

ГЕОЛОГИЯ, ПОИСКИ И РАЗВЕДКА ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, МИНЕРАГЕНИЯ

УДК 551.71/72.24:549.553.2

Джеспилиты Ингулецкого месторождения и продукты их гипергенного изменения в связи с проблемой усовершенствования технологии переработки труднообогатимых железных руд

В.И. Силаев^а, В.П. Лютоев^а, А.Б. Брик^б, Н.А. Дудченко^б, А.Ю. Лысюк^а

^аИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54. E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^бИнститут геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев, пр. Палладина, 34. E-mail: abrik@voliacable.com

(Статья поступила в редакцию 20 января 2014 г.)

Обсуждаются минералого-геохимические и спектроскопические особенности труднообогатимых железистых кварцитов из Криворожского железорудного бассейна. Рассмотрены результаты изучения минерального и химического состава, ассортимента и содержания микроэлементов, кристаллохимии железа. Приведены данные пионерских экспериментов по термоомагничиванию руд в целях создания научных предпосылок для совершенствования технологии переработки в настоящее время выбраковывающегося железорудного и железоалюминиевого сырья.

Ключевые слова: *джеспилиты, бурые железняки, гематит, магнетит, гётит.*

Введение

В настоящее время в результате многолетней эксплуатации месторождений железистых кварцитов Криворожского горно-рудного района накоплены гигантские отходы гематитсодержащих (железослюдковых) кварцитов (джеспилитов) и бурожелезняковых продуктов выветривания, с обогащением и промышленной переработкой которых современные технологии не справляются. Причиной этого является недостаточная минералого-геохимическая изученность оксидных руд и продуктов их гипергенного изменения, особенно реальной кристаллохимии и магнитных свойств рудообразующих ми-

нералов железа. Тем не менее, как уже показали проведенные нами минералого-геохимические исследования и эксперименты, магнитные характеристики труднообогатимых гематитовых фаций железистых кварцитов и гематит-гётитовых продуктов их выветривания могут быть относительно легко изменены нагреванием в присутствии недорогих восстановителей железа [4, 5, 10]. Очевидно, что это открывает заманчивую перспективу вовлечения в промышленную утилизацию громадных дополнительных объемов природного минерального сырья.

В качестве объектов настоящих исследований выступили одиннадцать образцов магнетитсодержащих джеспилитов (4),

гётит-гематитовых отходов их обогащения из хвостохранилищ (4) и бурых железняков – гематит-гётитовых продуктов гипергенного изменения джеспилитов (3), представляющих Ингулецкое железорудное месторождение (табл. 1). Последнее расположено в Криворожско-Кременчугском районе Украинского щита, где метаморфические горные породы и руды железисто-кремнистой формации входят в состав единой криворожской серии протерозойского возраста. В качестве непосредственно продуктивной на железистые кварциты выделяют саксаганскую свиту, сложенную биотит-куммингтонит-магнетитовыми, биотит-магнетит-куммингтонитовыми кварцитами и сланцами хлорит-серицитового, биотит-мусковитового, куммингтонит-биотитового, куммингтонит-альмандин-биотитового, ставролит-биотит-мусковитового и биотит-мусковитового состава [9, 11], образовавшимися в результате регионального метаморфизма протерозойских кластогенно-хемогенных морских осадков [7]. Железорудные горизонты представляют собой полосчатые силикат-карбонат-магнетитовые и гематит-мартит-магнетитовые кварциты – эвлизиты [12] палеомезопротерозойского возраста, подвергавшиеся, как считается, неоднократному гипергенному изменению. Образование преимущественно гематитовых кварцитов, приуроченных к верхам саксаганской свиты (первая и вторая группа исследуемых образцов), датируют мезо-неопротерозоем, а гипергенное изменение железистых кварцитов до гётитовых бурых железняков (третья группа образцов) относят к кайнозою [6].

В процессе исследований был использован комплекс методов: оптическая микроскопия в режиме проходящего и отраженного света (Полам Р-312 с компьютеризированным комплексом OLYMPUSBX51), сканирующая электронная микроскопия (VEGATESCAN, С. С. Шевчук), рентгенофлуоресцентный анализ (MESA-500W, С. Т. Неверов), масс-спектрометрия с индуктивно связан-

ной плазмой (ELAN 9000, Д. В. Киселёва), рентгеновская дифрактометрия (ShimadzuXRD-6000, CuK_α), Ю. С. Симакова) и метод Дебая-Шеррера (Б. А. Макеев), мёссбауэровская спектроскопия (MS-1104Em).

Общая характеристика

Исследуемые магнетит-гематитовые кварциты характеризуются тонкой полосчатостью, обусловленной чередованием горизонтов почти нацело кварцевого, иногда кварц-карбонатного (0.5–2 мм) и оксидно-железистого (0.1–0.2 мм) состава (рис. 1, а–е). Под микроскопом довольно часто выявляются конвективные текстуры проседания более тяжелого железистого материала (рис. 1, е), что указывает на его сингенетичность по отношению к кремнистому веществу. Структура кварцевых и железистых горизонтов мозаично-зернистая, очевидно, обусловленная пластической деформацией и твердофазной перекристаллизацией при метаморфизме, что, вообще, характерно для кварцитов Криворожского бассейна [2, 8]. Размер зерен кварца колеблется от 20 до 100 мкм, для них характерны мозаичное погасание (пластическая деформация), некоторая вытянутость и кливаж течения, т. е. согласная ориентация удлинениями (рис. 1, ж). Зерна минералов железа более изометричны, их размер редко превышает 50 мкм. Обращает на себя внимание равновесный характер взаимных границ между зернами гематита и магнетита (рис. 1, з–и), что говорит об одновременности, если не образования, то перекристаллизации.

Образцы из хвостохранилищ представляют собой преимущественно сероцветные порошки песчаной размерности с редкими гравийными обломками железистых кварцитов (рис. 2). Под бинокляром кварцевые и железооксидные частицы гранулометрически различаются незначительно. Среди последних резко преобладает гематит, иногда подверженный замещению гётитом.

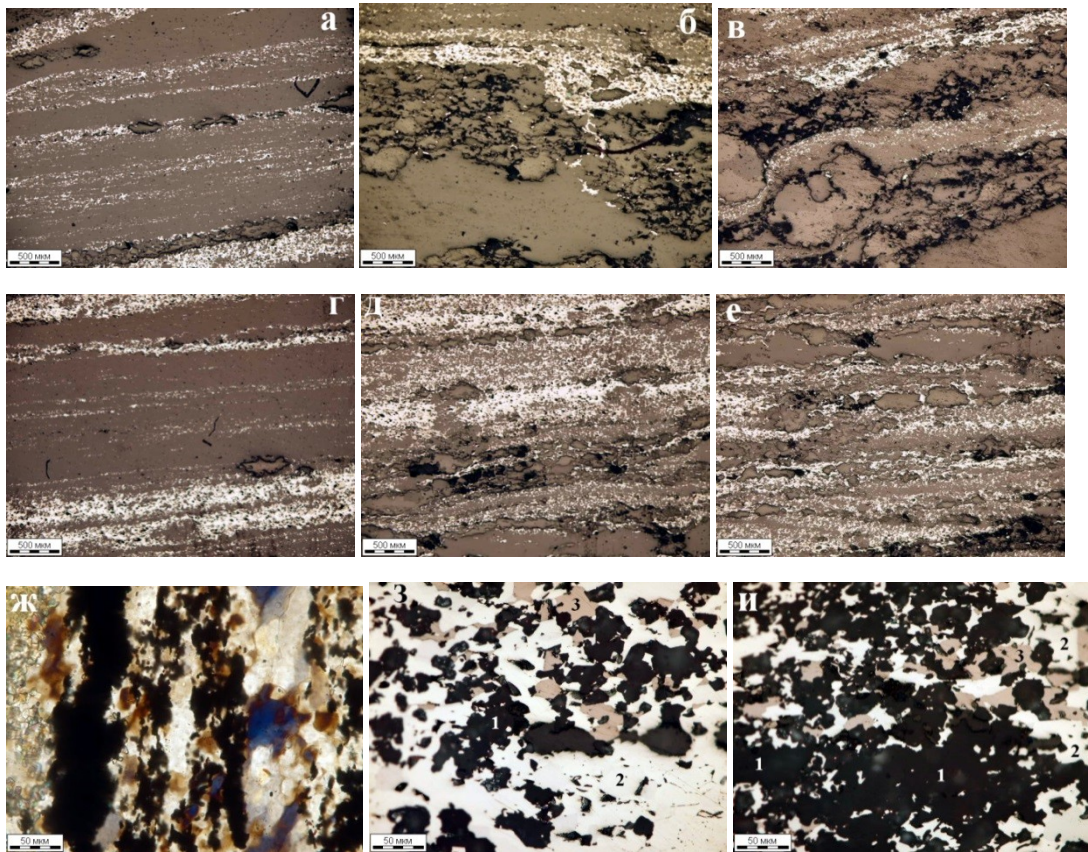


Рис. 1. Типичные текстуры и структуры джеспилитов Ингулецкого месторождения: а–е – анилифы (белое – гематит, темное – кварц); ж–и – шлифы, николи × (1 – кварц, 2 – гематит, 3 – магнетит)

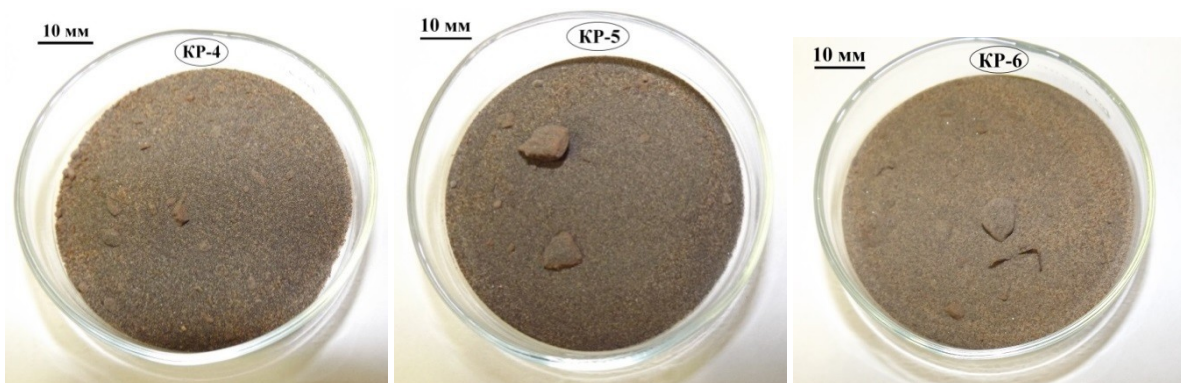


Рис. 2. Образцы дезинтегрированных джеспилитов из хвостохранилищ

Железистые кварциты, претерпевшие гидролитическое изменение в условиях кайнозойского выветривания, превращены в рыхловатые бурые железняки, иногда брекчиевидные, состоящие из гётитовой связующей массы и обособленных реликтов измененного кварцевого материала (рис. 3, а–в). Под микроскопом связующая масса немного просвечивается, обнаруживая красновато-бурые рефлекс,

характерные именно для оксигидроксида железа. Кварцевые включения интенсивно импрегнированы облакоподобными скоплениями наномикрочастиц гётита, что окрашивает кварц в желтоватый, светлорусый до темно-бурого цвета в зависимости от степени насыщения оксидно-железистым материалом (рис. 3, г–и). Хорошо видно, что с ростом содержания в рассматриваемых образцах гётита количе-

ство и размер участков кварцевого состава резко сокращаются. При этом зерна кварца обнаруживают под микроскопом мозаичное оптическое погасание (рис. 4), ука-

зывающее на пластические деформации, обусловленные, разумеется, тектоническим фактором.

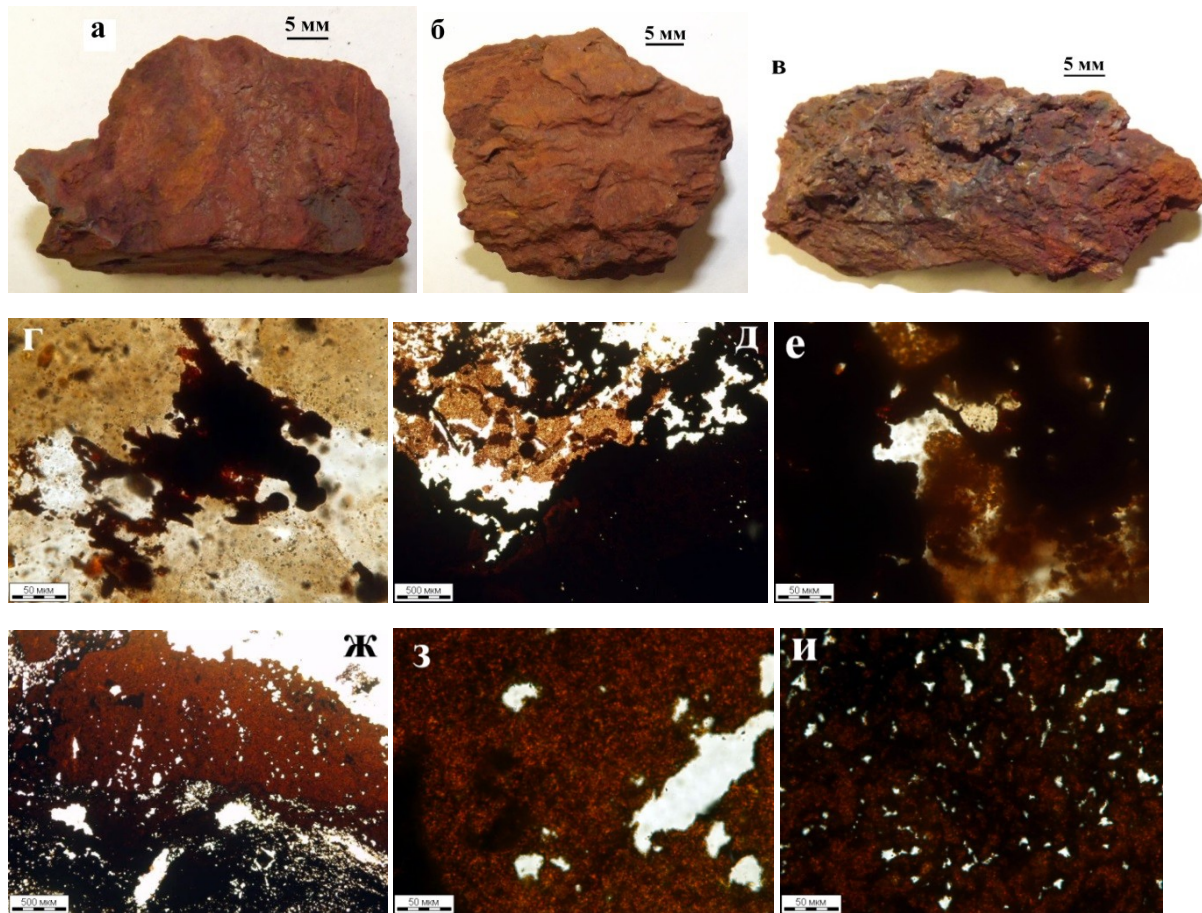


Рис. 3. Общий вид (а–в) и внутреннее строение (г–и; илифы, николи ×) бурых железняков, образовавшихся за счет джеспилитов в результате кайнозойского гипергенеза

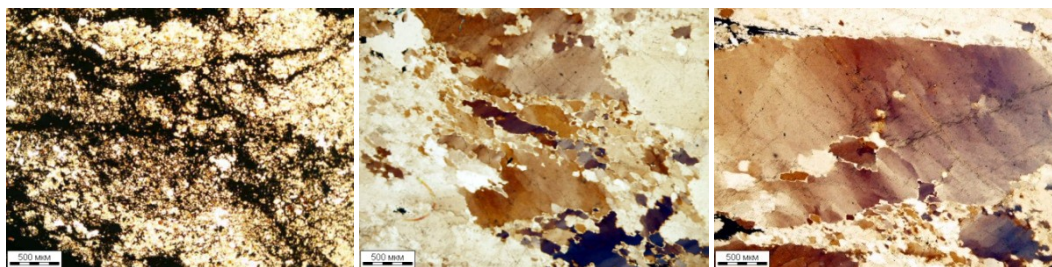


Рис. 4. Признаки катаклаза и пластической деформации кварца в аподжеспилитовых бурых железняках. Шлифы, николи ×

Химический состав

Проведенный анализ показал (табл. 1), что химический и нормативно-минеральный составы джеспилитов по

основным компонентам колеблются незначительно (коэффициенты вариации лежат в интервале 15–60 %). Согласно расчетам, SiO_2 в кварцитах обратно коррелируется с Fe_2O_3 ($r = -0.99$) и Al_2O_3 (–

0.52), между Fe_2O_3 и Al_2O_3 имеется значимая положительная связь (0.48), а CaO и MgO увязаны аналитически (0.94). Все это отражает тот элементарный факт, что состав железистых кварцитов определяется конкуренцией кремнистого и оксидно-железистого вещества (отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ колеблется в пределах 0.6–1.1). Незначительной примесью к кремнистому веществу выступают карбонаты, представленные кальцитом и доломитом-анкеритом. Среднее значение модуля Е. П. Акульшиной – $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ [1] – в невыветрелых джеспилитах не превышает 30, что отвечает показателям как морских вулканогенно-осадочных полосчатых силицитов, так и джеспилитов из архейских и палеопротерозойских формаций ПЖР [16].

С возрастанием степени гипергенного преобразования состав джеспилитов последовательно и весьма существенно изменяется. Так, в ряду от невыветрелых джеспилитов к выветрелым и далее к бурым железнякам содержание SiO_2 сокращается в 1.5–2 раза, MgO и CaO исчезают полностью, содержание Fe_2O_3 и Al_2O_3 , напротив, увеличивается в 3–5 раз. В соответствии с этим ведут себя и нормативные минералы: кварц убывает в 1.5–2 раза, карбонаты уходят нацело, содержание оксидов и оксигидроксидов железа увеличивается почти в 2 раза. Таким образом, мы констатируем, что в ходе кайнозойского гипергенеза не только происходит превращение железистых кварцитов в бурые железняки, но и резко возрастает степень ожелезнения, т. е. фактически уже в природе реализуется программа обогащения аподжеспилитовых продуктов железом в 1.5–2 раза.

Микроэлементы

В составе исследуемых железистых кварцитов и продуктов их выветривания установлено более 50 микроэлементов, в том числе 14 лантаноидов (табл. 2). Общее их содержание варьируется от 550 в невыветрелых джеспилитах до 1000 г/т в

аподжеспилитовых бурых железняках, прямо коррелируясь с содержанием Fe_2O_3 ($r = 0.74$). Однако по отдельности микроэлементы обнаруживают разную привязанность к кремнистой и железистой компонентам. По этому признаку их можно разделить на две резко конкурирующие группы. Первую группу образуют элементы, обнаруживающие сильную связь с Fe_2O_3 (в последовательности убывания): Th, As, V, Nb, Sn, Ti, Co, Rb, Hf, U, Cu, Sc, Mo, Be, Mn, Zr, Ni, Cd, REE, Sb, Ga, Cr, Bi, Ta, Ag, W, Pb, Zn ($r = 0.5–0.8$). Во вторую группу входят элементы, прямо коррелирующиеся с SiO_2 : B, Ba, Se, Cs, Ge ($r = 0.15–0.35$). Кроме того, выявляются несколько элементов, не обнаруживающих корреляции ни с кремнистым, ни с железистым веществами: Li, Ba, Sr, Y, Cs, Ge, Se. Это можно расценить как указание на их более или менее равномерное распределение по компонентам джеспилитов.

Уровни содержания подавляющего числа микроэлементов в исследуемых джеспилитах значительно уступают кларкам для земной коры. Исключение составляют B, Ge, As, Sb, Se, Cr, Ag, Cd, Bi, из которых первые шесть характерны для невыветрелых джеспилитов, последние два типоморфны для бурых железняков, а Ag наблюдается в сверхкларковой концентрации во всех исследованных нами образцах. Судя по значениям критерия Конди-Вронкиевича Cr/Th [13], исследуемые украинские мезопротерозойские джеспилиты отличаются от архей-палеопротерозойских аналогов существенно более высокой степенью геохимической зрелости. Величина коэффициента условной солёности V/Ga для невыветрелых и слабыветрелых джеспилитов составляет в среднем 18–22, что вполне отвечает морским умеренно-солёным обстановкам осадкообразования [1, 3, 15].

Важным геохимическим источником информации являются лантаноиды. Согласно полученным данным, сумма содержаний этих элементов в джеспилитах и аподжеспилитовых бурых железняках

Таблица 1. Химический и нормативно-минеральный составы объектов исследований

Место отбора	Характеристика	№ обр.	Мас. %						Мол. %		
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Кварц	Карбонаты	Оксиды железа
Ингулецкий ГОК	Джеспилиты магнетит-гематитовые и выветрелые магнетит-гётит-гематитовые	КР-1	51.42	0.57	47.63	Н.о.	0.06	0.32	73.40	0.62	25.18
			56.34	0.52	42.85	«	Н.о.	0.29	77.15	0.43	22.42
		КР-2	55.99	Н.о.	43.68	«	«	0.33	76.99	0.49	22.52
			56.50	0.82	42.36	«	«	0.32	77.17	0.47	22.36
		КР-3	76.98	0.52	17.72	2.87	«	1.91	85.26	7.03	7.71
			61.41	0.26	29.88	3.58	«	4.87	73.67	12.70	13.63
		КР-11	78.00	Н.о.	22.00	Н.о.	«	Н.о.	90.43	–	9.57
			51.06	0.32	48.62	«	«	«	73.49	–	26.51
Среднее СКО			59.77	0.45	37.35	1.08	0.01	1.34	77.27	3.62	18.97
			9.00	0.28	11.33	1.68	0.02	1.84	4.29	5.16	6.78
Хвостохранилище, профиль 1, пр.5	Джеспилиты выветрелые гётит-гематитовые	КР-4	36.98	1.66	61.36	Н.о.	Н.о.	Н.о.	60.65	–	39.75
			43.33	1.55	55.12	«	«	«	66.75	–	33.25
То же, профиль 3, пр.14		КР-5	35.08	1.64	63.28	«	«	«	58.69	–	41.31
			38.77	0.74	60.49	«	«	«	62.64	–	37.36
То же, профиль 5, пр.27		КР-6	49.17	0.47	50.36	«	«	«	71.95	–	28.05
			54.65	0.32	45.03	«	«	«	76.20	–	23.80
То же, профиль 2, пр.6		КР-7	68.93	1.72	29.35	«	«	«	85.15	–	14.85
			77.53	0.67	21.80	«	«	«	90.04	–	9.96
Среднее СКО			45.06	1.17	49.75	–	–	–	68.43	–	31.76
			20.97	1.06	20.16	–	–	–	21.03	–	20.92
Карьер «Радянський»	Джеспилиты выветрелые гидрогётит-гематитовые и аподжеспилитовые бурые железняки	КР-8	6.60	Н.о.	93.40	Н.о.	Н.о.	Н.о.	15.85	–	84.15
			8.05	1.11	90.84	«	«	«	21.35	–	78.68
		КР-8/1	20.74	1.75	77.51	«	«	«	37.14	–	62.86
			20.67	2.98	76.35	«	«	«	39.31	–	60.69
		КР-9	11.53	2.69	85.68	«	0.10	«	25.44	–	74.56
			35.88	2.99	61.13	«	Н.о.	«	59.24	–	40.76
КР-9/1	31.76	4.24	63.98	«	0.02	«	54.51	–	45.49		
	62.29	1.74	35.97	«	Н.о.	«	81.10	–	18.90		
КР-10	6.15	3.75	89.90	«	«	0.20	14.54	0.51	84.95		
Среднее СКО			24.69	2.19	73.11	–	0.02	–	41.74	–	58.26
			18.51	1.31	18.97	–	0.04	–	22.03	–	22.03

Примечание. Данные рентгенофлуоресцентного анализа приведены к 100 %. Н.о. – не обнаружено. Для каждого образца – два независимых определения состава.

колеблется незначительно – от 7 до 15 г/т, скачкообразно возрастая до 490 г/т лишь в образце КР-10 выветрелого джеспилита. В среднем же по сумме лантаноидов исследуемые железистые образования заметно уступают земной коре. Почти во всех про-

анализированных нами образцах тренды хондритнормированных содержаний лантаноидов имеют отрицательный наклон (с понижением в направлении от легких к тяжелым элементам), располагаясь на соответствующем графике почти

Таблица 2. Содержание микроэлементов в разной степени окисленных рудах, г/т

Элементы	Джеспилиты		Джеспилиты выветре- лые		Аподжеспилитовые бурые железняки	
	Среднее	СКО	Среднее	СКО	Среднее	СКО
Li	1.718	0.153	1.412	0.687	1.157	0.635
Be	0.296	0.028	0.278	0.092	0.794	0.283
B	9.084	3.187	15.472	4.387	5.375	2.737
Sc	0.113	0.117	0.810	1.280	3.126	1.369
Ti	92.509	65.422	189.085	220.621	361.573	53.184
V	4.517	1.626	4.312	3.644	15.141	8.098
Cr	14.072	11.084	6.192	5.225	13.775	3.789
Mn	200.622	104.774	118.834	98.494	368.203	135.810
Co	0.699	0.430	0.761	0.489	2.239	1.088
Ni	4.494	3.474	3.384	2.189	11.333	5.520
Cu	16.812	16.533	3.312	2.230	30.188	9.943
Zn	49.549	42.432	6.874	6.411	27.888	9.502
Ga	0.420	0.189	0.874	0.933	1.764	0.600
Ge	2.096	0.628	2.780	0.853	1.206	0.561
As	1.609	0.798	2.092	1.870	6.349	1.373
Se	0.210	0.132	0.234	0.173	0.045	0.091
Rb	0.637	0.321	0.594	0.453	1.096	0.895
Sr	6.396	0.809	6.044	4.803	2.881	0.947
Y	2.324	0.367	5.605	8.131	5.324	2.136
Zr	1.848	0.871	4.599	3.408	9.181	3.619
Nb	0.204	0.099	0.349	0.328	0.548	0.218
Mo	0.373	0.305	0.534	0.837	0.946	0.289
Ag	0.371	0.155	0.499	0.287	0.525	0.210
Cd	0.011	0.009	0.011	0.009	0.042	0.013
In	Не обн.		0.001	0.001	0.011	0.005
Sn	1.004	0.860	0.118	0.067	0.136	0.062
Sb	0.732	0.537	0.187	0.090	2.787	4.410
Te	Не обн.		0.004	0.006	0.023	0.046
Cs	0.104	0.014	0.043	0.014	0.085	0.068
Ba	30.100	13.277	16.086	10.142	8.213	2.289
La	2.681	1.206	24.746	50.914	3.065	1.183
Ce	4.898	83.240	40.811	1.286	6.018	2.430
Pr	0.573	3.844	3.844	7.718	0.732	0.282
Nd	2.286	0.855	13.433	26.678	3.199	1.235
Sm	0.428	0.107	1.766	3.321	0.791	0.274
Eu	0.224	0.03	0.472	0.774	0.347	0.174
Gd	0.410	0.004	1.506	2.735	0.870	0.337
Tb	0.053	0.004	0.282	0.170	0.135	0.052
Dy	0.360	0.022	0.902	1.344	0.823	0.345
Ho	0.074	0.008	0.181	0.263	0.184	0.082
Er	0.250	0.011	0.474	0.592	0.546	0.238
Tm	0.033	0.005	0.061	0.069	0.079	0.034
Yb	0.235	0.042	0.369	0.339	0.488	0.193
Lu	0.034	0.006	0.059	0.052	0.081	0.042
Hf	0.035	0.021	0.117	0.086	0.188	0.063
Ta	0.020	0.024	0.367	0.771	0.066	0.020
W	1.061	0.332	0.797	0.263	0.866	0.578
Tl	Не обн.		0.007	0.006	0.025	0.007
Pb	8.184	7.144	0.747	1.697	5.612	2.437
Bi	0.015	0.013	0.013	0.020	0.277	0.349
Th	0.254	0.160	0.255	0.437	0.801	0.159
U	0.161	0.098	0.236	0.497	1.552	0.475
Сумма	559.146	371.823	484.119	599.591	906.703	204.137

параллельно кривой тренда лантаноидов в земной коре. По этому показателю украинские джеспилиты практически тождественны исследованным нами архей-палеопротерозойским джеспилитам Южной Африки.

Минеральный состав

Минерально-фазовый состав джеспилитов и бурых железняков определялся рентгендифракционным методом. Съемка производилась в диапазоне углов 2θ от 2 до 60° с шагом 0.05° . Полученные дифрактограммы представлены на рис. 5, результаты их расшифровки приведены в табл. 3.

Джеспилитам отвечают рентгенограммы с интенсивными узкими рефлексами кварца и хорошо окристаллизованного гематита. Рефлекс от (110) в гематите (угол $2\theta = 35.7^\circ$) в сравнении с другими рефлексами этой фазы несколько уширен, что, вероятно, обусловлено влиянием наиболее интенсивного рефлекса от (311) в магнетите (углы $2\theta = 34.5^\circ$). Другие интенсивные отражения в магнетите в диапазоне углов 2θ $43\text{--}57^\circ$ на фоне шумов не выявляются.

На рентгенограммах выветрелых джеспилитов дополнительно к рефлексам гематита и кварца проявляются рефлексы гётита. Из последних особенно хорошо регистрируется отражение от (110), рас-

полагающееся на дифрактограмме вблизи отражения от (100) в кварце (углы 2θ соответственно 21.3 и 20.9°). На рентгенограмме, полученной для образца КР-10, отражения от (110) и (111) (углы 2θ соответственно 21.3 и 36.7°) отличаются сильным уширением, что говорит о гидратированности гётита, т. е. в этом случае мы имеем дело не с собственно гётитом, а гидрогётитом. Рефлексы магнетита на дифрактограммах выветрелых джеспилитов не обнаруживаются. В ближней области (углы $2\theta = 12.4^\circ$) рентгенограмм образцов КР-5–7 присутствует малоинтенсивный уширенный рефлекс с $d/n = 0.713$ нм, который можно приписать отражению от (100) в 7 \AA слоистом минерале – хлорите или каолините. Судя по химическому составу исследуемых джеспилитов, этим минералом, скорее всего, является каолинит.

На дифрактограммах аподжеспилитовых бурых железняков рефлексы кварца отсутствуют (КР-8) или имеют незначительную интенсивность (КР-9). Наиболее сильными в рассматриваемом случае являются рефлексы гётита, линии гематита проявляются в гораздо меньшей степени. Гётит в бурых железняках, судя по малой ширине рефлексов, представлен достаточно хорошо окристаллизованной разностью.

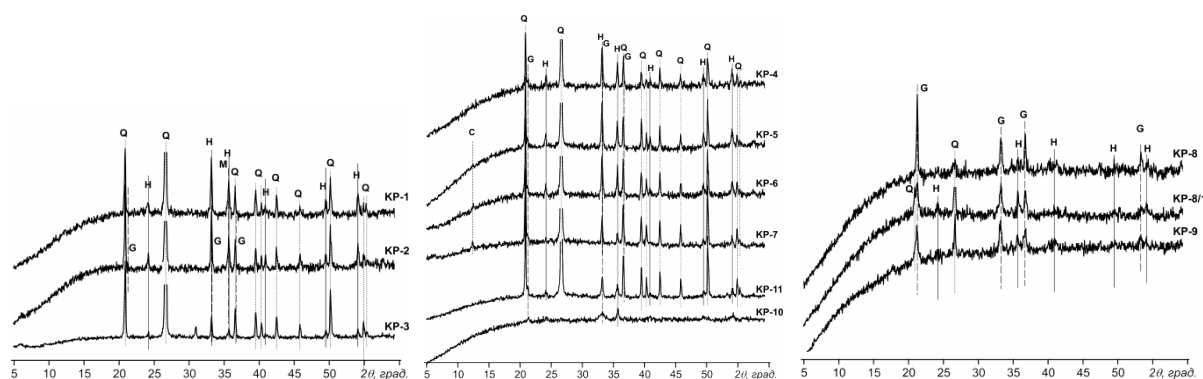


Рис. 5. Дифрактограммы джеспилитов и аподжеспилитовых бурых железняков. Обозначенные рефлексы: Q – кварц, H – гематит, G – гётит, M – магнетит, C – каолинит/хлорит

Таблица 3. Результаты рентгенофазового анализа джеспилитов и продуктов их выветривания

№ обр	Характеристика	Fe ₂ O ₃ , мас. %	Состав по данным РФА
КР-1	Джеспилиты	42.85–47.63	Кварц > гематит>> магнетит
КР-2		42.36–43.68	Кварц > гематит>> магнетит
КР-3		17.72–42.36	Кварц > гематит>> магнетит
КР-11	Джеспилиты выветрелые	22.0–48.62	Кварц > гематит> гётит>> магнетит?
КР-4		55.12–61.36	Кварц> гётит > гематит
КР-5		60.49–63.28	Кварц > гётит > гематит >> каолинит/хлорит
КР-6		45.03–50.36	Кварц > гётит > гематит >> каолинит/хлорит
КР-7		21.80–29.35	Кварц > гётит > гематит >> каолинит/хлорит
КР-10		89.90	Гематит>гидрогётит> кварц
КР-8		Аподжеспелитовые бурые железняки	90.84–93.40
КР-8/1	76.35–77.51		Гётит> гематит> кварц
КР-9	61.13–85.68		Гётит> гематит> кварц

Диагностика основных железистых минералов была уточнена дебаевским методом. При этом в джеспилитах выявился только гематит, в выветрелых джеспилитах – гематит с примесью гётита, а в аподжеспелитовых бурых железняках – гётит с небольшой примесью гематита. Отвечающие этим минералам значения d/n могут быть представлены в следующем виде (нм, в скобках индексы соответствующих плоскостей): *гематит* 0.366–0.369 (012), 0.269–0.279 (104), 0.258 (021), 0.251–2.53 (101), 0.228 (006), 0.220–0.221 (113), 0.1837–0.1842 (024), 0.1692–0.1694 (116), 0.1602 (018); *гётит* 0.417–0.419 (110), 0.339 (120), 0.269–0.270 (130), 0.258 (021), 0.251–0.252 (110), 0.248 (040), 0.244–0.245 (111), 0.224–0.225 (121), 0.219–0.221 (140), 0.1913–0.1921 (041), 0.1839–1840 (024), 0.801 (211), 0.1715–0.1718 (221), 0.1689–0.1695 (240), 0.1689–0.1690 (240), 0.1665 (060), 0.1602 (231), 0.565 (151). Полученные рентгенограммы гидрогётита похожи на таковые для гётита, отличаясь лишь меньшим числом рефлексов и некоторым их уширением, что приводит к меньшей точности определения межплоскостных расстояний.

ЯГР-спектроскопия и кристаллохимия железа

Мёссбауэровские спектры были зарегистрированы в диапазоне скоростей – 11 – +11 мм/с при комнатной температуре.

Изомерный сдвиг определялся относительно α -Fe. При обработке спектров использовалось стандартное программное обеспечение спектрометра «Univem». Спектральные компоненты были отнесены к минеральным фазам путем сравнения полученных параметров с литературными данными.

Все зарегистрированные спектры имеют секстетную структуру. В них всегда выделяется шестерка линий, характеризующаяся значениями сверхтонкого магнитного поля (H) в пределах 500–516 кЭ, изомерным сдвигом (IS) и квадрупольным расщеплением соответственно 0.37–0.38 и –0.17 ...–0.23 мм/с. Очевидно, что секстетный компонент с такими параметрами относится к гематиту [14, 17]. В спектрах, полученных для джеспилитов, наряду с вышеотмеченным гематитовым секстетом проявляются еще два секстета с меньшими значениями сверхтонких магнитных полей (соответственно около 460 и 490 кЭ), отвечающие магнетиту. Эти дополнительные компоненты при переходе к выветрелым джеспилитам исчезают, сменяясь секстетом с H = 240–380 кЭ, указывающим на появление гётита разной степени магнитного упорядочения. В центральной части всех спектров, снятых для выветрелых джеспилитов и аподжеспелитовых бурых железняков, вблизи $V = 0$ мм/с имеется малоинтенсивный дублетный компонент. Достоверно определить его параметры нам не удалось из-

за малой интенсивности и сильного наложения линий секстетов. Однако если судить по данным рентгенофазового анализа, то упомянутый дублет можно приписать ультрадисперсному гидратированному гётиту, находящемуся в суперпарамагнитном состоянии.

Наиболее типичный мёссбауэровский спектр, характеризующий джеспилиты, показан на рис. 6, оценки его параметров приведены в табл. 4. Интегральная интенсивность рассматриваемого спектра на 80–90 % обусловлена секстетом от гематита. Величина сверхтонких магнитных полей 515.5–515.9 кЭ и малая ширина линий (около 0.3 мм/с) указывают на высокую степень кристалличности этого минерала. Дополнительные два секстета от ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} отвечают магнетиту. Интегральный вклад дополнительных компонентов на порядок ниже вклада гематитового секстета. В спектрах присутствует также дублет от разупорядоченной фазы гётита с вкладом в интегральную интен-

сивность не более 2–5 %. Таким образом, внешне невыветрелые джеспилиты тем не менее содержат примесь гётитовой фазы, что указывает на их, хотя и незначительную, но вполне обнаруживаемую мёссбауэровским методом гипергенную измененность.

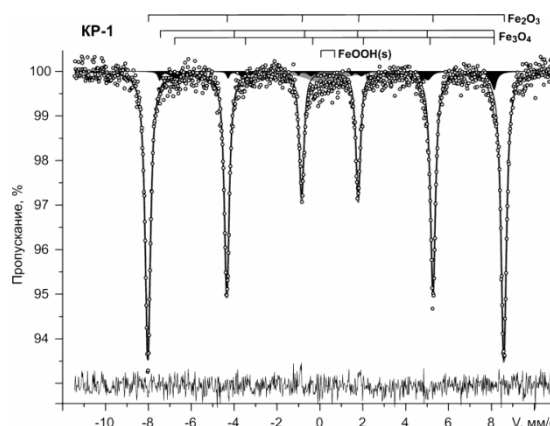


Рис. 6. Типичный мёссбауэровский спектр джеспилита (KP-1) и его интерпретация

Таблица 4. Параметры мёссбауэровских спектров джеспилитов

№ обр.	Параметры	Гематит, Fe^{3+}	Магнетит		Гётит, Fe^{3+}	
			Fe^{3+}	$Fe^{2.5+}$	Секстет	Дублет
KP-1	IS, мм/с	0.372 ₁	0.29 ₂	0.73	Не опр.	0.2 ₁
	QS, мм/с	-0.189 ₂	0.09 ₄	-0.07 ₆		0.2
	H, кЭ	515.5 ₁	485 ₂	458 ₂		–
	Г, мм/с	0.303 ₃	0.2 ₂	0.5 ₁		1.9 ₈
	A, %	88 ₁	1.5 ₃	5.0 ₆		5.5 _{1,5}
KP-2	IS, мм/с	0.371 ₁	0.34 ₃	0.75 ₃	«	0.2 ₁
	QS, мм/с	-0.191 ₂	-0.2 ₁	-0.1 ₁		0.1
	H, кЭ	515.6 ₁	483 ₃	462 ₂		–
	Г, мм/с	0.301 ₅	0.3 ₁	0.2 ₁		2 ₁
	A, %	89.2 ₉	3.3 ₈	2.6 ₈		5 ₂
KP-3	IS, мм/с	0.374 ₂	0.27 ₂	0.77 ₄	«	0.32 ₄
	QS, мм/с	-0.211 ₃	0.10 ₃	-0.12 ₈		0
	H, кЭ	515.6 ₂	493 ₁	458 ₃		–
	Г, мм/с	0.288 ₇	0.18 ₅	0.5 ₁		0.6 ₇
	A, %	86 ₁	5 ₁	7 ₂		2 ₂

Примечание. IS и QS – изомерный и квадрупольный сдвиги, H – величина сверхтонкого магнитного поля на ядрах железа, Г – ширина линии в спектре, A – относительная интегральная интенсивность компонента.

Основным компонентом мёссбауэровских спектров, полученных от образцов выветрелых джеспилитов, также является секстет упорядоченного гематита (рис. 7, табл. 5). В спектре от обр. KP-7 для этого компонента выявляется небольшое рас-

пределение значений магнитных полей при их пониженном значении (512–514 кЭ), что указывает на разупорядоченность гематита. Последнее выражается и в уменьшении величины сверхтонких магнитных полей до 496–509 кЭ в образце

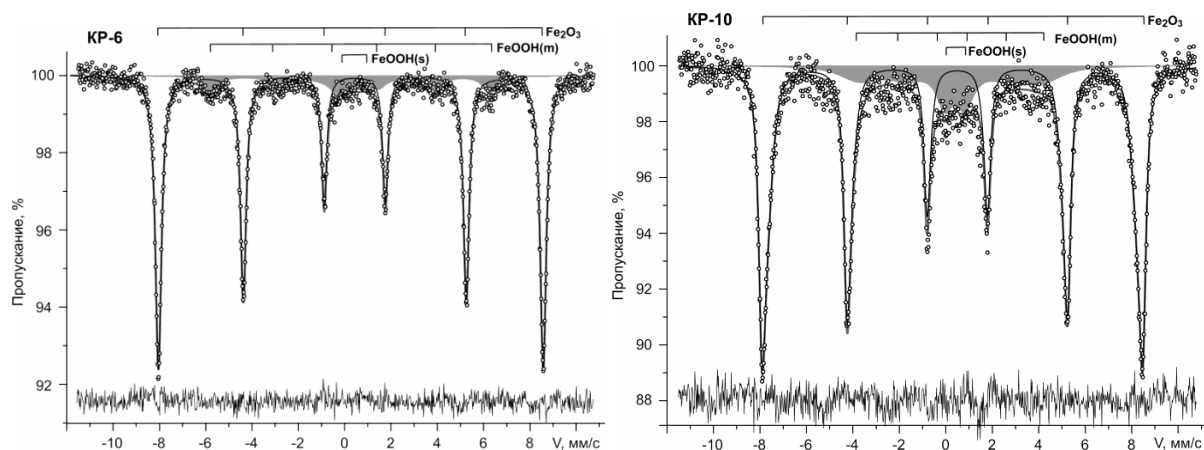


Рис. 7. Типичные мёсбауэровские спектры от выветрелых джеспилитов – гематит-гётитового (KP-6) и гидрогётит-гематитового (KP-10) и их интерпретация

Таблица 5. Параметры мёсбауэровских спектров выветрелых джеспилитов

№ обр.	Параметры	Гематит, Fe ³⁺	Магнетит		Гётит, Fe ³⁺	
			Fe ³⁺	Fe ^{2.5+}	Секстет	Дублет
KP-11	IS, мм/с	0.372 ₂	0.30 ₃	0.67 ₂	0.36 ₁	0.6 ₁
	QS, мм/с	-0.156 ₃	0.0 ₁	-0.03 ₄	-0.23 ₂	1.0 ₂
	H, кЭ	515.9 ₁	487 ₂	460 ₂	380.9 ₁	-
	Г, мм/с	0.337 ₆	0.3 ₁	0.29 ₆	0.51 ₃	0.8
	A, %	71.6 ₇	3.3 ₆	4.7 ₆	18.4 ₈	2.0 ₄
KP-4	IS, мм/с	0.371 ₁	0.51 ₂	0.56 ₃	0.32 ₂	0.7 ₁
	QS, мм/с	-0.166 ₁	0.07 ₄	0.12 ₅	-0.25 ₄	1.5 ₂
	H, кЭ	515.7 ₁	478 ₂	463 ₂	373 ₂	-
	Г, мм/с	0.330 ₃	0.23 ₉	0.3 ₁	0.67 ₇	2.0 ₅
	A, %	85.3 ₄	1.5 ₄	1.4 ₄	7.1 ₅	4.7 ₇
KP-5	IS, мм/с	0.372 ₁	0.41 ₃	0.65 ₂	0.37 ₂	0.8 ₂
	QS, мм/с	-0.165 ₂	-0.05 ₅	0.02 ₄	-0.36 ₄	1.7 ₃
	H, кЭ	516.2 ₁	492 ₂	457 ₂	377 ₂	-
	Г, мм/с	0.332 ₄	0.3 ₁	0.2 ₁	0.42 ₇	2.0 ₆
	A, %	84.8 ₇	3.0 ₆	1.5 ₃	5.6 ₆	5 ₁
KP-6	IS, мм/с	0.371 ₁	Не опр.		0.42 ₂	0.3 ₁
	QS, мм/с	-0.172 ₂			-0.29 ₄	0.0
	H, кЭ	516.0 ₁			373 ₂	-
	Г, мм/с	0.323 ₃			0.70 ₇	2.2 ₈
	A, %	83.6 ₅			10.4 ₇	6 ₁
KP-7	IS, мм/с	0.38 ₁	«		0.36 ₃	0.13
	QS, мм/с	-0.20 ₁			-0.33 ₆	0.1 ₁
	H, кЭ	512–514			364 ₂	-
	Г, мм/с	0.30 ₁			1.1 ₁	1.4 ₃
	A, %	79 ₁			17 ₁	4 ₁
KP-10	IS, мм/с	0.367 ₄	«		0.35	0.38 ₃
	QS, мм/с	-0.213 ₈			-0.3	0.85 ₄
	H, кЭ	496–509			244 ₆	-
	Г, мм/с	0.62 ₂			2.0 ₅	0.8 ₁
	A, %	79.3 ₇			14.6 ₂	6.1 ₃

КР-10, который характеризуется гётит-гидрогематитовым составом. Кроме того, в спектрах всех образцов рассматриваемой серии присутствует секстет с характерной для гётита величиной сверхтонких магнитных полей 380.9 кЭ. Вклад этого компонента в интегральную интенсивность возрастает в последовательности образцов КР-4, 5 → КР-6 → КР-7, 10, 11. Для образца КР-10 установлена наиболее низкая величина параметра магнитной структуры, лежащая в пределах 280–360 кЭ. Это представляется вполне закономерным, поскольку именно упомянутый образец и выделяется наиболее низкой степенью кристалличности оксигидроксида железа, отвечающего, по данным рентгенофазового анализа, гидрогётиту.

В мёссбауэровских спектрах образцов аподжеспилитовых бурых железняков главным компонентом является секстет от разупорядоченного гётита (рис. 8, табл. 6), а секстет от гематита прослеживается

главным образом по двум внешним линиям, неперекрытым линиями гётитового секстета. Величина сверхтонких магнитных полей в решетке гематита в рассматриваемом случае не превышает 511 кЭ.

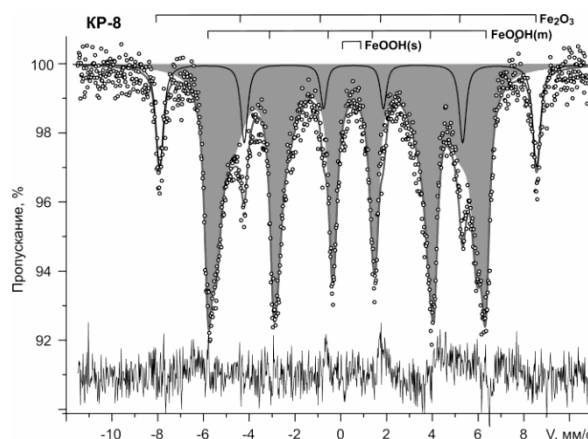


Рис. 8. Мёссбауэровский спектр аподжеспилитового бурого железняка (КР-8) и результаты его интерпретации

Таблица 6. Параметры мёссбауэровских спектров аподжеспилитовых бурых железняков

№ обр.	Параметры	Гематит	Гётит	
			Секстет	Дублет
КР-8	IS, мм/с	0.383 ₅	0.36 ₁	0.49 ₁
	QS, мм/с	-0.23 ₁	-0.3	1.6 ₁
	Н, кЭ	511.5 ₄	310–376	-
	Г, мм/с	0.40 ₃	0.4–1.3	0.28 ₃
	А, %	13.8 ₄	84 ₂	2.2 ₂
КР-8/1	IS, мм/с	0.374 ₂	0.375 ₇	0.49 ₂
	QS, мм/с	-0.213 ₄	-0.3	1.46 ₅
	Н, кЭ	512.1 ₂	300–370	-
	Г, мм/с	0.34 ₁	0.3–1.5	0.6 ₁
	А, %	37.1 ₆	57 ₁	5.9 ₅
КР-9	IS, мм/с	0.377 ₄	0.35 ₁	0.52 ₁
	QS, мм/с	-0.225 ₈	-0.3	1.5 ₁
	Н, кЭ	511.0 ₃	300–372	-
	Г, мм/с	0.36 ₁	0.3–1.3	0.36 ₃
	А, %	18 ₄	78 ₂	4 ₁
КР-9/1	IS, мм/с	0.36 ₁	0.35 ₁	0.50 ₁
	QS, мм/с	-0.17 ₂	-0.3	1.3 ₃
	Н, кЭ	508 ₁	280–360	-
	Г, мм/с	0.30 ₃	0.5–1.5	0.54 ₄
	А, %	5 ₁	89 ₂	6 ₁

Кристаллохимическое распределение железа по минералам мы оценили по долям интегрального поглощения гамма-квантов, приходящегося на отдельные компоненты ЯГР-спектров. Вклад магне-

тита в поглощение определялся по сумме компонент $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{3+})$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{2.5+})$, а вклад гётита аппроксимировали суммами поглощений, приходящимися на секстет от магнитно-упорядоченной фазы и на

дублет от суперпарамагнитной фазы. Полученные значения (табл. 7) позволяют сделать следующий вывод.

В джеспилитах 85–90 % железа связано в гематите, 6–12 % приходится на магнетит, в ультрадисперсный неупорядоченный гётит перешло не более 6 %. Плохая окристаллизованность гётита в рассматриваемом случае обусловлена, очевидно, кайнозойским возрастом и незначительным масштабом выветривания. В выветрелых джеспилитах магнетитовое

железо исчезает, доля гематитового железа сокращается до 70–85 %, а доля гётитового железа, напротив, увеличивается до 10–20 %. При этом возрастает и степень окристаллизованности гётита. При переходе к бурым железнякам наблюдается скачкообразное увеличение доли гётитового железа до 60–95 % при пропорциональном уменьшении доли гематитового железа. В этом случае как гётит, так и гематит демонстрируют относительно низкую кристалличность.

Таблица 7. Распределение железа по минералам (над чертой, отн. %) и нормированное содержание минералов (под чертой, мас. %) в исследованных джеспилитах и продуктах их выветривания

Минералы	Джеспилиты			Джеспилиты выветрелые						Аподжеспилитовые бурые железняки			
	КР-1	КР-2	КР-3	КР-4	КР-5	КР-6	КР-7	КР-10	КР-11	КР-8	КР-8/1	КР-9	КР-9.1
Магнетит	$\frac{6}{6}$	$\frac{6}{6}$	$\frac{12}{12}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{4.5}{4}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{8}{8}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
Гематит	$\frac{88}{88}$	$\frac{89}{89}$	$\frac{86}{86}$	$\frac{85}{85}$	$\frac{84.5}{84}$	$\frac{83.6}{82}$	$\frac{79}{77}$	$\frac{79}{77}$	$\frac{72}{71}$	$\frac{14}{13}$	$\frac{37}{35}$	$\frac{18}{16}$	$\frac{5}{5}$
Гётит	$\frac{6}{7}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{12}{13}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{18}{16.4}$	$\frac{21}{23}$	$\frac{21}{23}$	$\frac{20}{22}$	$\frac{86}{87}$	$\frac{63}{65}$	$\frac{82}{84}$	$\frac{95}{85}$

Результаты экспериментов по омагничиванию

С целью изучения возможностей повышения технологических качеств джеспилитового и бурожелезнякового минерального сырья нами были проведены пионерские эксперименты по нагреванию нескольких типичных образцов в присутствии крахмала, сыгравшего роль восстановителя ионов железа [10]. В опытах были использованы образцы джеспилитов, аподжеспилитовых бурых железняков и синтетического гётита как эталона для сопоставлений. Приготовленные порошки с размером частиц < 0.1 мм весом 0.3–0.5 г тщательно перемешивали с 3 % (по весу) крахмала. После этого препараты помещали в кварцевый мини-реактор, нагревали до температуры 650 °С, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 60–70 °/мин. Магнитные свойства определяли непрерывно в ходе как нагре-

вания, так и охлаждения с помощью установки (весов), регистрирующей взаимодействие магнитного момента образца с неоднородным магнитным полем (табл. 8).

Зависимости магнитного момента образцов от температуры (терромагнитные кривые) представлены на рис. 9 слева. Кривые 1 показывают изменения магнитного момента образца при их первичном нагревании. Стрелка на этих кривых указывает температуру, при которой магнитный момент образца достигает максимума вследствие преобразования гематита и гётита в магнетит. Последующее уменьшение магнитного момента магнетита объясняется его переходом в парамагнитную фазу. Кривые 2 на рис. 9 (слева) показывают увеличение магнитного момента при охлаждении образца до комнатной температуры, обусловленное присутствием фазы магнетита. Рост намагниченности образцов при охлаждении

Таблица 8. Изменение магнитных свойств железных руд и синтетического оксидгидроксида железа

Объекты	Показатель намагниченности до нагревания, отн. ед.	Показатель намагниченности после нагревания и охлаждения, отн. ед.	Намагниченность насыщения после нагревания и последующего охлаждения образцов, $M_s, A \times M^2 / кг$
Джеспилит	0	17	48
Бурый железняк	0	18	33
Синтетический гётит	0	68	

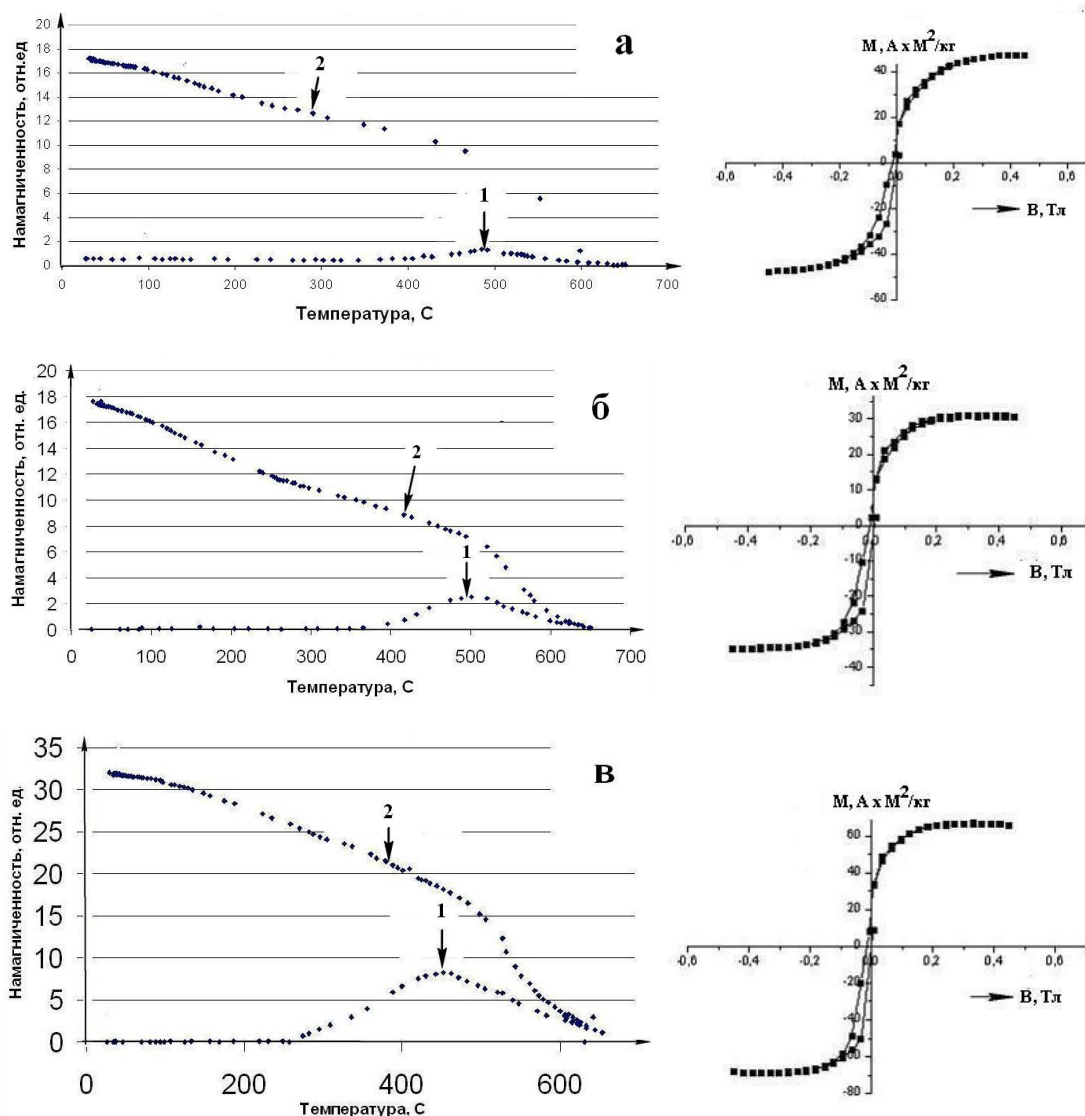


Рис. 9. Термомагнитные кривые (температура, °С) (слева, 1 – охлаждение, 2 – нагревание) и кривые намагниченности после нагревания и последующего охлаждения (справа) джеспилитов (а), бурых железняков (б) и синтетического гётита

отражает температурную зависимость магнитного момента магнетита.

В правой части рис. 9 показаны зависимости магнитного момента образцов от индукции внешнего магнитного поля B .

Эти зависимости были получены при комнатной температуре с помощью магнитометра с датчиками Холла. Максимальные значения намагниченности M на соответствующих графиках соответствую-

ют удельной (по весу) намагниченности насыщения M_s омагниченных образцов, приведенной в правой колонке табл. 8. Отметим, что намагниченность насыщения для магнетита (в образцах, не содержащих других минералов, кроме магнетита) соответствует $92 \text{ А} \times \text{м}^2/\text{кг}$.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что в ходе нагревания в присутствии восстановителя исходно слабомагнитные образцы приобретают свойства сильномагнитных веществ. При этом природные образцы джеспилита и бурого железняка требуют для своего омагничивания более высокой температуры (начало 390–400, кульминация 480–500, окончание 590–650 °С), чем синтетический гётит (соответственно 260, 455, 650 °С). Такое замедление процесса можно объяснить примесью нежелезистых минералов. Как показали ранее проведенные спектроскопические и микрондвовые рентгеноспектральные исследования [5], наблюдающийся в экспериментах эффект омагничивания обусловлен постепенным кристаллохимическим перерождением гематита и гётита в магнетит по мере восстановления значительной части ионов железа.

Заключение

Библиографический список

1. Акульшина Е. П., Владимиров А. И., Горовой Л. Я. и др. Литолого-геохимические характеристики обстановок осадконакопления верхнекембрийских отложений Южного Заангарья Енисейского кряжа // Геохимия докембрийских и палеозойских отложений Сибири. Новосибирск: Наука, 1973. С. 19–59.
2. Ахкозов Ю. Л., Пирогов Б. И. Онтогеническое исследование железистых кварцитов Ингулецкого месторождения Кривого Рога в связи с оценкой их обогатимости // Доклады УССР. Сер. Б, 1982. С. 3–6.
3. Кейт М. Л., Дегенс Э. Т. Геохимические индикаторы морских и пресноводных осадков // Геохимические исследования. М.: ИЛ, 1961. С. 50–81.
4. Лютюев В. П., Брик А. Б., Дудченко Н. А., Силаев В. И., Лысюк А. Ю. Мёссбауэров-

Выявленный эффект преобразования слабомагнитных оксидов и оксигидроксидов железа (гематит, гётит) в сильномагнитный магнетит открывает реальную перспективу утилизации труднообогатимых в настоящее время и потому в основном выбраковываемых джеспилитовых (железослюдковых) фаций железисто-кварцитовых руд. Экономически не слишком обременительное, но впечатляющее по результату термоомагничивание первично оксидных или вторично окисленных железных руд вследствие кристаллохимического превращения гематита и гётита в магнетит может обеспечить значительное расширение минерально-сырьевой базы черной металлургии за счет забалансовых запасов железных руд и уже накопленных в громадном масштабе отходов горно-обогатительных фабрик. Кроме того, описанный метод термоомагничивания может быть использован для обезжелезивания бокситов для получения высококачественных концентратов алюминиевого сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 12-05-904007 Укр_а, грантом НАН Украины № 10-05-12 (у) и программой фундаментальных исследований РАН № 12-4-5-1001.

- ские исследования восстановления магнетита в окисленных железооксидных рудах // Минералогия техногенеза-2013 / ИМи-нУрО РАН. Миасс, 2013. С. 50–66.
5. Лютюев В. П., Силаев В. И., Пономаренко А. Н. и др. Преобразование структуры природных оксидов/оксигидроксидов железа при восстановлении окисленных железооксидных руд // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2013. №1. С. 20–25.
6. Мартыненко Л. И. Роль гипергенных процессов в образовании руд Саксаганской полосы Кривого Рога // Геология и генезис руд Криворожского железорудного бассейна. Киев: Изд-во АН УССР, 1955. С. 63–75.
7. Мельник Ю. П. Генезис докембрийских полосчатых железистых формаций. Киев: Наукова думка, 1986. 234 с.

8. Пирогов Б. И., Викремаратне В. Ш. Особенности перекристаллизации магнетита железистых кварцитов при метаморфизме // Доклады УССР. Сер. Б. 1981. № 5. С. 18–22.
9. Пирогов Б. И., Стебновская Ю. М., Евтехов В. Д., Ахкозов Ю. Л. и др. Железисто-кремнистые формации докембрия Европейской части СССР. Минералогия. Киев: Наукова думка, 1989. 168 с.
10. Пономаренко А. Н., Брик А. Б., Дудченко Н. А., Лютоев В. П., Силаев В. И. Преобразование наноразмерного природного гётита в магнетит при восстановлении ионов железа крахмалом // Тез. докл. на IV Междунар. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» / Институт металлофизики НАНУ. Киев, 2013. С. 105.
11. Семененко Н. П., Борзунов И. Н., Половко И. И. и др. Железо-кремнистая формация Украинского щита. Т. 2. Киев: Наукова думка, 1978. 367 с.
12. Сафронов В.Т. Эвлизиты (железисто-кремнистые метापороды) докембрия // Современные проблемы магматизма и метаморфизма: матер. Всерос. конф. Т. 2. СПб, 2012. С. 207–210.
13. Condia K. C., Wronkiewicz D. A. The Cr/Th in Precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution // Earth Planet. Sci. Lett. 1990. Vol. 97. P. 256–267.
14. Murad E. Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // Hyperfine Interaction. 1998. Vol. 117. P. 39–70.
15. Peter P. E., Shimp N. E., Witter J. Trace elements in marine and freshwater argillaceous sediments // Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963. Vol. 27. № 6. P. 669–694.
16. Sugitani K., Horiuchi Y., Adachi M., Sugisaki R. Anomalously low Al₂O₃/TiO₂ values for Archean cherts from the Pilbara Block, Western Australia – possible evidence for extensive chemical weathering on the early earth // Precambrian Research. 1996. Vol. 80. P. 49–76.
17. Vandenberghe R. E., Barrero C. A., da Costa G. M et al. Mossbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art // Hyperfine Interaction. 2000. Vol. 126. P. 247–259.

Jaspilites of the Ingulets Field and Products of their Hypergenic Changes in Connection to the Problem of Improvement of Processing Technology of Hardly Enrichable Iron Ores

V.I. Silayev^a, V.P. Lyutoyev^a, A.B. Brik^b, N.A. Dudchenko^b, A.Yu. Lysyuk^a

^aInstitute of Geology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 167982, Syktyvkar, Pervomayskaya Str., 54
E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^bInstitute of Geochemistry, Mineralogy and Ore genesis of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Palladin pr., 34
E-mail: abrik@voliacable.com

Mineralogical, geochemical and spectroscopic characteristics of hardly enrichable ferruginous quartzites of the Krivoy Rog iron ore basin are discussed. The results of the study of mineral and chemical composition, assortment and content of microelements, and crystallochemistry of iron are considered. The results of pioneer experiments on thermo magnetization of the ore in order to create a scientific background for improving the processing technology of different iron ore and iron aluminum materials.

Key words: *ferruginous quartzites, jaspilites, limonite, hematite, magnetite, goethite, microelements, Mossbauer spectroscopy.*

References

1. Akulshina E.P., Vladimirov A.I., Gorovoy L.Ya. et al. Litologo-geokhimicheskiye kharakteristiki obstanovok osadkonakopleniy verkhnekembriyskikh otlozheniy Yuzhnogo Zaangarya Yeniseyskogo kryazha [Lithology-geochemical characteristics of the sedimentation environments of upper-cambrian deposits of the Southern part of Yenisey ridge]. *Geokhemiya dokembriyskikh I paleozoyskikh otlozheniy Sibiri*, Nauka, Novosibirsk, 1973. P. 19–59.
2. Akhkozov Yu.L., Pirogov B.I. Ontogenicheskoye issledovanie zhelezistykh kvartsitov Inguletskogo mestorozhdeniya Krivogo Roga v svyazi s otsenkoy ikh obogatimosti [Ontogenetic investigation of ferruginous quartzites of Ingulets deposit of Krivoy Rog in order of their enrichability evaluation]. *Doklady AN UkrSSR, Seriya B*, 1982. P. 3–6.
3. Keit M.L., Degens E.T. Geokhimicheskie indikatornyye morskikh i presnovodnykh osadkov. *Geokhimicheskie issledovaniya* [Keith M. L., and Degens E. T., 1959. Geochemical indicators of marine and fresh-water sediments, in P. H. Abelson, ed., *Researches in geochemistry*: London, John Wiley, P. 38–61]. *Inostrannaya literatura*, Moskva, 1961. P. 50–81.
4. Lyutoyev V.P., Brik A.B., Dudchenko N.A., Silayev V.I., Lysyuk A.Yu. Myosbauerovskie issledovaniya vosstanovleniya magnetita v oksislennykh zhelezooksidnykh rudakh [Mossbauer study of reduction of magnetite in oxidized iron-oxidic ore]. *Mineralogiya tekhnogeneza – 2013*, Miass, IMin UrO RAN, 2013. P. 50–66.
5. Lyutoyev V.P., Silayev V.I., Ponomarenko A.N., Brik A.B., Dudchenko N.A., Yushin A.A., Lysyuk A.Yu., Shevchuk S.S. Preobrazovanie struktury prirodnykh oksidov/oksigidroksidov zheleza v rezultate vozdeystviya vneshnikh faktorov [Transformation of structure of natural iron oxides/oxihydroxides as a result of influence of external factors]. *Vestnik Instituta geologii Komi NC UrO RAN*, №1, 2013. P. 20–25.
6. Martynenko L.I. Rol gipergennykh protsessov v obrazovanii rud Saksaganskoy polosy Krivogo Roga [Role of hypergenic processes in formation of the ore of Saksaganskaya strip of Krivoy Rog]. *Geologiya i genezis rud Krivorozhskogo zhelezorudnogo basseyna*. Izd. AN UkrSSR, Kiev, 1955. P. 63–75.
7. Melnik Yu.P. Genezis dokembriyskikh poloschatykh zhelezistykh formatsiy [Genesis of Precambrian banded iron formations]. *Naukova Dumka*, Kiev, 1986.
8. Pirogov B.I., Vikremaratne V.S. Osobennosti perekristallizatsii magnetita zhelezistykh kvartsitov pri metamorfizme [Specifics of recrystallization of magnetite in case of ferruginous quartzites metamorphism]. *Doklady UkrSSR, Seriya B*, № 5, 1981. P. 18–22.
9. Pirogov B.I., Stebnovskaya Yu.M., Evtikhov V.D., Akhkozov Yu.L. et al. Zhelezisto-kremnistye formatsii dokembriya Evropeyskoy chasti SSSR. *Mineralogiya*. [Ferro siliceous Precambrian formations of European part of USSR. *Mineralogy*]. *Naukova Dumka*, Kiev, 1989.
10. Ponomarenko A.N., Brik A.B., Dudchenko N.A., Lyutoyev V.P., Silayev V.I. Preobrazovanie nanorazmernogo prirodnoho gytita v magnetit pri vosstanovlenii ionov zheleza krakhmalom [Transformation of nano scale natural goethite into magnetite under reduction of iron ions with a starch]. *Tezisy dokladov na IV Mezhdunarodnoy konferentsii "Nanorazmernye sistemy: stroeniye, svoystva, tekhnologii"*. Institut metallofiziki NAS of Ukraine, Kiev, 2013. P. 105.
11. Semenenko N.P., Borzunov I.N., Polovko I.I. et al. Zhelezisto-kremnistaya formatsiya Ukrainskogo shchita [Ferro siliceous formation of Ukrainian shield]. T. 2, *Naukova Dumka*, Kiev, 1978.
12. Safronov V.T. Evlizity (zhelezisto-kremnistye metaporody) dokembriya [Eulites (ferro siliceous metarocks) of Precambrian]. *Sovremennyye problem magmatizma i metamorfizma: Materialy Vserossiyskoy konferentsii*. T. 2, Sankt-Peterburg, 2012. P. 207–210.
13. Condia K. C., Wronkiewicz D. A. The Cr/Th in Precambrian pelites from the Kaapvaal-Craton as an index of craton evolution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1990. V. 97. P. 256–267.
14. Murad E. Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? *Hyperfine Interaction*, 1998, V. 117. P. 39–70.
15. Peter P. E., Shimp N. E., Witter J. Trace elements in marine and freshwater argillaceous sediments. *Geochim. et Cosmo-chim. Acta*, 1963. V. 27. № 6. P. 669–694.
16. Sugitani K., Horiuchi Y., Adachi M., Sugisaki R. Anomalously low Al₂O₃/TiO₂ values for Archean cherts from the Pilbara Block,

- Western Australia – possible evidence for extensive chemical weathering on the early earth. *Precambrian Research*, 1996. V. 80. P. 49–76.
17. Vandenberghe R. E., Barrero C. A., da Costa G. M., VanSan, E., De Grave E. Mössbauer et al. Mossbauer characterization of iron oxides and (oxy)hydroxides: the present state of the art. *Hyperfine Interaction*, 2000. V. 126. P. 247–259.

Рецензент – доктор геолого-минералогических наук Р.Г. Ибламинов