохімічної деструкції мінеральних речовин при диспергуванні;
- механохімічне розкладання сульфідів при їх подрібненні в рідкому середовищі;
- підвищення хімічної активності подрібнених мінеральних речовин, що проявляється у зміні їх сорбційної здатності.

О.Ю. Светкіна (Светкина, 2013) теоретично обґрунтувала та експериментально підтвердила, що в процесі подрібнення мінеральної речовини, внаслідок віброударної активації, змінюються абсорбційні та електричні характеристики поверхні мінералів; спостерігається зміна електропровідності; утворюються тверді розчини алюмінію та заліза – алюмінатів заліза; спостерігається додаткова (об'ємна) іонізація на активній поверхні мінералу; оксиди заліза (магнетит і гематит) можуть перетворюватися топотактичним шляхом (без руйнування кристалічної решітки та зміни хімічного складу) на інші мінеральні

форми, за рахунок перерозподілу іонів між тетраедричними і октаедричними порожнинами.

Питанням мінеральних та фізико-хімічних змін речовини, які відбуваються під час переробки руд заліза, в тому числі залізистих кварцитів з родовищ Криворізького басейну, присвячено ряд фундаментальних праць Б.І. Пирогова та інших дослідників починаючи з середини минулого сторіччя.

Основним методом збагачення магнетитових залізистих кварцитів є магнітна сепарація, у зв'язку з чим дослідженню магнітних властивостей руд і їх змін під час збагачення приділяється багато уваги, з метою вдосконалення технологічних схем на рудозбагачувальних фабриках. Так, встановлено, що у процесі подрібнення залізних руд одночасно із зменшенням розміру частинок мінералів відбувається суттєва зміна магнітних характеристик магнетиту – зменшення питомої магнітної сприйнятливості, збільшення коерцитивної сили, зростання точки Кюрі внаслідок руйнування (порушення) первинної доменної структури кристалів магнетиту (Белевцев, 1989; Губіна, & Кадошніков, 2004; Швець, 1962).

Механічний вплив під час дроблення спричиняє збільшення дефектності кристалічної структури зерен мінералів (магнетиту, кварцу тощо), що виражається у зменшенні блоків когерентного розсіювання та збільшенні мікронапруженостей внаслідок виникнення мікротріщин, зсувних і пластичних мікродислокацій та мікродеформацій.

Про зміну структурного стану мінералів свідчить також зменшення мікротвердості магнетиту, гематиту та кварцу після і внаслідок подрібнення.

У ході лабораторних досліджень і виробничих експериментів, з високим ступенем достовірності встановлено, що при подрібненні залізних руд відбуваються фазові перетворення за рахунок окиснення частини магнетиту. У міру тонкого мокрого подрібнення рудної речовини, внаслідок розкриття зерен та збільшення їх поверхні, можливі мінеральні перетворення у напрямку магнетит-мартит-гематит (Белевцев, 1989).

За даними електрокінетичних вимірювань (крайовий кут змочування, водневий показник, ζ -потенціал) у процесі подрібнення залізної руди значною мірою змінюється фізико-хімічний стан поверхні магнетиту і кварцу.

Методи

ПАТ "АМКР" кар'єрним способом видобуває залізни руди Валявкинського і Новокриворізького родовищ. Гірничо-збагачувальний комплекс складається з добувального, дробильного і збагачувального виробництв. Видобуток здійснюють за допомогою буровибухових робіт. На внутрішньокар'єрних дробарках відбувається первинне дроблення рудничної маси до розмірів не більш як 1200 мм,

На дробильних фабриках (ДФ) № 3 і 4 руда проходить чотири стадії дроблення з послідовним зменшенням розміру уламків не більш як 12,5 % класу +20 мм.

Технологічна схема збагачення магнетитових залізистих кварцитів на рудозбагачувальних фабриках (РЗФ) № 1 і 2 включає три стадії подрібнення і класифікації, три стадії мокрої магнітної сепарації та дешламації і стадію зневоднення. Подрібнення в циклі млин-гідроциклон ведеться до крупності не менш як 85 % класу – 0,050 мм (або не менш як 95 % класу – 0,074 мм) для виробництва концентрату рядової якості і до крупності не менш як 98 % класу – 0,050 мм для виробництва концентрату підвищеної якості.

Для простеження всього ходу змін корисних копалин під час видобутку і збагачення було відібрано проби руди

та продуктів її переробки на всіх послідовних етапах технологічного процесу:

1. Опробування в кар'єрах. У кар'єрі № 2-біс Валявкинського родовища проби відбиралися у двох рудних екскаваторних вибоях на глибині 150 та 165 м, у кар'єрі № 3 Валявкинського родовища – у двох вибоях на глибині 270 та 285 м. У кожному вибої відбиралося по дві проби. Одна проба – з великих блоків руди, що знаходяться у відносно непорушеному заляганні в уступі кар'єру. Як передбачається, ця проба є гірською породою (рудною) у її первісному заляганні, що найменше зазнала техногенного впливу. Друга проба – з дробленої внаслідок вибухових робіт руди безпосередньо з-під ковша екскаватора. На додаток було відібрано усереднені проби руди на рудорозвантажувальних майданчиках кар'єрів Валявкинського та Новокриворізького родовищ.

2. Відбір зразків руди на виході з дробильних фабрик ДФ-3, ДФ-4.

3. Відбір проб на РЗФ № 1 і РЗФ № 2. На всіх стадіях технологічного циклу збагачення залізної руди відібрано проби проміжних магнітних продуктів і хвостів, кінцевих магнетитових концентратів і загальних хвостів, а також проби технічної води, що надходить до РЗФ, і рідкої фракції хвостів.

4. На переробку до РЗФ № 1, РЗФ № 2 ПАТ "АМКР" надходить усереднена залізна руда одночасно з двох кар'єрів, невідомо у яких пропорціях на момент відбору проб. З метою простеження змін, які відбуваються з рудною (магнетитовими кварцитами) з конкретних родовищ під час їх переробки на РЗФ, в рудо-випробувальній лабораторії (РВЛ) ПАТ "АМКР" було проведено технологічний експеримент з відтворення процесу збагачення окремо для проб руди з Новокриворізького і Валявкинського родовищ.

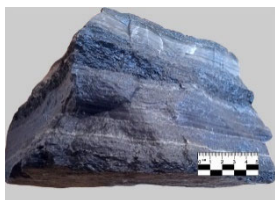
Отже, для аналізу було відібрано представницький матеріал уздовж усього технологічного ланцюжка

видобутку та збагачення корисної копалини: магнетитовий кварцит (руда) у природному заляганні → руда після вибуху → руда після дроблення на дробильних фабриках → проміжні магнітні продукти і хвости всіх стадій збагачення на РЗФ → кінцевий магнетитовий концентрат.

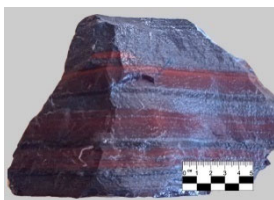
Для дослідження перетворень корисної копалини під час її видобутку і збагачення було проведено широкий комплекс лабораторно-аналітичних досліджень проб мінеральної речовини: мінераграфічні, петрографічні, електронно-мікроскопічні дослідження, визначення вмісту всіх головних компонентів і мікроелементів, рентгенодифракційний, електронно-зондовий, термогравіметричний, седиментаційний аналізи, визначалась питома поверхня речовини, вимірювались магнітні характеристики тощо. Опис конкретної апаратури і методик лабораторних досліджень наведено нижче у відповідних підрозділах.

Результати

Мінералого-петрографічні дослідження. Вихідною рудною ГЗК ПАТ АМКР є магнетитові кварцити, які являють собою міцні, стійкі метаморфічні породи з коефіцієнтом міцності за шкалою проф. Протод'яконова 12–18. Дослідження проб вихідної руди, відібраної у виробничих вибоях кар'єрів Новокриворізького і Валявкинського родовищ, показали, що вона представлена сіро- та червоносмугастими, шаруватої текстури породами з тонким перешаруванням прошарків різного складу а саме: карбонат-кумінгтоніт-магнетитовими, карбонат-біотит-кумінгтоніт-магнетитовими, гематит-магнетитовими та безрудними карбонат-кумінгтонітовими кварцитами (Новокриворізьке родовище); карбонат-гематит-магнетитовими, карбонат-магнетитовими, флогопіт-карбонат-магнетитовими, кумінгтоніт-біотит-карбонат-магнетитовими та гематит-магнетитовими кварцитами (Валявкинське родовище) (рис. 1).



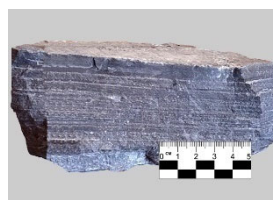
а



б



в



г

Рис. 1.-Загальний вигляд залізних руд Валявкинського і Новокриворізького родовищ:

а, б – Валявкинське родовище: а) горизонт мінус 150 м, сіросмугастий силікатно-магнетитовий кварцит,

б) горизонт мінус 165 м, червоносмугастий гематит-магнетитовий кварцит;

в, г – Новокриворізьке родовище: в) горизонт мінус 285 м, сіросмугастий магнетитовий кварцит,

г) горизонт мінус 270 м, сіросмугастий магнетитовий кварцит.

Довжина масштабної лінійки 5 см

Відмінною особливістю залізистих кварцитів є їх дрібно- та тонкозерниста гранобластова і гетерогранобластова структура зі складним характером агрегації та тітко виражена смугастість, зумовлена ритмічним чергуванням прошарків різного складу і потужності: рудних магнетитових, малорудних магнетит-гематитових, кварцових, силікатних, карбонатних, змішаного складу. Водночас вихідні кварцити Новокриворізького родовища на 10,5–50,0 %, у середньому – 31,25 %, представлені рудними мінералами, Валявкинського – на 23,0–41,0 %, у середньому – 32,9 %, серед яких магнетит є основним рудним мінералом.

Рудні прошарки складені до 70–80 % магнетитом, з підпорядкованою кількістю кварцу та кумінгтоніту. Потужність рудних прошарків від 0,5–1 до 1–8 мм (Новокриворізьке родовище) та від 1–4 до 11 мм (Валявкинське родовище). Магнетит утворює смугоподібні виділення,

які складені ізометричними зернами магнетиту, їх блоковими агрегатами. Часто магнетитові агрегати вигинаються, утворюючи мікроплойчатість, і мають ситоподібну будову (пойкілітова структура) (рис. 2а, б). Розмір зерен магнетиту коливається від 0,06 до 1 мм (Новокриворізьке родовище), 0,1–3 мм (Валявкинське родовище).

Малорудні прошарки складені нерудними мінералами з розсіяною вкрапленістю магнетиту і гематиту. Трапляється пірит. Магнетит у малорудних прошарках утворює дрібну (до 0,1 мм) вкрапленість ідіоморфних кристалів та ізометричних зерен, зрідка їх зростків (до 0,3 мм).

Крім рудних магнетитових і малорудних силікат-кварцових прошарків, у породі спостерігаються кварцові шари з домішкою тонкодисперсного гематиту, що надає цим смугам вишнево-червоного кольору.

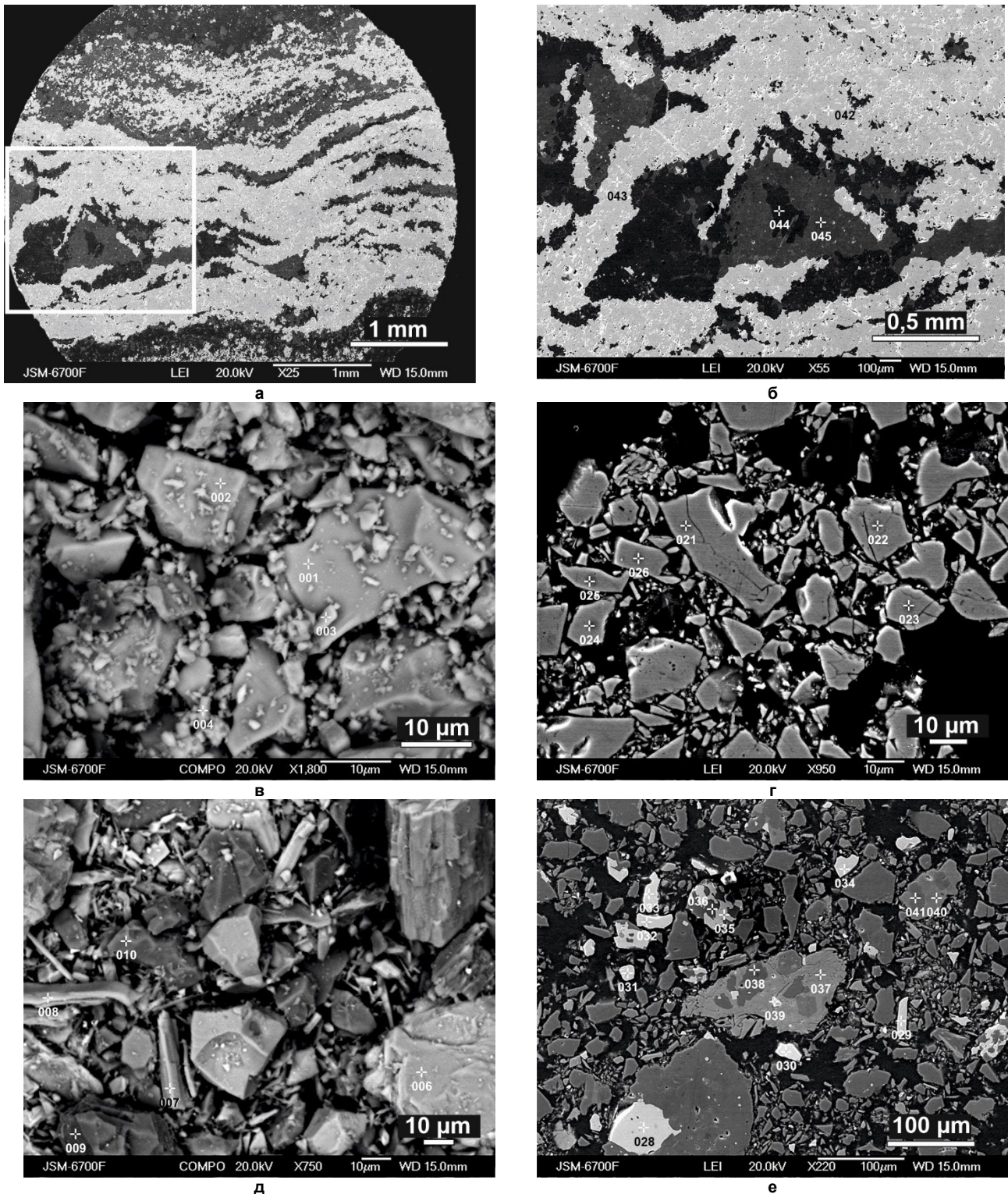


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні знімки вихідної руди і продуктів її збагачення:

а – зразок руди Валявкинського родовища (карбонат-магнетитовий кварцит мікроплойчастої текстури, гранобластової зросткової і пойкилітової структури); б – фрагмент рис. 2а (т. 042, 043 – магнетит, т. 044 – кварц, т. 045 – Mg-сидерит з Mn); в – магнетитовий концентрат рудозбагачувальної фабрики РЗФ № 2 (т. 1–4 – магнетит); г – магнетитовий концентрат рудозбагачувальної фабрики РЗФ № 1 (т. 021 – магнетит (Fe – 75,29%), т. 022 – магнетит (Fe – 76,01 %), т. 023 – магнетит (Fe – 75,93 %), т. 024 – магнетит (Fe – 75,57 %), т. 025 – магнетит (Fe – 77,67 %), т. 026 – магнетит (Fe – 75,33 %); д – хвости збагачення руди Новокриворізького родовища в РВЛ АМКР (т. 006 – біотит, т. 007 – кумінгтоніт, т. 008 – залізна стружка, т. 009–010 – кварц; е – загальні хвости рудозбагачувальної фабрики РЗФ № 1 (т. 028 – магнетит, т. 029, 031, 032, 034, 035, 039 – гематит, т. 030, 033 – мелантерит, т. 036, 041 – кварц, т. 037 – шамозит, т. 038 – альбіт, т. 040 – анкерит)

Мінералого-петрографічні дослідження зразків, відібраних зі стінок кар'єрів, де руда перебуває у незміненому

(первинному) геологічному заляганні, а також зразків руди з вибоїв екскаваторів після проведення буровибухових

робіт, і зразків дробленої руди на виході з дробильних фабрик, свідчать, що в процесі первинної переробки руди в кар'єрах і на дробильних фабриках змінюється лише розмір фрагментів руди від великих брил до шматків розміром мінус 20 мм, і деякою мірою збільшується тріщинуватість порід, у той же час жодних змін у мінеральному складі руди і її структурно-текстурних характеристиках не спостерігається.

На РЗФ руда проходить ряд послідовних технологічних процесів: тонке мокре подрібнення у шарових млинах, класифікацію у гідроциклонах, багатостадійну магнітну сепарацію. У результаті глибокого збагачення на РЗФ відбувається перетворення вихідної корисної копалини (залізної руди – залізистих кварцитів магнетитових) на два окремі продукти: магнетитовий концентрат і хвости.

Магнетитовий концентрат являє собою тонкоподрібнений (до мінус 0,071–0,05 мм) майже мономінеральний порошок (близько 90 %) магнетиту. Переважна більшість зерен магнетиту, за винятком поодиноких дрібних октаедричних кристалів, не зберегли свою первинну морфологію, вони мають неправильну гострокутну форму, часто розбиті тріщинами і є уламками більш крупних кристалів. За розмірами виділяються дві відмінності: зерна порядку кількох десятків мікрметрів і субмікронна фракція частинок магнетиту (рис. 2в, г).

Хвости збагачення також є тонкоподрібненою речовиною, яка складається переважно з уламків нерудних мінералів (кварцу, силікатів, карбонатів) з незначним вмістом рудних мінералів (магнетит, гематит). Більшість мінералів у зернах відокремлені один від одного, але трапляються і зростки. Форма зерен відповідає кристалічній особливостям мінералів – неправильна ізометрична у кварцу і карбонатів, стовбчаста в амфіболів, пластинчаста у слюд. Так само як і в магнетитовому концентраті, у хвостах зерна за розмірами переважно розподіляються на дві групи: зерна порядку кількох десятків мікрметрів і велика кількість субмікронних частинок (рис. 2д, е). Отже, за даними мінералого-петрографічних досліджень, у процесі збагачення на РЗФ вихідна корисна копалина (магнетитові кварцити) зазнає суттєвих змін:

- міцна масивна порода перетворюється на пухкі тонкозернисті порошки;

- у результаті тонкого подрібнення повністю руйнується первинна шарувата текстура породи;

- відокремлення зерен мінералів зумовлює зникнення первинних структур вихідної породи (гранобластової, зросткової, пойкилітової);

- докорінно змінюється мінеральний склад руди з відокремленням мономінерального магнетитового концентрату і суміші мінералів порожньої породи у хвостах;

- внаслідок переподрібнення у складі як концентрату, так і хвостів у значних кількостях виникає тонкодисперсна фракція.

Макро- і мікроелементний склад. Для дослідження змін хімічного складу магнетитових кварцитів у процесах їх переробки методами рентген-флюоресцентного спектрального аналізу (головні хімічні компоненти) і атомно-емісійного спектрального аналізу (мікроелементи) було проаналізовано проби вихідної руди, магнетитовий концентрат і хвости РЗФ ПАТ АМКР (табл. 1).

Підрахувати повний баланс речовини на даному етапі досліджень не видається можливим через те, що в системі, окрім вихідної руди, магнетитового концентрату і хвостів, ще присутня технічна вода, яка в значних обсягах (близько 30 м³ на 1 т виробленого концентрату) надходить на фабрики, де використовується у багатостадійних процесах мокрого збагачення, а потім видаляється із системи у складі рідкої фази хвостів. Окрім того, в операціях подрібнення руди як робоче тіло в дробильних барабанах використовують металеві помольні кулі різного діаметра – витратний матеріал. Витрати помольних куль при подрібненні магнетитових кварцитів сягають 1,2–2,2 кг/т руди. Беручи до уваги, що в сучасному виробництві використовують кулі з високолегованих сталей і чавунів, до складу яких можуть входити С – 2,5 %, Si – 1,0, Mn – 0,5, Cr – 15, Mo – 0,5, а також Ni, Mo, Ti, V, B та ін., їх руйнування робить певний внесок у хімічний склад кінцевих продуктів збагачення.

Таблиця 1

Середній хімічний склад вихідної залізної руди, магнетитового концентрату і хвостів РЗФ АМКР

Середній хімічний склад вихідної залізної руди, магнетитового концентрату і хвостів І-34 ділки							
Елемент	Руда	Концентрат	Хвости	Елемент	Руда	Концентрат	Хвости
	N=10	N=8	N=8		N=18	N=14	N=14
	%				n·10 ⁻⁴ %		
SiO ₂	45,85	67,65	8,81	Ni	17,3	25,1	13,6
TiO ₂	0,05	0,04	0,06	Co	1,4	2,0	2,3
Al ₂ O ₃	1,59	2,01	0,26	V	6,9	6,5	6,8
Fe ₂ O ₃	42,08	14,21	89,17	Cr	17,4	37,1	32,0
MnO	0,13	0,19	0,05	Zr	11,5	4,5	22,9
MgO	3,65	4,71	0,61	Cu	70,6	46,9	23,6
CaO	1,52	2,51	0,13	Pb	34,2	7,9	6,4
Na ₂ O	0,12	0,22	0,17	Bi	2,1	2,4	2,0
K ₂ O	0,32	0,04	0,49	Zn	100,0	54,3	45,7
P ₂ O ₅	0,21	0,03	0,38	Sn	9,2	6,6	5,3
S	0,07	0,05	0,06	Ge	13,3	26,4	6,5
Cl	0,05	0,09	0,14	Ga	6,9	4,9	7,8
				Be	1,0	0,7	1,6
				Sc	1,4	0,9	2,3
				Y	20,4	9,6	36,7
				Yb	3,0	2,5	4,3
				Li	н/д	н/д	2,2

Примітки: N – кількість проб у виборці; Fe₂O₃ – сумарне залізо, перераховане на Fe₂O₃; н/д – вміст елемента знаходиться нижче чутливості виміру.

Порівняння хімічного складу магнетитових кварцитів і продуктів їх переробки (рис. 3) дає змогу за характером

розподілу елементів у концентраті і хвостах відносно вихідної руди виділити чотири групи елементів. Причому

таке групування добре співвідноситься з відомими геохімічними властивостями елементів. Попри недостатню для повноцінного статистичного аналізу величину вибірки і присутність деяких мікроелементів у пробах на межі або нижче точності визначення, можна вважати об'єктивно існуючими помічені тенденції поведінки хімічних елементів під час розділення залізних руд Новокриворізького та Валявчинського родовищ на магнетитовий концентрат і хвости.

Насамперед виділяються дві групи елементів, які демонструють контрастний розподіл між концентратом і хвостами.

Першу групу складають елементи, для яких характерне різке збільшення їх вмісту відносно вихідної руди в магнетитовому концентраті і майже симетричне зменшення їх присутності у хвостах. Це звичайно Fe – як основний хімічний компонент магнетиту, а також Ge, Ni, Ti. Для Ge і Ti характерне входження у структуру магнетиту, тому їх перехід разом з основною масою Fe в магнетитовий концентрат є цілком закономірним. Збільшення в концентраті вмісту Ni можна пояснити тим, що в процесі магнітної сепарації в концентрат разом з магнетитом переходить піротин, який може містити тонкі вrostки пентландиту – основного носія Ni в метаморфічних породах.

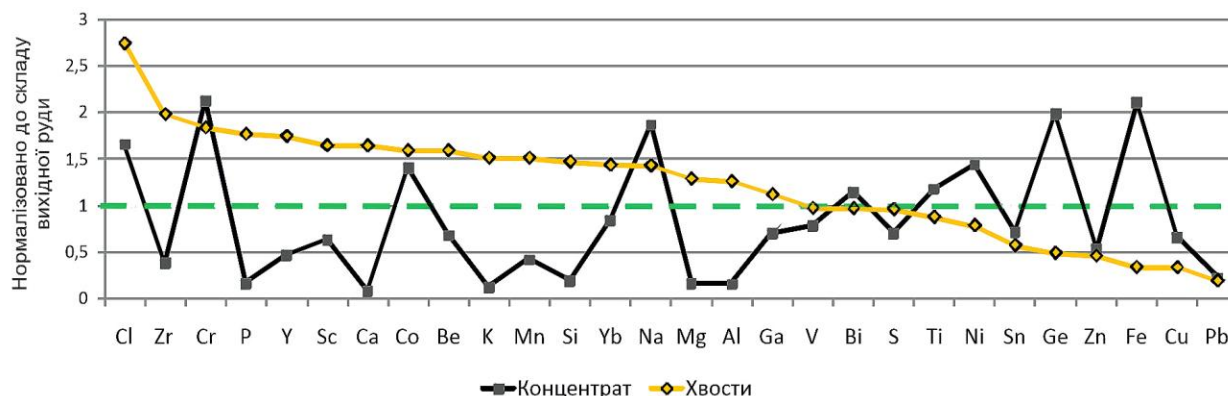


Рис. 3. Порівняння хімічного складу вихідної руди і продуктів її переробки: вміст елементів у магнетитовому концентраті і хвостах нормалізовано до складу вихідної руди

До другої групи входять елементи, які протилежно до першої групи накопичуються у хвостах і майже відсутні в концентраті, зокрема: Si, Al, Ca, Mg, K, P, Mn, Zr, Y, Yb, Sc, Be, Ga. Також до списку елементів, що накопичуються у хвостах, необхідно додати Li, який не увійшов до підрахунку, оскільки в руді та концентраті його кількість нижча за поріг виявлення, але у хвостах вміст Li підвищується до фіксованих спектральним аналізом значень (табл. 1). Усі перелічені хімічні складові другої групи є типовими літофільними елементами, їх концентрація у хвостах зумовлена самою суттю процесу збагачення як відділення чистого магнетиту від силікатної і карбонатної складових вихідної породи.

До третьої групи увійшли елементи, для яких характерне одночасне збільшення вмісту й у концентраті, й у хвостах відносно вихідної породи – Cr, Co, Na, Cl. Вірогідно, ці елементи ззовні привносяться до системи руда – концентрат – хвости. Імовірним джерелом Cr і Co може бути матеріал металевих куль усередині дробильних барабанів, які поступово руйнуються під час механічної дезінтеграції порід. Концентрація Na і Cl у хвостах скоріш за все зумовлена явищем адсорбції солей, які присутні в технічній воді, на поверхні тонкодисперсних частинок у хвостах.

Четверта група представлена Sn, Zn, Cu, Pb, які демонструють зменшення вмісту і в концентраті, і у хвостах відносно вихідної руди. Це все халькофільні елементи, які зазвичай входять до складу сульфідних мінералів. Можна припустити, що їх одночасне зменшення в концентраті і хвостах зумовлене частковим розчиненням присутніх у руді сульфідів під час мокрих операцій збагачення, та виносом цих елементів із системи у складі рідкої фази хвостів.

На відміну від більшості інших елементів, вміст V, Bi, S в концентраті і хвостах мало відрізняється від такого у вихідній руді. Для коректної інтерпретації їх поведінки недостатньо даних, але можна припустити, що ці

елементи входять до складу кількох мінералів, які по-різному розподіляються між концентратом і хвостами.

Вибірку проб було проаналізовано факторним аналізом на 11 компонентів: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$, MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , в.п.п. (рис. 4). Перші три фактори відповідають за 96,87 % мінливості вибірки, відповідно, перший фактор – 63,53 %, другий – 25,66 %, третій – 7,68 %. Перший, головний фактор мінливості вибірки показує диференціацію між кількістю загального заліза, з одного боку, і кількістю кремнезему – з іншого, між якими існує чітка зворотна кореляція. Другий фактор показує диференціацію між глиноземистістю ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}$), з одного боку, і карбонатністю ($\text{MgO}+\text{CaO}+\text{в.п.п.}$) – з іншого. Він добре поділяє хвости на дві субгрупи: відносно збагачені глиноземом і збагачені карбонатом. Третій фактор не піддається інтерпретації.

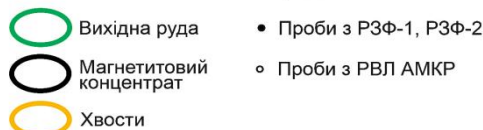
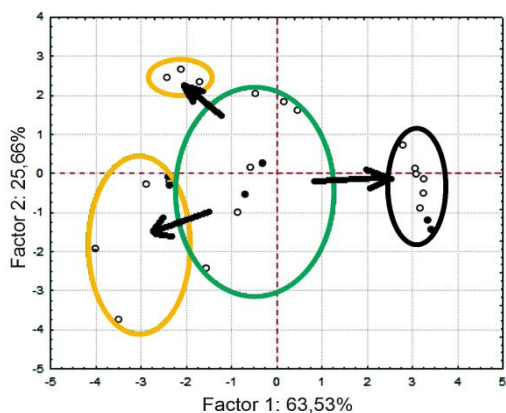
Седиментаційні методи вивчення розподілу продуктів збагачення та хвостів за розмірами на кожній стадії переробки руди дають змогу не тільки оцінити ефективність диспергування і розкриття мінералів, а також дослідити еволюцію індивідуальних мінеральних фаз концентрату та вмісних порід у процесі збагачення.

Дослідження кінетики седиментації речовини проб, відібраних на різних етапах збагачення, проводили комбінацією седиментаційних методів (седиментація у висхідному потоці води, відмивання проб, вилуговування тощо) з використанням скляних колонок. Маса вихідної проби становила 5 г, об'єм води – 500 мл. Суспензію перемішували в диспергаторі впродовж 1 год із швидкістю 450 об⁻¹.

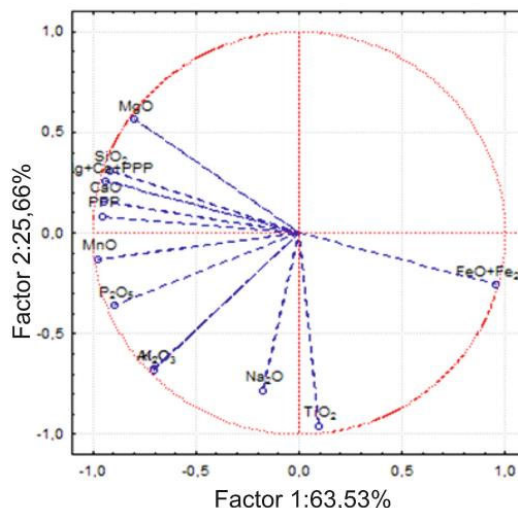
За даними седиментаційного аналізу, кінетичні криві седиментації хвостів РЗФ № 1 і РЗФ № 2 мають схожий характер. На першому етапі збагачення основну масу хвостів становить крупнозернистий матеріал: протягом першої хвилини осідає 98 % маси проби, внаслідок чого крива седиментації має дуже крутий нахил (рис. 5а). У хвостах другого етапу збагачення спостерігається подібна тенденція різкого зменшення маси осаду з часом

седиментації, але за рахунок присутності значної кількості дрібнозернистої фракції крива седиментації має більш пологий нахил, і осадження 97 % проби відбувається протягом 3 хвилин. Характер кінетики седиментації хвостів третього етапу збагачення суттєво відрізняється:

у пробі переважає порівняно дрібнозерниста фракція, за рахунок чого крива седиментації має чіткий пік в області 2 хвилин, а осадження 99 % проби відбувається протягом 6 хвилин.

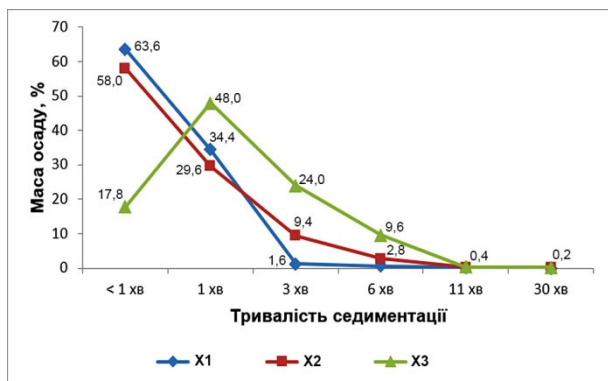


а

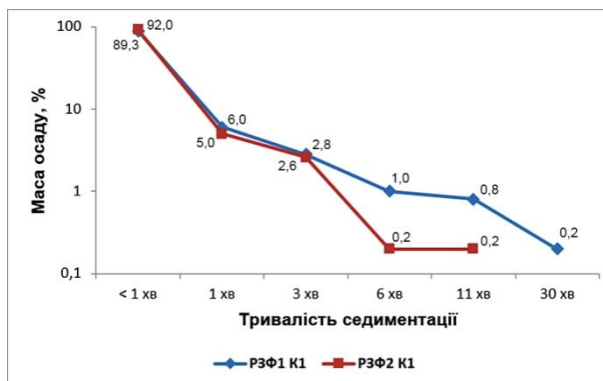


б

Рис. 4. Фактор-план фігуративних точок проб (а) та фактор-план хімічних компонентів (б) вихідної руди і продуктів збагачення



а



б

Рис. 5. Кінетична залежність маси осаду від часу седиментації:

а – хвости 1, 2, 3 стадій збагачення на РЗФ № 2; б – магнітний продукт 1 стадії збагачення на РЗФ № 1 і РЗФ № 2

Необхідно відзначити, що вже після першого етапу збагачення в пробі хвостів з'являється тонкодисперсна фаза, що осаджується протягом 6–11 хвилин. Кількість дисперсної фази на наступних етапах збагачення поступово збільшується від 0,7 до близько 10 %. Диспергуванню з появою тонкодисперсної фази піддається як силікатна складова вихідної руди, так і магнетит. Так, у пробах магнітного продукту вже після першої стадії збагачення зафіксовано появу високодисперсної фази у кількостях від 0,4 до 2,0 % (рис. 5б).

Визначення питомої поверхні проводили хроматографічним методом низькотемпературної адсорбції аргону при -196°C (метод БЕТ в одній точці). Для дослідження зміни питомої поверхні залізистих кварцитів (магнетитових) у процесі збагачення на РЗФ № 1, РЗФ № 2 було відібрано зразки вихідної руди, подрібнені ручним методом до фракції $-1+0,07\text{ мм}$, проби концентрату першої і третьої стадії збагачення, а також проби хвостів після першої та третьої стадії збагачення.

За результатами вимірювань встановлено, що питома поверхня матеріалу хвостів вже після 1 стадії збагачення збільшується в 4,5 рази порівняно з вихідною рудою; магнетитовий концентрат демонструє збільшення питомої поверхні в 3 рази на останньому етапі збагачення магнетитових кварцитів (рис. 6).

Суттєве збільшення питомої поверхні продуктів переробки свідчить про виникнення високодисперсних мінеральних фаз за рахунок кристалічної речовини вихідних магнетитових кварцитів під час їх подрібнення і мокрого збагачення. У хвостах присутня високодисперсна фаза, яка утворюється на перших стадіях збагачення внаслідок переподрібнення кварцу та інших нерудних мінералів. У кінцевому магнетитовому концентраті високодисперсна фаза утворюється на заключних стадіях переробки і складається з тонко подрібнених зерен магнетиту.

Мікрозондовий аналіз. Дослідження морфології і хімічного складу зерен мінералів у вихідній руді і продуктах її переробки на РЗФ виконувались з використанням сканувального електронного мікроскопа JSM-6700F з

енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 фірми JEOL (Японія). Для аналізу під електронним мікроскопом, із зразків недробленої залізної руди (магнетитових кварцитів) виготовлялись аншлифи; препарати для дослідження дезінтегрованого пухкого матеріалу готувались шляхом виготовлення полірованих шашок з епоксидної смоли, з наступним напильником платиною. Морфологічний аналіз об'єктів (розмір, форма зерен) виконувався в програмі JmicroVision.

Необхідно зробити застереження, що через апаратні і програмні обмеження результати визначення вмісту хімічних елементів у мінералах за допомогою електронного мікроскопа з енергодисперсійною приставкою можуть відрізнятися від істинного хімічного

складу речовини у бік збільшення, проте порівняльна якісна та кількісна характеристика хімічного складу досліджуваних зерен мінералів цим методом є достатньо інформативною.

За даними мікрозондового аналізу, концентрації заліза в рудних мінералах магнетитових кварцитів Валявкинського і Новокриворізького родовищ характеризуються складним нерівномірним розподілом. Вмісти загального заліза в різних зернах мінералів варіюють у діапазоні від 65 до 80 %. На гістограмі чітко виділяються два піки: великий відносно симетричний пік у межах 71–75 % з максимумом у районі 71 %, і менший пік на рівні 77–78 % (рис. 7а).

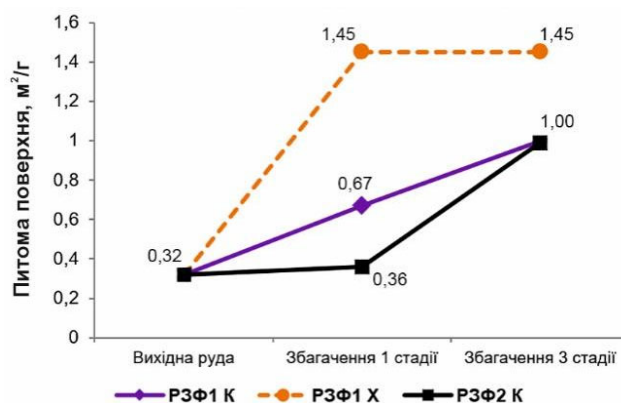


Рис. 6. Питова поверхня (м²/г) залізної руди і продуктів її збагачення: РЗФ1 К – промпродукт I стадії збагачення і концентрат РЗФ № 1; РЗФ1 Х – хвости РЗФ № 1; РЗФ2 К – промпродукт I стадії збагачення і концентрат РЗФ № 2

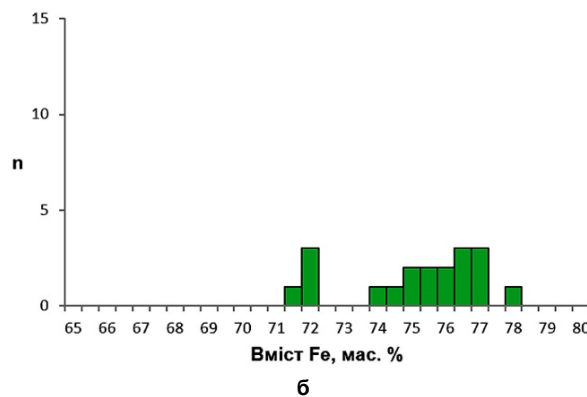
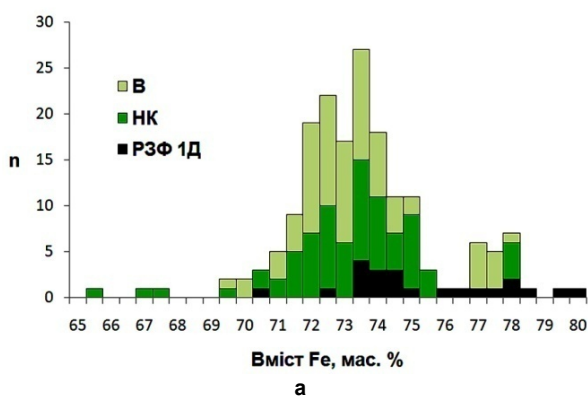


Рис. 7. Розподіл концентрацій заліза в рудних мінералах: а – проби залізної руди (В – Валявкинське родовище, НК – Новокриворізьке родовище, РЗФ 1Д – вихідна руда рудозбагачувальної фабрики РЗФ № 1); б – магнетитовий концентрат РЗФ1

Порівняно з рудними мінералами вихідних руд характер розподілу концентрацій заліза в кінцевому магнетитовому концентраті кардинально змінився. Головний пік прийняв асиметричну форму і змістився в область більш високих значень заліза загального до 74–77 %. На місці великого максимуму на 73 % залишився маленький пік на рівні 71–72 % (рис. 7б).

Зіставлення вмісту заліза з розмірами мінеральних зерен свідчить, що для вихідних залізних руд Валявкинського і Новокриворізького родовищ відсутня залежність концентрацій заліза від розмірів зерен рудних мінералів в обох діапазонах концентрацій (рис. 8а). Але після проходження всіх стадій глибокої переробки руди на РЗФ картина розподілу вмісту заліза за розміром зерен рудних мінералів суттєво змінюється. У кінцевому магнетитовому концентраті спостерігається виразна диференціація

концентрацій заліза в магнетиті за середніми лінійними розмірами його зерен. Вміст заліза відносно крупних (10–50 μm) зерен лежить у вузькому діапазоні на рівні 75–77 %. У той же час для зерен розміром менш як 10 μm вміст заліза лежить у межах від 71,5 % в найменших зернах до 74,5 % у крупніших (рис. 8б).

Рудний мінерал як у вихідних рудах, так і в кінцевому концентраті представлений, за даними рентген-дифракційного і термогравіметричного аналізу, переважно магнетитом.

За результатами мікрозондового дослідження магнетиту встановлено:

1. Характер розподілу концентрацій заліза свідчить, що в залізних рудах Валявкинського і Новокриворізького родовищ виділення магнетиту не є однорідними за складом.

2. У процесі переробки руди на РЗФ склад переважної маси магнетиту помітно змінюється. У магнетиті

кінцевого концентрату порівняно з магнетитом із вихідної руди вміст заліза загального збільшений у середньому на 3 %; лише незначна за об'ємом частина

магнетиту в концентраті, що представлена найменшими за розмірами (<10 μm) зернами, за вмістом заліза подібна магнетиту вихідної руди.

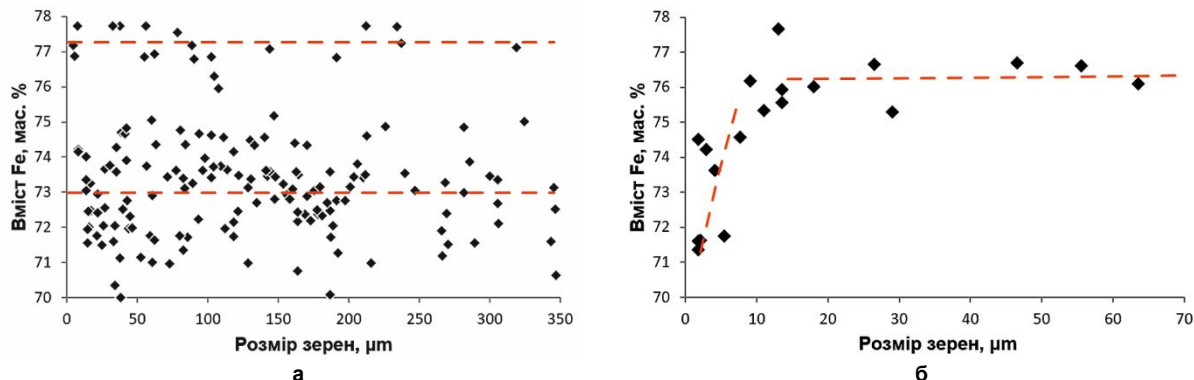


Рис. 8. Вміст заліза в рудних мінералах залежно від розміру зерен:

а – руда Новокириворізького і Валякинського родовищ; б – магнетитовий концентрат РЗФ № 1

Ці спостереження добре узгоджуються з висновками недавньої публікації В. Михайлова із співавторами (Михайлов та ін., 2022) про те, що первинні рудні мінерали залізорудних родовищ Кривбасу (перш за все магнетит), мають дуже складну будову. Їх індивіди багато в чому являють собою суміш мікро- та нанорозмірних кластерів магнетит-гематит-вюстит- SiO_2 з широкими варіаціями їх співвідношень. Руйнування таких індивідів та "звільнення" кластерів дає змогу утворити в результаті збагачення дійсно магнетитовий концентрат, який за складом принципово відрізняється не тільки від вихідної руди, але й від її рудної складової.

Розкриття деталей механізму очищення кристалів магнетиту від домішок у процесі глибокої переробки руди на РЗФ потребує додаткових спеціалізованих досліджень.

Отже, отримання на РЗФ з вихідної залізної руди товарного магнетитового концентрату зумовлене не тільки розкриттям зростків і вилученням нерудних мінералів, але й суттєвою перебудовою мінеральної форми,

кристалічної структури та агрегатно-фазового стану рудних мінералів.

Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D (Угорщина) за таких налаштувань: ТГ-500, ДТГ-500, ДТА-250. Швидкість нагріву 10 °/хв, чутливість – 50 мг. Тигель порівняння – Al_2O_3 .

На термогравіметричний аналіз було спрямовано зразки вихідної руди – залізистих магнетитових кварцитів, а також промпродукт 1 стадії збагачення, магнетитовий концентрат, хвости першої і третьої стадії збагачення на РЗФ № 1.

Зразки вихідної руди вручну подрібнювались до 1 мм. Для отримання більш детальної характеристики фазового складу магнетиту з проби вихідної руди було відібрано магнітну фракцію.

Результати термогравіметричних досліджень магнетиту з вихідної руди і продуктів збагачення на РЗФ № 1 наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристики фазового стану магнетиту за даними термогравіметричного аналізу

Характеристика речовини	Окиснення магнетиту, °C	Поліморфне перетворення магеміту, °C	Втрата маси після охолодження, %
Вихідна руда	250–300	520	0,74
Вихідна руда, магнетит	230–240	620–630	2,89
Промпродукт 1 стадії	280–350	560	0,12
Концентрат	250–360	440	2,7
Хвости 1 стадії	250–270	480	6,1
Хвости 3 стадії	270	650–660	4,02

За результатами термогравіметричних досліджень, (1) у магнетиті з продуктів збагачення, а саме у магнетиті як з концентрату, так і в магнетиті з хвостів, порівняно з магнетитом вихідної породи підвищується температура фазового переходу магнетит-магеміт (окиснення магнетиту) на 20–30 °C; (2) у магнетитовому концентраті порівняно з магнетитом вихідної породи знижується температура поліморфного перетворення магеміту на 40–60 °C; (3) у магнетиті з хвостів порівняно з магнетитом вихідної породи спостерігається незначне (близько 20 °C) підвищення температури поліморфного перетворення магеміту; (4) втрата маси в пробі з хвостів третьої стадії збагачення відносно вихідної породи після охолодження збільшується в п'ять разів.

Зафіксовані зміни термічних характеристик – температури фазового переходу магнетит-магеміт, температури

поліморфного перетворення магеміту, є індикаторами змін фізико-хімічного і кристалохімічного стану магнетиту в процесі збагачення вихідної руди. Ці зміни можна пояснити зменшенням розмірів кристалів магнетиту, їхньою деформацією, появою нової високодисперсної фази магнетиту зі збільшенням його питомої поверхні і відповідно поверхневої енергії, окисненням поверхневого шару частинок. Значне збільшення втрати маси в пробі з хвостів третьої стадії збагачення відносно вихідної породи може бути пояснене високою дисперсністю мінеральних фаз хвостів і їх насиченістю адсорбованою водою.

Рентгенодифракційний аналіз магнетиту було проведено на дифрактометрі ДРОН-UM1, фільтроване $\text{Co K}\alpha$ випромінювання.

Для дослідження змін у фазовому складі і параметрах кристалічної ґратки магнетиту в процесі збагачення

на рентгенодифракційний аналіз було спрямовано зразки магнетиту з вихідної руди – залізистих кварцитів магнетитових, а також магнетитові концентрати після збагачення руди на РЗФ № 1, РЗФ № 2, і після проведення лабораторного експерименту збагачення в рудо-випробувальній лабораторії (РВЛ) АМКР.

Зразки вихідної руди вручну подрібнювались до 3 мм, матеріал розділявся на ситах, для аналізу відбиралась магнітна фракція розміром $-0,1+0,071$ мм. Магнетитові концентрати спрямовувались на аналіз без обробки.

Інтерпретацію результатів зйомки дифрактограм наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати рентгенофазового аналізу магнетиту вихідної руди (залізисті кварцити магнетитові) і магнетитових концентратів після збагачення на РЗФ № 1, РЗФ № 2 і в РВЛ АМКР

Місце відбору проби	Характеристика проби	Параметр елементарної комірки a , нм	ОКР, нм	Додаткові мінеральні фази
РЗФ1	Вихідна руда	8,399	30,55	Гетит-гематит
РЗФ1	Промпродукт 1 стадії	8,398	28,0	Кварц, гетит-гематит
РЗФ1	Концентрат	8,393	27,0	Кварц-
РЗФ2	Вихідна руда	8,397	32,4	Кварц, гематит
РЗФ2	Промпродукт 1 стадії	8,394	30,9	Кварц, гематит
РЗФ2	Концентрат	8,402	30,9	Кварц, гематит
Новокриворізьке родовище	Вихідна руда	8,404	32,5	Кварц, гематит
РВЛ АМКР	Концентрат	8,400	27,0	Кварц
Валявкинське родовище	Вихідна руда	8,403	29,3	Кварц, гематит
РВЛ АМКР	Концентрат	8,400	26,6	Кварц, гематит

За результатами рентгенодифракційного аналізу параметр елементарної комірки магнетитів лежить у межах 8,393–8,404 нм, додаткові мінеральні фази в пробах представлені кварцом, гетитом, гематитом.

Дослідження особливостей тонкої кристалічної структури магнетитів свідчить про певне закономірне зменшення розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) магнетиту концентрату порівняно з магнетитом вихідної руди (рис. 9а, б).

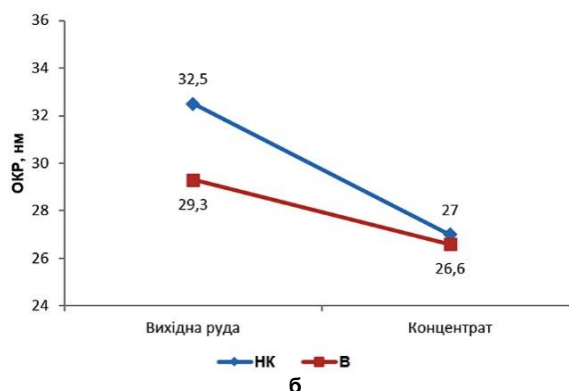
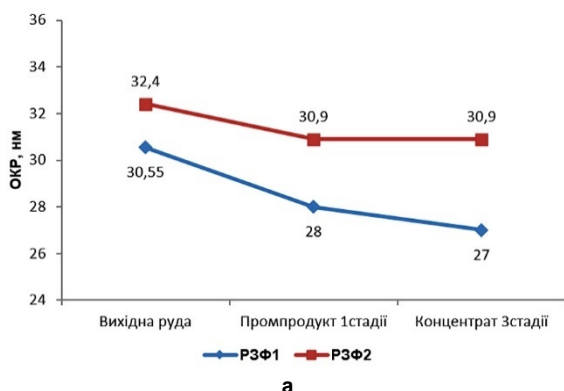


Рис. 9. Зміна розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) кристалів магнетиту під час збагачення вихідної руди – залізистих магнетитових кварцитів:

а – РЗФ № 1, РЗФ № 2; б – РВЛ АМКР (НК – руда Новокриворізького родовища, В – руда Валявкинського родовища)

Розширення ліній на дифрактограмах, по яких розраховуються розміри ОКР, зумовлене не лише дисперсністю областей когерентного розсіювання, а також мікродеформаціями кристалічної структури мінералу. Зафіксовані зміни фізичних властивостей магнетиту, а саме закономірне зменшення розмірів областей когерентного розсіювання свідчать, що під час проведення операцій збагачення вихідної руди на РЗФ, під дією зовнішніх напруг відбуваються незворотні (пластичні) зміни в тонкій будові кристалічної ґратки кристалів магнетиту.

Питому намагніченість насичення вихідних, проміжних та кінцевих продуктів збагачення корисної копалини (залізистих магнетитових кварцитів) досліджували на приладі для експресного вимірювання намагніченості руд і магнітних матеріалів, сконструйованому й виготовленому в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України (Патент UA 94163 U).

Як видно з табл. 4, значення намагніченості проб однакових стадій збагачення добре збігаються у разі

збагачувального процесу на РЗФ і технологічного експерименту із збагачення в РВЛ АМКР.

У процесі збагачення намагніченість промпродуктів поступово збільшується, і в кінцевому магнетитовому концентраті ($84\text{--}87 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$) удвічі перевищує питому намагніченість вихідної руди. Вочевидь, це пов'язане з підвищенням концентрації магнетиту в пробах. Мінімальне значення питомої намагніченості зафіксовано у хвостах I стадії магнітної сепарації на РЗФ – $0,81\text{--}0,87 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, що в 50 разів менше намагніченості вихідної руди. У хвостах III стадії намагніченість так само на дуже низькому рівні, але перевищує намагніченість хвостів I стадії у 3–4 рази. Характер намагніченості хвостів, вірогідно, також зумовлений розподілом вмісту магнітних мінералів, насамперед магнетиту.

Для дослідження можливих змін магнітних властивостей магнетиту під час подрібнення його зерен у процесі збагачення руди на РЗФ, зразки магнітного продукту I стадії збагачення на РЗФ № 1 були вручну розтерті

в агатовій ступці до розміру <0,071 мм. Експеримент проведено на п'яти пробах.

Результати вимірювання питомої намагніченості проб до і після сухого перетирання в агатовій ступці

свідчать, що питома намагніченість насичення після тонкого подрібнення в агатовій ступці статистично достовірно зменшена на 5 % щодо вихідної проби (табл. 5).

Таблиця 4

Результати вимірювань питомої намагніченості насичення вихідних руд Новокириворізького і Валявчинського родовищ і продуктів їх збагачення на РЗФ і в РВЛ ПАТ АМКР

Місце відбору проб	Питома намагніченість насичення, А·м ² /кг				
	Вихідна руда	Магнітний продукт 1 стадії	Магнетитовий концентрат	Хвости 1 стадії	Хвости 3 стадії
РЗФ № 11, N=3	41,39	56,92	84,17	0,81	3,63
РЗФ № 2, N=3	40,83	50,81	87,16	0,87	2,48
Новокіриворізьке родовище, РВЛ	40,74	–	88,33	–	1,05
Валявчинське родовище, РВЛ	45,42	–	84,22	–	1,61

Примітка: n – кількість проб.

Таблиця 5

Результати вимірювань питомої намагніченості насичення магнітного продукту 1 стадії РЗФ № 1 до і після експериментального сухого подрібнення/перетирання в агатовій ступці

Проба	Питома намагніченість насичення, номери замірів, А·м ² /кг						
	1	2	3	4	5	Середнє	Ст. відхил.
Вихідний магнітний продукт	56,28	56,16	56,41	56,36	57,55	56,55	0,56
Магнітний продукт після подрібнення	53,26	53,57	53,75	53,09	54,0	53,53	0,36

Враховуючи той факт, що магнітний продукт складений переважно магнетитом, можна вважати, що зменшення намагніченості проби після її тонкого подрібнення пов'язане з дезінтеграцією агрегатів кристалів магнетиту і зменшенням розмірів його зерен. Цілком вірогідно, що такий самий процес зменшення намагніченості магнетиту під час тонкого подрібнення корисної копалини – залізистого кварциту відбувається і в умовах рудозбагачувальної фабрики.

Дискусія і висновки

Узагальнюючи результати лабораторно-аналітичних досліджень проб, відібраних на всіх технологічних етапах видобутку і збагачення корисної копалини – залізної руди – залізистих кварцитів магнетитових на ГЗК ПАТ "АМКР", починаючи із зразків вихідної руди, що природно залягає в кар'єрах Новокириворізького і Валявчинського родовищ, і закінчуючи готовою продукцією гірничого виробництва – концентратом залізородним агломераційним магнетитовим, зроблено такі висновки.

1. На першому етапі гірничого виробництва ПАТ "АМКР" (буровибухові роботи, дроблення руди в кар'єрах і на дробильних фабриках) істотних змін корисної копалини не відбувається. Залізна руда – магнетитові кварцити повністю зберігають свої характеристики: текстуру, структуру, мінеральний і хімічний склад. У результаті дроблення змінюється лише розмір фрагментів руди від непорушеного масиву породи в стінці кар'єру до уламків класу мінус 20 мм на виході з дробильних фабрик.

2. На етапі глибокої переробки та збагачення корисної копалини на РЗФ, у ході яких руда проходить три стадії подрібнення, класифікації, дешламації, мокрої магнітної сепарації, утворюються два абсолютно нових продукти – магнетитовий концентрат та хвости, які докорінно відрізняються від вихідної руди як на породному, так і на мінеральному рівні. Істотно змінюються структурно-текстурні характеристики, мінеральний, хімічний склад, агрегатний стан руди, структурні та кристалохімічні властивості основного рудного мінералу – магнетиту.

Структурно-текстурні характеристики. За даними мінералого-петрографічних досліджень, у процесі збагачення на РЗФ вихідна корисна копалина (магнетитові кварцити) зазнає суттєвих змін:

- міцна масивна порода перетворюється на пухкі тонкозернисті порошки;

- докорінно змінюється мінеральний склад внаслідок розділення речовини вихідної руди на майже чистий магнетит у кінцевому магнітному концентраті і суміш мінералів порожньої породи у хвостах;

- у результаті тонкого подрібнення повністю руйнується первинна шарувата текстура породи;

- відокремлення (розкриття) зерен мінералів зумовлює зникнення первинних структур вихідної породи (гранобластої, зросткової, пойкилітової тощо);

- у більшості випадків порушується первинна форма зерен рудних та нерудних мінералів з перетворенням їх на ксеноморфні гострокутні уламки.

Агрегатний стан. Суттєве збільшення питомої поверхні, характер кінетики седиментації, зростання насиченості адсорбованою водою, результати електронно-мікроскопічних досліджень гранулометричного складу продуктів переробки свідчать про зміну агрегатного стану внаслідок виникнення високодисперсних (колоїдних) мінеральних фаз у процесі збагачення. Причому диспергуванню з появою нової дисперсної фази піддається як магнетит у кінцевому концентраті, так і силікатна складова вихідної руди у хвостах.

Зміни хімічного складу. Результатом переробки руди на РЗФ є поділ вихідної речовини залізної руди на мінеральному рівні на збагачений магнетитом концентрат і хвости, що переважно складаються із силікатних мінералів. Відповідно змінюється й елементний склад продуктів переробки щодо хімічного складу вихідної руди. Вміст заліза в концентраті збільшується з 32,1–36,3 до 65,0–65,5 %, у два рази збільшується вміст Ge, у 1,5 рази Ni, також збільшується вміст Ti. Навпаки, у хвостах накопичуються елементи, які практично відсутні у концентраті, зокрема: Si, Al, Ca, Mg, K, P, Mn, Zr, Y, Yb, Sc, Be, Ga, Li.

Структурні і кристалохімічні перетворення магнетиту. За даними рентгенодифракційного аналізу, розширення ліній на дифрактограмах, яке пов'язане із зменшенням розмірів областей когерентного розсіювання і збільшенням мікронапружень кристалічної ґратки, свідчить, що під час проведення операцій збагачення під дією зовнішніх напруг відбуваються незворотні (пластичні) зміни в тонкій будові кристалічної ґратки кристалів магнетиту.

За результатами мікрозондових досліджень рудних мінералів встановлено, що в залізних рудах Валявкінського і Новокриворізького родовищ виділення магнетиту не є однорідними, вірогідно вони являють собою тонку суміш кристалічних фаз магнетиту, магеміту, гематиту, можливо вюститу (Михайлов та ін., 2022). Збільшення концентрації заліза в зернах магнетиту після переробки свідчить, що в процесі збагачення відбувається руйнування первинної кластерної структури зерен рудного мінералу з накопиченням в концентраті його магнетитової складової.

За результатами термогравіметричних досліджень – у магнетиті з продуктів збагачення порівняно з магнетитом вихідної породи підвищується температура фазового переходу магнетит-магеміт (окиснення магнетиту) і знижується температура поліморфного перетворення магеміту. Це відображає певні зміни фізико-хімічного і кристалохімічного стану магнетиту в процесі збагачення руди.

Зменшення намагніченості магнетиту свідчить про перебудову первинної доменної структури мінералу внаслідок дезінтеграції агрегатів кристалів магнетиту і зменшення розмірів його зерен під час тонкого подрібнення.

З'ясування всіх аспектів перетворення корисної копалини під час збагачення, в тому числі розкриття деталей механізму очищення кристалів магнетиту від домішок у процесі глибокої переробки руди на РЗФ, потребує додаткових спеціалізованих досліджень.

Внесок авторів: Вікторія Губіна – концептуалізація, методологія; Валентин Верховцев – адміністрування, написання (перегляд і редагування); Віктор Яценко – методологія, формальний аналіз; Володимир Покалюк – аналіз теоретичних засад досліджень, формалізація; Лариса Заборовська – методологія, збір емпіричних даних та їх валідація; Олена Лавриненко – методологія, збір емпіричних даних та їх валідація, Юрій Литвиненко – методологія, збір емпіричних даних та їх валідація.

Подяки, джерела фінансування. Автори висловлюють щире подяку керівництву та співробітникам ПАТ "АрселорМіттал Кривий Ріг", які сприяли відбору проб і проведенню досліджень.

Viktoriia HUBINA¹, PhD (Geol. & Mineral.), Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0001-7486-5451
e-mail: gvg131619@gmail.com

Valentyn VERKHVOTSEV¹, DSc (Geol), Chief department
ORCID ID: 0000-0002-1015-6725
e-mail: verkhovtsev@ukr.net

Viktor YATSENKO¹, PhD (Geol. & Mineral.), Chief laboratory
ORCID ID: 0000-0002-8113-5702
e-mail: vgyatsenko@gmail.com

Volodymyr POKALYUK¹, DSc (Geol.), Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0001-7848-5528
e-mail: pvskan@ukr.net

Larysa ZABOROVSKA¹, PhD (Geol.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-7848-5528
e-mail: zaborovskayalp63@gmail.com

Olena LAVRYNENKO¹, DSc (Chem.), Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0002-9256-1221
e-mail: alena.lavrynenko@gmail.com

Yuriy LYTVYVENKO¹, Junior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-6609-0000
e-mail: Lisick8@gmail.com

¹State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine", Kyiv, Ukraine

Список використаних джерел

- Белевцев, Я. Н. (Ред.) (1989). Залізисто-кременисті формації докембрію європейської частини СРСР. Мінералогія. Наукова думка.
Губіна, В. Г., & Кадошніков, В. М. (2004). Фізико-хімічні перетворення відходів збагачення залізистих кварцитів. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навоколишнього середовища. Геохімія та екологія*, 10, 78–81.
Михайлов, В., Шнюков, С., Коструба, А., Харитонова, Т., Григорєва, Х., & Ткалич, М. (2022). Правові аспекти переробки залізних руд Криворізького залізничного басейну. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*, 1(96), 64–75. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.96.10>
Светкина, Е. Ю. (2013). Інтенсифікація процесу збагачення при віброударній активації мінералів. *Науковий вісник НГУ*, 2, 38–43.
Швец, И. Н. (1962). Зависимость магнитных свойств порошкообразного магнетита от крупности зерна. *Записки украинского отдела Всесоюзного минералогического общества АН УССР*, 140–145.
Musa, F., & Morrison, R. (2009). A more sustainable approach to assessing comminution efficiency. *Miner. Eng.*, 22, 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.04.004>
Si, L., Cao, Y., & Fan, G. (2021). The Effect of Grinding Media on Mineral Breakage Properties of Magnetite. *Ores. Geofluids*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2021/1575886>

References

- Belevtsev, Ya. N. (Ed.) (1989). Mud-siliceous formations of the Precambrian of the SRSR European part. *Mineralogy. Naukova dumka* [in Russian].
Hubina, V. H., & Kadoshnikov, V. M. (2004) Physico-chemical transformations of the enrichment of silty quartzites. *Collection of Sciences of the Institute of Environmental Geochemistry. Geochemistry and ecology*, 10, 78–81 [in Ukrainian].
Musa, F., & Morrison, R. (2009) A more sustainable approach to assessing comminution efficiency. *Miner. Eng.*, 22, 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.04.004>
Mykhaylov, V., Shnyukov, S., Kostuba, O., Kharytonova, T., Hryhoryeva, Kh., & Tkalych, M. (2022) Legal aspects of salvage ores processing in the Krivoriizka salvage ore basin. *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology*, 1(96), 64–75. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.96.10> [in Ukrainian].
Shvets, I. N. (1962) Deposit of magnetic powers of powdered magnetite depending on grain size. *Notes of the Ukrainian branch of the All-Union Mineralogical Partnership of the Academy of Sciences of the USSR*, 140–145 [in Russian].
Si, L., Cao, Y., & Fan, G. (2021) The Effect of Grinding Media on Mineral Breakage Properties of Magnetite Ores. *Geofluids*, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2021/1575886>
Svetkina, Ye. YU. (2013) Intensification of the enrichment process with vibration-impact activation of minerals. *Naukovyi visnik NGU*, 2, 38–43 [in Russian].

Отримано редакцією журналу / Received: 04.05.23

Прорецензовано / Revised: 20.07.23

Схвалено до друку / Accepted: 21.02.24

MINERAL AND PHYSICAL AND CHEMICAL CHANGES IN MAGNETITE QUARTZITES OF THE VALYAVKINSKY AND NOVOKRIVORIZKY DEPOSITS OF THE KRYVBUS DURING THEIR MINERAL PROCESSING

Background. In order to study the mineral physical and chemical changes that occur with iron ore (magnetite quartzites) of the Valyavkinsky and Novokrivorizky deposits of the Kryvorizka iron ore basin during the mining and processing of ore at the mining and processing plant "ArcelorMittal Kryvyi Rih", the entire technological chain of mining and mineral processing was analyzed: magnetite quartzite (ore) in natural

deposits → ore after explosion → ore after crushing at crushing plants → intermediate magnetic products and tailings of all stages of beneficiation → final magnetite concentrate.

M e t h o d s . *Laboratory and analytical studies, which include mineragraphic, petrographic, electron microscopic studies of iron ore, X-ray fluorescence method and atomic emission spectral analysis (determination of the content of macro- and microelements in the original ore, magnetic concentrate and tailings), X-ray diffraction analysis, microprobe analysis of magnetic concentrate and tailings, thermogravimetric analysis, chromatographic method (determination of the specific surface of a substance), sedimentation analysis, measurement of magnetic characteristics, etc. were used.*

R e s u l t s . *It was established that at the first stage of mining production (drilling and blasting, ore crushing in the quarry and at the crushing plant) there are no significant changes in minerals. At the next stage of deep processing and concentration of minerals at the ore beneficiation plant, during which the ore undergoes 3 stages of crushing, classification, desliming, and wet magnetic separation, two completely new products are formed – magnetite concentrate and tailings, which are fundamentally different from the original ore – both at the rock level and at the mineral one.*

C o n c l u s i o n s . *It was substantiated that in the process of enrichment of magnetite quartzites, the structural and textural characteristics, mineral and chemical composition, state of aggregation of the iron ore, structural and crystallochemical properties of the main ore mineral magnetite change significantly.*

K e y w o r d s : *Krivi Rih iron ore basin, magnetite quartzite, mineral processing, magnetite, technical mineralogy.*

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.