

- Environment and Natural Resources of the Russian Federation, 1992. (In Russian).
5. *Loessial soils of the Mongolian-Siberian region*. T.G. Ryashchenko, V.V. Akulova, N.N. Ukhova, S.I. Shtel'makh, N.N. Grin'. Irkutsk, Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 2014, 241 p. (In Russian).
 6. Mishchenko A.V., Ivanov G.I. Qualitative assessment of bottom sediments of the central deepwater part of the Barents Sea (The Shtokman gas and condensate field). *Sergeyev readings, 19 Issue*. Moscow, Russian University of Peoples Friendship, 2017, pp. 317–322. (In Russian).
 7. Poryadin A.F., Khovanskiy A.D. *Assessment and natural environment quality regulation*. Moscow, Publishing House «Priboy», 1996, 350 p. (In Russian).
 8. Revenko A.G. Physical and chemical research methods of rocks and minerals in the Analytical Center of the Institute of the Earth's Crust, SB RAS. *Geodynamics & Tectonophysics*, 2014, vol. 5, no. 1, pp. 101–114.
 9. Ryashchenko T.G. *Regional soil science (Eastern Siberia)*, Irkutsk, Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 2010, 287 p. (In Russian).
 10. Ryashchenko T.G., Ukhova N.N. *Chemical composition of dispersive soils: possibilities and forecasts (Eastern Siberia)*, Irkutsk, Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 2008, 131 p. (In Russian).
 11. Ryashchenko T.G., Shtel'makh S.I., Vologina E.G. Microelemental composition of bottom sediments of the Baikal lake (the Academic ridge area). *Domestic geology*, 2017, no. 2, pp. 59–67. (In Russian).
 12. Sayet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P. *Geochemistry of the environment*. Moscow, Nedra Publ., 1990, 335 p. (In Russian).
 13. Hubbard C.R., Snuder R.I. RIR – Measurement and Use in Quantitative XRF. *Powder Diffraction*, 1988, v. 3, pp. 74–77.

УДК 553.494(234.83):[543.429.3+543.429.22+548.75]

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА МАГНИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ТИТАНОВЫХ РУД ПИЖЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ С ПОЗИЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

В.П. ЛЮТОЕВ¹, А.Б. МАКЕЕВ²

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН (им. Академика Н.П.Юшкина)
54, Первомайская ул., Сыктывкар 167982, Россия
e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
35, Старомонетный пер., Москва 119017, Россия
e-mail: abmakeev@igem.ru

Исследованы четыре магнитные фракции из мелких классов (0,05–0,125 мм) концентратов представительной технологической пробы, выделенные из пижемских титаноносных песчаников средней толщи малоручейской свиты: общая проба (Т-2) и три частные (Т-1 а, б, в), полученные из неё методом гравитационного разделения в тяжелой жидкости в три плотностных интервала (3,3–3,5; 3,5–3,7; 3,7–3,9 г/см³). Показано, что магнитная фракция мелких продуктивных классов состоит в основном из псевдорутила, ильменита, сидерита и граната. С помощью нормативного пересчёта данных химических анализов, а также методов Мёсбауэровской спектроскопии, инфракрасного (ИК) поглощения и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), достоверно установлен фазовый состав железо-титановых фаз. Рассчитано соотношение псевдорутила, ильменита, сидерита и сопутствующих редких и редкоземельных минералов — монацита-куларита и циркона, накапливающихся в соответствующих гравитационных классах. Рекомендуется применение операций доводки концентратов (извлечение циркона и монацита) до операции обескремнивания, а также их очистки от сидерита.

К л ю ч е в ы е с л о в а: Пижемское титановое месторождение; гравитационные концентраты; Мёсбауэровская спектроскопия; инфракрасное (ИК) поглощение; электронный парамагнитный резонанс (ЭПР); рентгеноструктурный фазовый анализ.

ASSESSMENT OF THE QUALITY OF THE MAGNETIC CONCENTRATES OF THE TITANIUM ORES AT PIZHEMSKY DEPOSIT FROM THE POINT OF VIEW OF THE TECHNOLOGICAL MINERALOGY

V.P. LYUTOEV¹, A.B. MAKEYEV²

¹*Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch RAS (IG KOMI SC UB RAS)
54, Pervomajskaja st., Syktyvkar 167982, Russia
e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru*

²*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS)
35, Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia
e-mail: abmakeev@igem.ru*

Four magnetic fractions of small classes concentrates (0,05–0,125 mm) of a representative technological sample have been separated from titanium-bearing medium thickness sandstones of Malorucheysky unit (Pizhensky titanium deposit). They have been studied: general sample (T-2) and three partial (T-1 a, b, c) ones obtained by gravitational separation in heavy liquid in three density intervals (3,3–3,5; 3,5–3,7; 3,7–3,9 g/cm³). It has been demonstrated that the magnetic fraction of the small productive classes consists mainly of pseudorutile, ilmenite, siderite (ironstone) and garnet. The phase composition of iron-titanium phases has been reliably established by the means of normative recalculation of chemical analysis data, as well as methods of Mossbauer spectroscopy, infrared (IR) absorption and electron paramagnetic resonance (EPR). The ratio of the pseudorutile, ilmenite, siderite and associated rare earth minerals monazite-kularite and zircon accumulated in the respective gravity classes, has been computed. It has been recommended to use the methods of recovery of the concentrates (extraction of zircon and monazite) before the operation of desilication, as well as their purification from siderite.

К е у о р д с: Pizhensky titanium deposit; gravity concentrates; Mössbauer spectroscopy; infrared (IR) absorption; electron paramagnetic resonance (EPR); x-ray phase analysis.

Представляемое исследование продолжает проведенное ранее изучение в части технологической минералогии [4, 6] и направлено на улучшение показателей обогащения титановых руд Пижемского месторождения (Средний Тиман). Эти исследования выполняются в интересах технологии обескремнивания лейкоксена и псевдорутила для получения товарного промышленного продукта искусственного рутила и направлены на получение наиболее достоверных сведений о фазовом составе магнитной железо-титановой фракции выделенной из коллективного концентрата. Титановые фазы и минералы Пижемского месторождения являются нестандартными (в отличие от стандартных рутила и ильменита) и не могут напрямую использоваться в технологическом переделе (методом хлорирования), поскольку содержат большое количество сингенетичных включений кварца (рис. 1). Поэтому лейкоксен, содержащий 18–33% SiO₂, и псевдорutile, содержащий 9–18% SiO₂, должны пройти предварительную химическую автоклавную стадию обескремнивания [4]. Схема получения коллективных концентратов титановых минералов из пижемских руд включала: дробление, оттирку, обесшламливание, гравитационное обогащение, классификацию и магнитную сепарацию. При этом лейкоксен, циркон и вторичный рутил накапливаются в немагнитной фракции, а ильменит, Fe-рутил, псевдорutile, сидерит, монацит-куларит и некоторые другие — в электромагнитной фракции. Чистота отделения минералов во фракции должна контролироваться во избежание потери ценных компонентов.

Цель данной работы — определение фазового состава концентратов пижемских титановых руд узких гравитационных классов с использованием комплекса методов: химического рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного фазового анализа, Мёссбауэровской спектроскопии, инфракрасного поглощения и электронного парамагнитного резонанса, ранее успешно примененных для аналогичных исследований как ильменит-лейкоксеновых, так и массивных титано-магнетитовых руд различного генезиса [2, 3, 6, 15].

Объект исследования

С целью изучения гравитационных свойств и химического состава рудных и аксессуарных минералов технологической пробы средней пачки малоручейской свиты в сероцветных титаноносных песчаниках (отобранной из керна 170 рядовых проб 21 разведочной скважины, общим весом 250 кг) коллективный концентрат пробы был разделён на центрифуге по плотностным свойствам в тяжёлой жидкости на 9 гравитационных фракций через интервал 0,2 (от 2,7 до 4,3 и > 4,3 г/см³). Каждая полученная гравитационная фракция разделялась по магнитным свойствам ручным магнитом МРМ-1 на: 1) сильно электромагнитную (ЭМ), 2) слабо электромагнитную (СЭМ), 3) немагнитную фракции (НМ). Всего по пробе было получено 30 фракций. Из каждой полученной фракции отбирались по 20–25 представительных зёрен, которые запрессовывались в брикеты и изучались в МГУ при по-

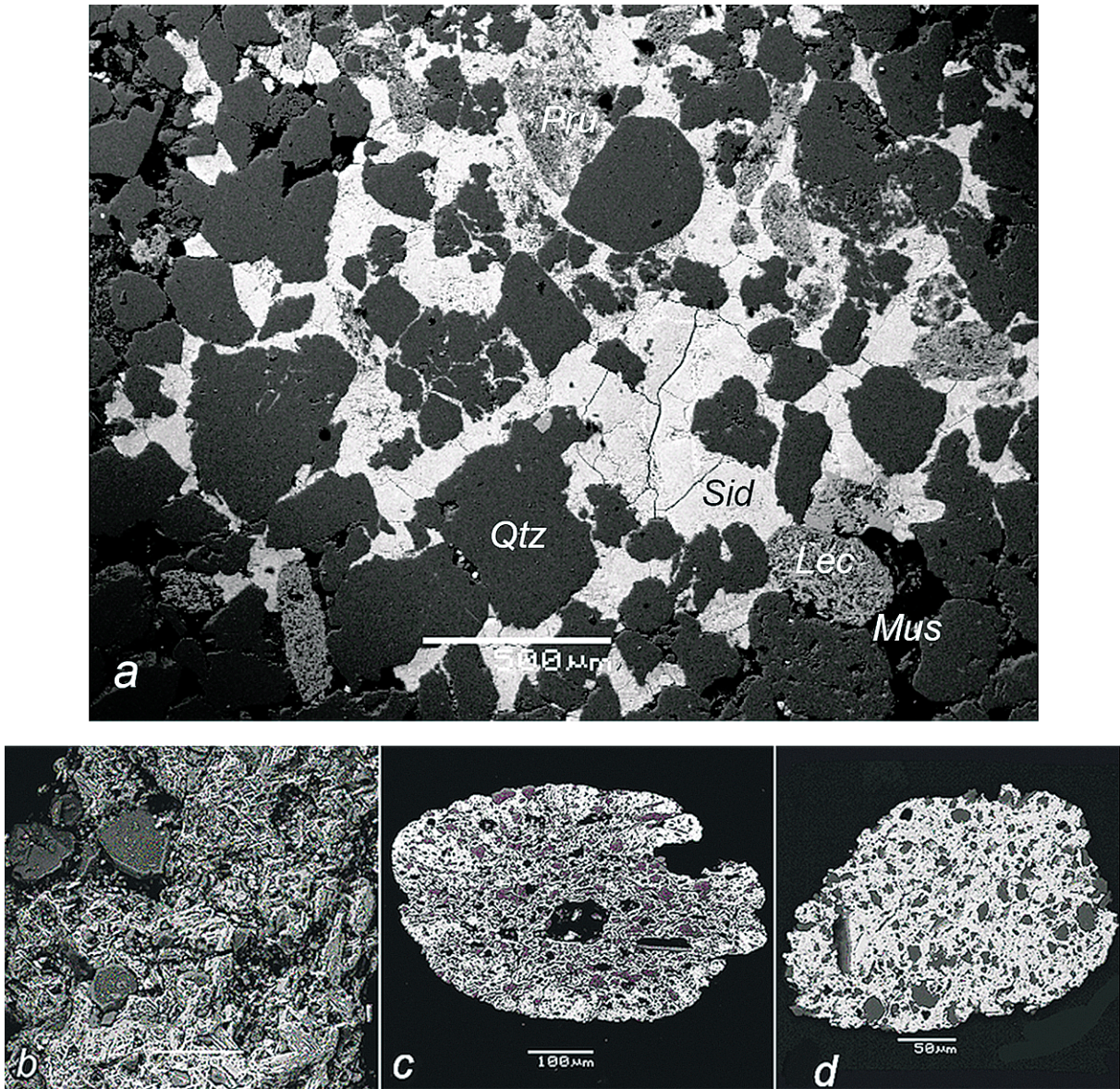


Рис. 1. ЭМ изображения титановой руды (а) и отдельных фаз (b-d) из коллективных концентратов пижемских руд. b – лейкоксен (двухфазная фаза, состоящая из сагенитовой решетки рутила и многочисленных зерен и кристаллов кварца), c – псевдорутил, d – монацит-куларит. Все три фазы содержат многочисленные включения кварца и мусковита (тёмно-серые и черные выделения). Qtz – кварц, Sdr – сидерит, Mus – мусковит, Lec – лейкоксен, Pru – псевдорутил

Таблица 1

Минералогическая характеристика объектов исследования

Проба	Фракция			Выход ЭМ фракции, %
Плотность	ЭМ	СЭМ	НЭМ	
T-1a 3,3–3,5	Псевдорутил (23)	Псевдорутил (28), Лейкоксен (1)	Лейкоксен (26)	18,6
T-1b 3,5–3,7	Псевдорутил (30), Сидерит (2)	Пирит (1)	Лейкоксен (11), Рутил (12)	21,4
T-1c 3,7–3,9	Псевдорутил (33), Ильменит (8), Монацит-куларит (19)	Псевдорутил (2), Герцинит (15), Fe-рутил (5)	Лейкоксен (26), Рутил (3), Циркон (5)	15,4
T-2	Псевдорутил (20), Ильменит 3, Гранат (1)	Монацит-куларит (4)	Халькопирит (1), Сфалерит (1)	55,4

Примечание. В скобках — количество микрозондовых анализов.

мощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV». Результаты микрозондовых химических анализов минералов опубликованы [4].

В процессе детальных исследований (более 700 микрозондовых анализов зёрен из всех фракций, 150 ЭМ в BSE изображений) диагностировано более 25 минеральных фаз, подробно изучена морфология зёрен, внутреннее строение и химический состав: ильменит, пикроильменит, рутил, Fe-рутил (нигрин), псевдорутит, Nb-рутил (ильменорутит), Ta-Nb-рутил (стрюверит), лейкоксен, монацит, куларит, ксенотим, флоренсит, хромит, алюмохромит, хромпикотит, герцинит, турмалин (шерл, дравит), амфиболы (5 разновидностей — чермакит, феррочермакит, феррочермакитовая роговая обманка, железистая роговая обманка и магнезиальная роговая обманка), гранат (ряда кноррингит—пироп—мейджорит—альмандин), слюда ФАСИ (ряда флогопит—аннит—сидерофиллит—истонит), ферросилит. Ранее в ИГЕМ РАН с использованием петрографических, минералогических и микрозондовых (энергодисперсионный электронный микроскоп JSM-5610LV) исследований в пижемских титановых рудах диагностированы более 17 минералов: кварц, каолинит, мусковит-серицит, гранат (гроссуляр-альмандин), пирит, халькопирит, арсенипирит, сфалерит, колумбит, сидерит, циркон, рутил, гематит, гетит, апатит, муассанит (SiC), золото, самородное железо. Таким образом, диагностировано и охарактеризовано более 40 минералов и их разновидностей.

Среди них присутствуют надёжные минералы-спутники алмаза: пикроильменит, кноррингит—пироп—мейджорит—альмандин, высокохромистый хромит, муассанит (SiC), ферросилиций (FeSi).

Часть аксессуарных минералов титановых руд Пижемского месторождения по типохимическим особенностям совпадают с пороодообразующими и аксессуарными минералами лампрофиров Четласского камня [4, 5]. К таким индикаторным минералам относятся: Mn-ильменит, Nb-рутил, монацит, хромит, герцинит, турмалин, амфиболы, гранат (кноррингит—пироп—мейджорит—альмандин), слюда ФАСИ, апатит и др. Этот факт указывает на то, что лампрофиры, подобные четласским, могли быть одним из коренных источников титановых руд Пижемского месторождения.

Конкретным объектом для количественного минералогического анализа железо-титановых фаз выбраны четыре фракции, которые в дальнейшем будут подвергаться обескремниванию для получения товарного продукта: общая проба (Т-2), отделённая с помощью электромагнита от коллективного концентрата и классифицированная до размерности 0,125—0,05 мм для исключения влияния сростков с кварцем, и три частные (Т-1 а, б, с), полученные из общей (методом гравитационного разделения на центрифуге в тяжёлой жидкости) на

три плотностных интервала (3,3—3,5; 3,5—3,7; 3,7—3,9 г/см³). Минералогическая характеристика этих проб представлена в табл. 1. Как показали результаты проведенных исследований, эти фракции были разделены не достаточно чисто.

Аппаратура, методы

Спектроскопическое изучение проб выполнено на оборудовании ЦКП «Геонаука» ИГ Коми НЦ УрО РАН. Химический состав определён в ИГЕМ РАН количественным рентгенофлуоресцентным методом (РФХА) с учётом потерь на прокаливании с помощью рентгенофлуоресцентного вакуумного спектрометра последовательного действия (с дисперсией по длине волны), модель Axios mAX Advanced, производства компании PANalytical (Нидерланды). Качественная оценка фазового состава проб проведена методом ИК-спектроскопии и рентгеновского фазового анализа (РФА). Инфракрасные спектры в диапазоне 400—4000 см⁻¹ были получены на Фурье-спектрометре ИК-поглощения Люмекс ФТ-02. Препараты готовились в виде пресованных таблеток (0,8 г KBr и 1,7 мг растёртого образца). РФА выполнено в порошках с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK α , 30 мА, 30 кВ, Ni-фильтр, шаг сканирования 2 θ 0,05°, 1 град/мин.). Для уточнения диагностики минеральных фаз концентрата Т-1с отдельные зёрна проанализированы с помощью рамановской спектроскопии. Диагностические спектры этих минеральных зёрен были получены на высокоразрешающем рамановском спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon) с возбуждающим Ar⁺-лазером (515 нм).

Мёссбауэровские (ЯГР) спектры записывались в режиме тонкого поглотителя на спектрометре MS-1104Em в диапазоне скоростей -11 ÷ +11 и -4 ÷ +4 мм/с с разрешением в 1024 канала при комнатной температуре препарата. Для устранения в спектрах эффектов текстурирования образца готовились в виде сильно истертых в порошок препаратов. Изомерный сдвиг определялся относительно α -Fe. При обработке спектров использовалось стандартное программное обеспечение спектрометра «Univem».

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) проб изучался методом порошков (навеска около 100 мг) на радиоспектрометре X-диапазона SE/X-2547 («RadioPAN», Польша). Регистрация спектров производилась при комнатной температуре в виде первой производной на частоте ВЧ модуляции 100 МГц с амплитудой 0,1 мТ и мощности СВЧ поля 7 мВт. Калибровка g-факторов была произведена по стандартному образцу ДФПГ. Предварительно пробы были дополнительно измельчены в яшмовой ступке для получения изотропного характера спектральной кривой, т. е. неизменности

спектра при вращении и встряхивании ампулы с образцом. При моделировании спектров порошков использован пакет программирования EasySpin для MathLab [19].

Микронзондовые исследования химического состава минералов проводились в МГУ при помощи сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-6480LV». Для качественной идентификации спектральных линий с близкими энергиями применялся четырёхкристальный волновой дифракционный спектрометр «INCA Wave-500». Анализ осуществлялся широким зондом (с ребром квадрата от 140 до 280 мкм в зависимости от размера зерна), а также в ИГЕМ РАН с использованием энергодисперсионного электронного микроскопа JSM-5610LV, анализ в точке с диаметром зонда 2 мкм.

Результаты

По данным РФХА (табл. 2) все концентраты содержат около 50 мас. % оксида титана. Содержание оксида железа варьирует от 19 до 28 мас.%, максимальное количество в обр. Т-1с (вероятно за счёт большей концентрации ильменита). Данные компоненты формируют оксиды титана (рутил, анатаз) и железистые титанаты (ильменит, псевдорутил). В составе концентратов присутствуют значительные

количества SiO_2 , Al_2O_3 в виде кварца и мусковит-серицита в сростках с оксидами титана и железистыми титанатами. Их содержание падает по мере увеличения плотности концентрата.

Проба Т-1с отличается высоким содержанием ZrO_2 , очевидно, связанного с наличием в концентрате циркона. В концентрате Т-2 обнаружены повышенные содержания ниобия, связанные, очевидно, с Nb-рутилом, а также фосфора, РЗЭ и тория, что свидетельствует о наличии в концентрате монацита и ксенотима. В других концентратах содержание РЗЭ компонентов примерно в два раз ниже. Накопление данных минералов в пробах определяется близкими значениями их плотности к соответствующему плотностному интервалу концентратов $3,3\text{—}3,9 \text{ г/см}^3$. В пробах также обнаружены следы меди и цинка, диагностированные ранее как отдельные зёрна халькопирита и сфалерита. Пересчёт анализов показывает высокое содержание в концентратах примесей (%): мусковит-серицита 5,1—10,4, Nb-рутила — 0,1—0,3, циркона — 0,03—0,56, монацита-куларита — 0,10—0,25, ксенотима — 0,04—0,11, апатита — 0,25—0,52 и др. Средний состав монацита-куларита по данным микронзондовых определений (более 120 анализов) — $(\text{Ce}_{0,44}\text{Nd}_{0,26}\text{La}_{0,15}\text{Pr}_{0,05}\text{Sm}_{0,05}\text{Gd}_{0,02}\text{Eu}_{0,01}\text{Th}_{0,01})\text{PO}_4$, т. е. он относится к церий-неодимовой разновидности [4].

Таблица 2

Химический состав (мас.%) концентратов Тi-руд по данным РФХА

Оксиды	Т-1а	Т-1б	Т-1с	Т-2	Предполагаемые минеральные фазы
SiO_2	16,04	11,38	12,48	18,87	Кварц, силикаты
TiO_2	50,19	51,19	50,46	51,82	Оксиды Ti, Fe-титанаты
Al_2O_3	3,69	3,33	2,47	3,49	Мусковит, каолинит
Fe_2O_3	22,39	27,07	27,89	19,04	Fe-титанаты, сидерит
MnO	1,04	1,23	1,57	1,26	Fe-титанаты, ильменит
MgO	0,22	0,24	0,21	0,27	Хлорит
CaO	0,08	0,08	0,11	0,20	Апатит
K_2O	1,04	0,89	0,63	0,56	Мусковит-серицит
Na_2O	0,08	0,07	0,06	0,05	Силикаты
ZrO_2	0,020	0,023	0,302	0,040	Циркон
P_2O_5	0,05	0,04	0,06	0,18	Монацит, апатит
SO_3	0,12	0,07	0,18	0,02	Флоренсит, пирит
ППП	4,52	4,08	3,21	3,36	Силикаты, сидерит
SrO	0,044	0,037	0,029	0,072	Флоренсит
La_2O_3	0,009	0,024	0,027	0,025	Монацит
Ce_2O_3	0,027	0,067	0,075	0,134	То же
Nd_2O_3	0,019	0,045	0,062	0,092	То же
Pr_2O_3	0,010	0,012	0,013	0,011	То же
ThO_2	0,004	0,005	0,005	0,010	То же
Y_2O_3	0,016	0,016	0,043	0,022	Ксенотим
Nb_2O_5	0,047	0,032	0,027	0,113	Nb-рутил
Cr_2O_3	0,012	0,021	0,031	0,012	Хромит
ZnO	0,010	0,020	0,020	0,090	Сфалерит
CuO	0,012	0,021	0,031	0,010	Халькопирит
Сумма	99,69	99,99	99,99	99,75	

Таблица 3

Интенсивности рефлексов (у. е.) минеральных фаз на дифрактограммах концентратов

Минерал	2θ, град.	hkl	T-1a	T-1b	T-1c	T-2
Рутил	27,5	110	39	21	26	27
Анализ	25,4	101	2,5	8	4	1,5
Псевдорутил	40,8	101	4	5	5	3
Ильменит	32,7	104	5	7	5	34
Кварц	26,7	101	44	30	71	30
Сидерит	32,0	104	13	42	6	Не обн.
Монацит	28,8	120	Не обн.	Не обн.	11	То же
Гранат	34,6	420	То же	То же	2,5	То же
Мусковит	8,86	002	2	1	Не обн.	1

Примечание. у. е. — условные единицы.

Фазовый состав

По данным РФА среди минералов рудных фаз наиболее интенсивные рефлексы дифрактограмм относятся к рутилу (табл. 3). В дополнение к ним присутствуют рефлексы анатаза, особенно интенсивные в пробах Т-1b и Т-1c. Рефлексы ильменита и псевдорутила нечёткие, уширенные, что говорит о низкой упорядоченности данных фаз. Нерудные фазы в основном представлены кварцем и сидеритом, при этом у проб Т-1a, Т-1c, Т-2 наиболее интенсивные рефлексы относятся к кварцу, а у пробы Т-1b — к сидериту (табл. 3). Рефлексы сидерита меньшей интенсивности также обнаружены у проб Т-1a, Т-1c, но не заметны у пробы Т-2. Во всех пробах, кроме Т-1c, присутствуют глинистые минералы. На дифрактограмме пробы Т-1c выделена серия относительно интенсивных рефлексов, соответствующих монациту и следы рефлексов граната. Присутствие многочисленных зёрен граната в концентрате подтверждено рамановской спектроско-

пией. Гранат по данным одного микрозондового анализа определён как альмандин-гроссуляр ($\text{Fe}_{2,05}\text{Ca}_{0,59}\text{Mg}_{0,24}\text{Mn}_{0,12}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$). Кроме рутила и анатаза, определённых рентгеновским методом, с помощью рамановской спектроскопии в составе этой пробы обнаружены редкие зёрна брукита.

Качественная фазовая рентгеновская диагностика концентратов хорошо согласуется с результатами анализа методом ИК-спектроскопии. Спектры ИК-поглощения всех концентратов содержат очень интенсивную полосу в низкочастотном диапазоне 400—800 см^{-1} , среднечастотную полосу 950—1200 см^{-1} , интенсивность которой почти на порядок ниже, и слабую высокочастотную полосу 1350—1500 см^{-1} (рис. 2). Первая относится к колебаниям Ti—O и Fe—O связей в оксидах титана и в железистых титанатах. Судя по интенсивности данной полосы, все пробы гравитационных концентратов имеют близкое содержание рудных фаз.

Узкие низкоинтенсивные линии, наложенные на данную полосу, относятся к деформационным колебаниям силикатной, карбонатной и, возможно, фосфатной группировок минеральных фаз. Высокочастотное крыло полосы 950—1200 см^{-1} сформировано в основном валентными колебаниями силикатной группировки кварца (1165, 1086 см^{-1}), характерные линии (798, 779, 695, 469 см^{-1}) деформационных колебаний которой хорошо заметны на фоне интенсивных низкочастотных полос колебаний связей Ti—O и Fe—O. Низкочастотное крыло полосы 950—1200 см^{-1} (1034, 1012 см^{-1}) образовано валентными колебаниями силикатной группировки глинистых минералов. Высокочастотная полоса с хорошо выраженным максимумом 1422 см^{-1} относится к валентным колебаниям карбонатной группировки сидерита, её деформационные колебания обуславливают узкие линии 866 и 738 см^{-1} .

Максимальная интенсивность полосы сидерита в соответствии с данными рентгеновской дифракции наблюдалась в ИК-спектре пробы Т-1b, в пробах Т-1a и Т-1c она в 4—5 раз ниже. В спектре пробы Т-2 установлены только следы карбонатной по-

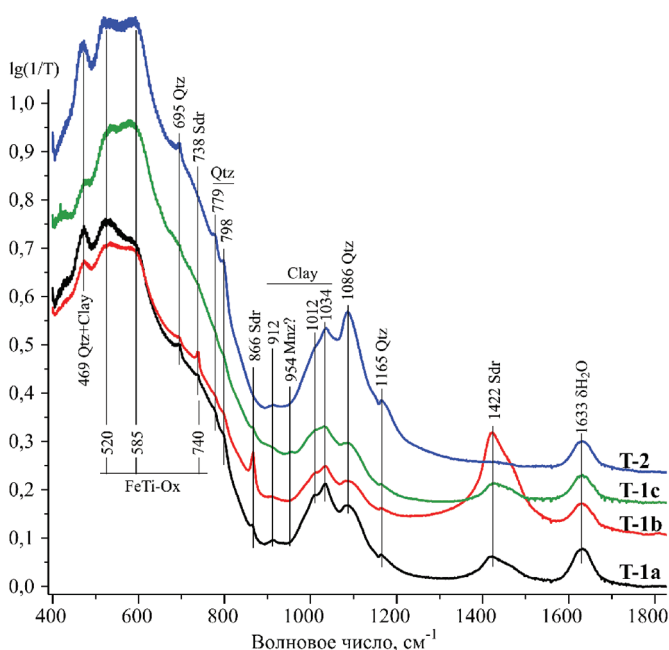


Рис. 2. Спектры ИК-поглощения концентратов. TiFe-Ox — оксиды титана и железистые титанаты, Qtz — кварц, Sdr — сидерит, Clay — глинистые минералы, Mnz — монацит

лосы, в ней зафиксировано максимальное поглощение кварца и глинистых минералов. В ИК-спектре пробы Т-1с присутствует низкоинтенсивная узкая линия 954 см^{-1} , которую можно отнести к Се-Nd-разновидности монацита-куларита. Другие полосы ИК-поглощения куларита в области $1000\text{—}1200$ и $560\text{—}630\text{ см}^{-1}$, вероятно, маскируются в этих диапазонах интенсивными полосами других минеральных фаз.

Распределение железа в концентратах по данным ЭПР и Мёссбауэровской спектроскопии

Спектры ЭПР концентратов в виде первой производной сигнала поглощения СВЧ представлены на рис. 3. Сигналы от ионов Fe^{2+} при комнатной температуре образцов в спектрах ЭПР не проявляются. Главной особенностью спектров является интенсивная широкая полоса, центрованная вблизи g -фактора 2 (табл. 4). Ширина полосы, определённая как расстояние между точками минимума и максимума (ΔB_{pp}), для пробы Т-1с достигает 120 мТ, для остальных проб — около 110 мТ. Центральная часть полосы $g = 2$ в интервале $B_0 - \Delta B_{pp} - B_0 + 1,5\Delta B_{pp}$ (B_0 — резонансное значение магнитного поля в центре линии) хорошо описывается лоренцевой формой. Этот сигнал относится к ионам Fe^{3+} в составе железосодержащих минералов, таких как псевдорутил и, возможно, Fe-рутил [6, 15]. Интегральная интенсивность данной полосы для проб Т-1b и Т-2 примерно в 1,5 раза выше, чем для проб Т-1a и Т-1с.

На низкополевом крыле данной полосы присутствует ряд узких низкоинтенсивных линий. Линии с g -факторами 8,1, 5,6 и 3,4 относятся к изомор-

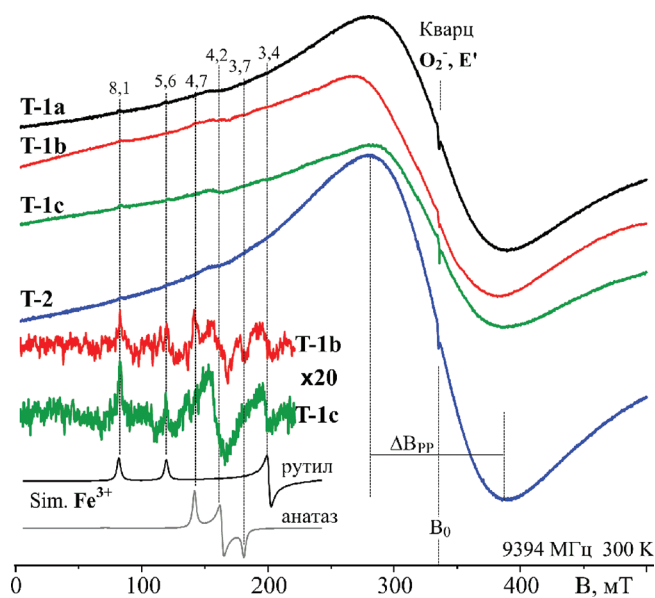


Рис. 3. Спектры ЭПР концентратов. Для проб Т-1b и Т-1с приведены усиленные фрагменты низкополевой части спектра и их сопоставление с расчётными спектрами рутила и анатаза с изоморфной примесью ионов Fe^{3+}

Таблица 4
Интегральные интенсивности (A) линий ЭПР Fe^{3+}

Проба	Псевдорутил			Рутил, $g = 8,1$, у. е.	Анатаз, $g = 4,2$, у. е.
	g	ΔB , мТ	A, у. е.		
T-1a	2,00	107	2200	3,2	0,5
T-1b	2,07	120	3000	1,4	0,4
T-1c	2,02	109	1800	8,2	1,1
T-2	2,01	108	3300	3,2	0,8

фной примеси Fe^{3+} в структуре рутила, а линии с $g = 4,7$, $4,2$, $3,7$ к ионам Fe^{3+} в структуре анатаза. Интерпретация основана на результатах компьютерного моделирования спектров ЭПР замещающих ионов Fe^{3+} в решетке данных минералов с параметрами спин-Гамильтониана, представленными в [1, 13, 14]. Максимальные значения интегральных интенсивностей линий Fe^{3+} в структурах рутила и анатаза наблюдаются для пробы Т-1с. Учитывая, что гравитационные концентраты получены из одной технологической пробы титановой руды, можно заключить, что вариации интенсивности сигналов ЭПР Fe^{3+} в решетках рутила и анатаза связаны в основном не с концентрацией этой примеси в минералах, а с содержанием данных минералов в концентратах. Низкая интенсивность данных сигналов, малая ширина линий указывают на низкую концентрацию замещающих ионов Fe^{3+}

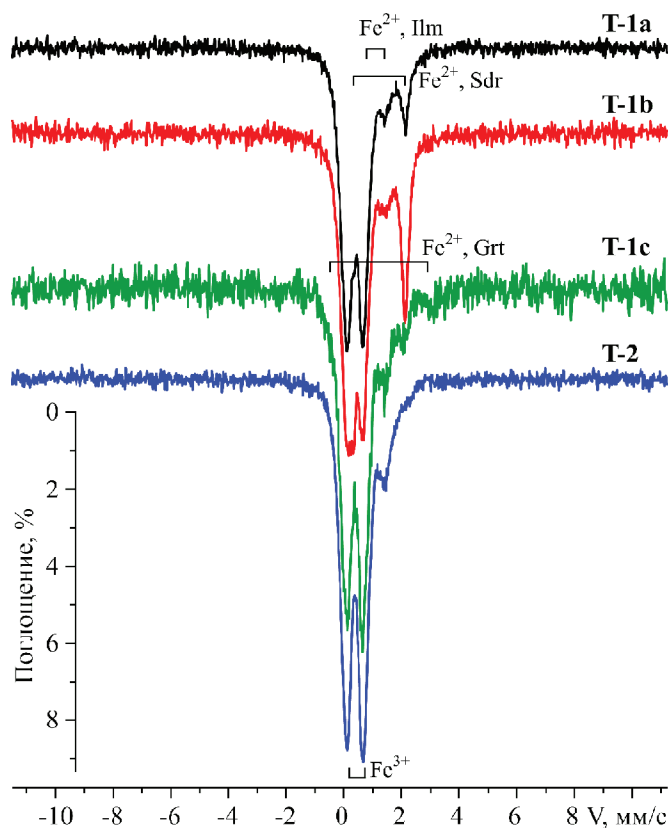


Рис. 4. Обзорные мёссбауэровские спектры концентратов. Показаны дублеты ионов Fe^{3+} псевдорутила, а также ионы Fe^{2+} ильменита (Ilm), сидерита (Sdr) и граната (Grt)

в структуре рутила и анатаза, не превышающих $0, n - 0, 0 n \%$.

В полученных обзорных Мёссбауэровских спектрах наблюдаются только парамагнитные дублетные компоненты, секстетная структура магнитно упорядоченных фаз, таких как магнетит, гематит, гётит и др., не заметна (рис. 4). Доминирует дублет, типичный для кислородной октаэдрической координации ионов Fe^{3+} с величинами изомерного сдвига ($IS \approx 0,4$ мм/с и квадрупольного расщепления ($QS \approx 0,5$ мм/с, которые можно отнести к псевдорутилу. Его крыло со стороны положительных скоростей осложнено высокоскоростными пиками дублетов Fe^{2+} с параметрами, типичными для сидерита ($IS \sim 1,2$, $QS \sim 1,8$ мм/с) и ильменита ($IS \sim 1$, $QS \approx 0,7$ мм/с) [20]. В спектре пробы Т-1с присутствует также слабый пик при значении скорости ≈ 3 мм/с, вероятно, относящийся к ионам Fe^{2+} в додекаэдрических позициях граната с высокими значениями $IS > 1$ и $QS > 3$ мм/с [20]. Присутствие граната в данной пробе подтверждено методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии.

Детализация композиции Мёссбауэровских спектров, интерпретация и параметры выделенных дублетов представлены на рис. 5 и в табл. 5. Во всех спектрах достаточно уверенно выделяется дублет

ильменита. У стехиометричных разностей минерала квадрупольное расщепление близко к $0,7$ мм/с при изомерном сдвиге $1,1$ мм/с [20]. В нашем случае дублет также имеет значение $IS \approx 1,1$ мм/с, но меньшую величину $QS \approx 0,6$ мм/с, что характерно для ильменита с дефектной нестехиометрической структурой. На дефектность ильменита указывает также большая ширина пиков. Относительный вклад дублета ильменита в общую площадь спектрального контура изменяется от 8 (Т-1а, б) и 11 (Т-2) до 13 % (Т-1с). По данным микронзондовых определений ильменит месторождения, содержит небольшое количество изоморфных ионов марганца, его средний состав описывается кристаллохимической формулой $(Fe_{0,985}Mn_{0,015})TiO_3$ [4].

В спектрах концентратов Т-1а и б отчетливо видны оба пика дублета сидерита. В спектрах проб Т-1с и Т-2 заметен только высокоскоростной пик Fe^{2+} сидерита. Найденные параметры дублета ($IS = 1,23$, $QS = 1,78$ мм/с) соответствуют идеальному сидериту. В спектре пробы Т-1б около 30 % площади спектрального контура приходится на сидерит, в спектре проб Т-1а и Т-1с — соответственно в 2 и 3,5 раза ниже, а проба Т-2 почти свободна от сидерита. Аналогичный ряд относительного содержания сидерита в концентратах получен методами ИКС и рентгеновской дифракции. В спектре

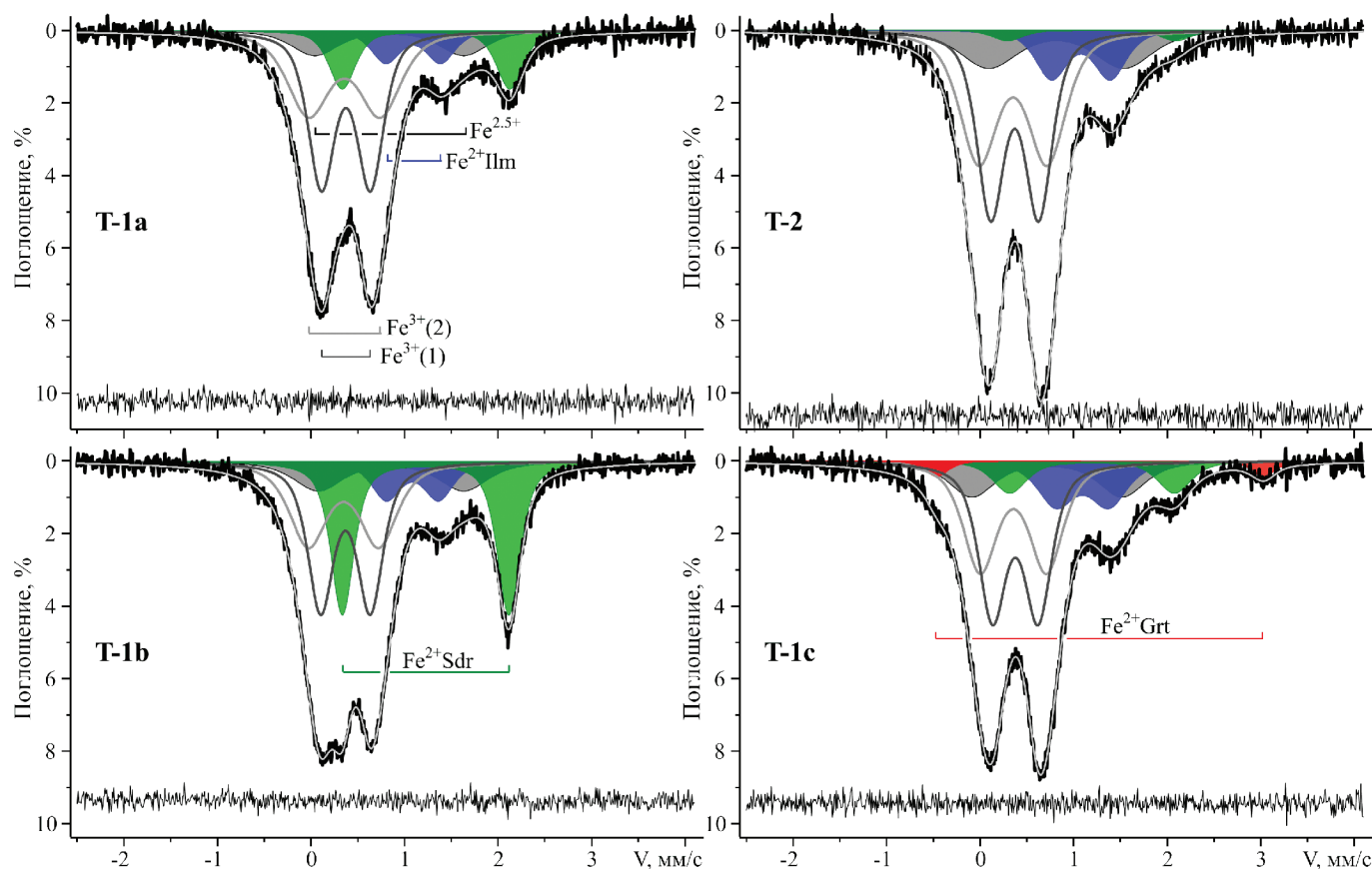


Рис. 5. Парамагнитные части мёссбауэровских спектров концентратов и их декомпозиция. Дублеты сидерита окрашены зеленым, ильменита — синим, граната — красным, два пустых $\{Fe^{3+}(1)$ и $Fe^{3+}(2)\}$ и серые ($Fe^{2,5+}$) отнесены к псевдорутилу. В нижней части приведена разность экспериментального спектра и расчетной суммы выделенных дублетов

Таблица 5

Мёссбауэровские параметры и позиции ионов железа в четырех фракциях концентрата

Параметр	T-1a	T-1b	T-1c	T-2	Позиция Fe
IS, мм/с	0,376 ₅	0,372 ₅	0,38 ₁	0,378 ₃	Псевдорутил ^{VI} Fe ³⁺ (1)
QS, мм/с	0,52 ₁	0,53 ₁	0,49 ₁	0,51 ₁	
Г, мм/с	0,34 ₁	0,33 ₁	0,33 ₂	0,35 ₁	
A, %	37	29	34	36	
IS, мм/с	0,36 ₁	0,35 ₁	0,36 ₁	0,36 ₁	Псевдорутил ^{VI} Fe ³⁺ (2)
QS, мм/с	0,77 ₁	0,75 ₁	0,71 ₃	0,73 ₂	
Г, мм/с	0,54 ₃	0,47 ₁	0,43 ₂	0,48 ₃	
A, %	31	24	29	35	
IS, мм/с	0,84 ₃	0,86 ₃	0,72 ₄	0,82 ₄	Псевдорутил ^{VI} Fe ^{2,5+} (3)
QS, мм/с	1,59 ₅	1,55 ₄	1,6 ₁	1,5 ₁	
Г, мм/с	0,54 ₃	0,63 ₅	0,6 ₁	0,7 ₁	
A, %	10	11	13	15	
IS, мм/с	1,10 ₁	1,09 ₁	1,10 ₂	1,09 ₂	Ильменит ^{VI} Fe ²⁺
QS, мм/с	0,59 ₅	0,56 ₂	0,56 ₄	0,63 ₅	
Г, мм/с	0,60 ₅	0,38 ₂	0,47 ₃	0,41 ₃	
A, %	8	8	13	11	
IS, мм/с	1,23 ₁	1,23 ₁	1,20 ₃	1,2	Сидерит ^{VI} Fe ²⁺
QS, мм/с	1,79 ₂	1,78 ₁	1,8 ₁	1,8	
Г, мм/с	0,34 ₂	0,30 ₁	0,43 ₁	0,4	
A, %	14	28	8	3	
IS, мм/с			1,29 ₁		Гранат ^{VIII} Fe ²⁺
QS, мм/с			3,49 ₃		
Г, мм/с			0,31 ₄		
A, %			3		

Примечание. IS, QS — изомерный сдвиг и квадрупольное расщепление; Г — полуширина пиков; А — относительная площадь компонента.

пробы T-1c выделен также малоинтенсивный дублет с большими значениями изомерного сдвига и квадрупольного расщепления ($IS = 1,29$, $QS = 3,49$ мм/с), как уже отмечалось, этот дублет соответствует додекаэдрическим 8-кислородно координированным позициям ионов Fe^{2+} в структуре граната, единичные микронные определения которого дают состав $(Fe_{2,05}Ca_{0,59}Mg_{0,24}Mn_{0,12})_3Al_2(SiO_4)_3$.

Интенсивный уширенный дублет Fe^{3+} в основном воспроизводится суммой двух дублетов $Fe^{3+}(1)$ и $Fe^{3+}(2)$ с примерно равными относительными вкладами площадей в спектральный контур и близкими изомерными сдвигами 0,38—0,36 мм/с, но с различными значениями квадрупольного расщепления (0,49—0,53 и 0,71—0,77 мм/с) и ширин пиков ($\approx 0,3$ и $\approx 0,5$ мм/с). Величины IS и QS данных дублетов типичны для кислородного октаэдрического окружения ионов Fe^{3+} в псевдорутиле. Дублет $Fe^{3+}(1)$ с меньшим квадрупольным расщеплением и меньшей шириной пиков имеет несколько больший относительный вклад, чем второй $Fe^{3+}(2)$ дублет.

Два дублета Fe^{3+} с аналогичными параметрами нами ранее были выделены в Мёссбауэровских спектрах коллективного концентрата пажитных титановых руд и его полных (без выделения плотностных интервалов) магнитных фракций (0,04—0,5 мм) и отнесены к псевдорутилу [6]. В спектрах этих концентратов был также определён малоин-

тенсивный дублет Fe^{3+} с малыми значениями параметров $IS \leq 0,3$, $QS \approx 0,3$ мм/с, отнесенный к Fe -рутилу. Его представительность в спектрах мелкозернистой магнитной фракции (0,04—0,125 мм/с) не более 4—6 % площади общего спектрального контура. В Мёссбауэровских спектрах концентратов T-1a,b,c и T-2, относящихся плотностному интервалу 3,3—3,9 г/см³ мелкой магнитной фракции (0,125—0,05 мм), присутствие такого компонента не заметно, хотя, возможно, он вносит небольшой вклад в интенсивный дублет $Fe^{3+}(1)$.

В [18] Мёссбауэровский спектр псевдорутила описан одним дублетом с $IS = 0,38$ мм/с, и значением квадрупольного расщепления 0,62—0,69 мм/с, близким к среднему по нашим дублетам $Fe^{3+}(1)$ и $Fe^{3+}(2)$. Структура псевдорутила принадлежит гексагональной сингонии и описана в пространственной группе $P6_322$ [10]. Атомы Ti и Fe занимают две трети от половины доступных октаэдрических позиций со случайным распределением и полностью заполняют вторую половину значительно более симметричных октаэдрических позиций. По степени искажения и расстоянию металл—кислород эти позиции сравнимы с двумя октаэдрическими позициями, имеющимися в структуре псевдобрукита. Этот минерал подробно изучен методом Мёссбауэровской спектроскопии [12]. По аналогии с псевдобрукитом, и учитывая то, что с увеличением QS Fe^{3+} растёт степень искажения октаэдрических по-

зий, дублет $\text{Fe}^{3+}(1)$ можно отнести к упорядоченным октаэдрическим позициям псевдорутила, а дублет $\text{Fe}^{3+}(2)$ — к более искаженным позициям случайного заполнения. В решетке Fe^{3+} -псевдобрукита $\text{Fe}^{3+}_2\text{TiO}_5$ железо с небольшим перевесом заполняет менее искаженные позиции. Такое же распределения следует из табл. 5 для псевдорутила.

Для полной аппроксимации всего спектрально-го контура необходим еще один дублет со средними для октаэдрических ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} значением $\text{IS} \approx 0,7\text{--}0,8$ мм/с и примерно вдвое меньшей площадью контура, чем у каждого из дублетов Fe^{3+} (табл. 5). Дублет обусловлен эффективной валентностью железа (+2,5) вследствие обменного взаимодействия Fe^{2+} и Fe^{3+} в соседних октаэдрических позициях. Такая ситуация реализуется в структуре магнетита [20], глауконита [7, 17] и в других минералах с высоким содержанием разновалентного железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}). Единственной фазой в концентратах, к которой может быть отнесен дублет $\text{Fe}^{2,5+}$, является псевдорутил. Небольшие содержания Fe^{2+} по литературным данным могут содержаться даже в гидратированных разностях псевдорутила — $\text{Fe}^{3+}_{1,81}\text{Fe}^{2+}_{0,07}\text{Mn}^{3+}_{0,03}\text{Ti}_{3,08}\text{O}_9 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ (Южная Австралия), $\text{Fe}^{3+}_{1,34}\text{Fe}^{2+}_{0,26}\text{Mn}^{3+}_{0,15}\text{Ti}_{3,25}\text{O}_9 \cdot 0,48\text{H}_2\text{O}$ (Индонезия) [8, 9].

Допуская наличие в структуре псевдорутила двухвалентного железа, представим состав минерала в виде суперпозиции двух миналов псевдорутила $\text{Fe}^{3+}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ и ферро-псевдорутила $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_4\text{O}_9$: $\text{Fe}_{1+X}\text{Ti}_{4-X}\text{O}_9 = X \cdot \text{Fe}^{3+}_2\text{Ti}_3\text{O}_9 + (1-X) \cdot \text{Fe}^{2+}\text{Ti}_4\text{O}_9$. Аналогичное представление использовалось при изучении методом Мёссбауэровской спектроскопии распределения катионов в решетке псевдобрукита [12]. Если принять, что в псевдорутиле, как и в псевдобруките, ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в различных структурных позициях имеют примерно равные значения Дебая-Валлера, а площадь дублета $\text{Fe}^{2,5+}$ равномерно распределяется по обменным ионам Fe^{2+} и Fe^{3+} , то формульный коэффициент X может быть определен прямо по соотношению относительных площадей под мёссбауэровскими дублетами псевдорутила: $(A_{\text{Fe}^{2,5+}}/2)/[A_{\text{Fe}^{2,5+}} + A_{\text{Fe}^{3+}(1)} + A_{\text{Fe}^{3+}(2)}] = (1-X)/(1+X)$. В соответствии с данными табл. 5, для псевдорутила концен-

трата Т-1а получаем состав $\text{Fe}^{3+}_{1,76}\text{Fe}^{2+}_{0,12}\text{Ti}_{3,12}\text{O}_9$, а для остальных концентратов — $\text{Fe}^{3+}_{1,68}\text{Fe}^{2+}_{0,16}\text{Ti}_{3,16}\text{O}_9$.

При количественной оценке распределения ионов железа по различным минеральным фазам и структурным позициям следует учитывать различия в значениях фактора Дебая-Валлера различных структурных состояний ионов железа. Для псевдорутила используем значение фактора Дебая-Валлера, равное ему в ильмените — 0,650, для сидерита — 0,743 [8], для граната — 0,624 [8, 9]. Расчёты показали, что в пробах Т-1а, б, с и Т-2 соответственно 79; 66; 77 и 86 ат. % Fe локализовано в псевдорутиле, 13; 26; 7; 3 ат. % Fe — в сидерите, 8; 8; 13; 11 ат. % Fe — в ильмените, 3 ат. % Fe приходится на гранат в пробе Т-1с.

Данное распределение железа по минеральным фазам позволяет на основе сведений о химическом составе концентратов (табл. 2) определить весовые содержания рудных и нерудных компонентов. По данным микронзондовых определений [4], ильменит и псевдорутил содержат ионы Mn^{2+} в средних мольных пропорциях $\text{Mn}/\text{Fe} = 0,015$ и 0,09, в гранате в соответствии с его кристаллохимической формулой $\text{Mn}/\text{Fe} = 0,06$. Псевдорутил замещает в гидротермальном процессе ильменит и наследует изоморфное содержание марганца в своей структуре. Если считать, что весь марганец в составе проб (табл. 2) распределён только между этими минералами, с учётом пропорций Mn/Fe в ильмените и гранате, а также Мёссбауэровские данные по распределению железа в минеральных фазах, то получаем следующие расчётные кристаллохимические формулы для псевдорутила: в пробе Т-1а — $(\text{Fe}^{3+}_{1,66}\text{Fe}^{2+}_{0,11}\text{Mn}^{3+}_{0,11})\text{Ti}_{3,12}\text{O}_9$; в пробах Т-1б, с, Т-2 — $(\text{Fe}^{3+}_{1,57}\text{Fe}^{2+}_{0,15}\text{Mn}^{3+}_{0,13})\text{Ti}_{3,15}\text{O}_9$. Как и в [10, 11], мы предполагаем, что ионы марганца в псевдорутиле находятся в окисленной форме. Полученное отношение $\text{Mn}/\text{Fe} = 0,06\text{--}0,08$ близко к микронзондовым определениям. Расчётное весовое распределение рудных и нерудных фаз в концентратах представлено в табл. 6. Здесь весь остаточный диоксид титана отнесен к низкожелезистым фазам рутилу и анатазу (в лейкоксене), проявляющихся в спектрах ЭПР, но «немых» для Мёссбауэровской

Таблица 6

Минеральный состав (вес, %) концентратов

Концентрат		Rt	PsRt	Ilm	Sdr	Grt	Остаток оксидов	В том числе		
Номер	$\Delta\rho$, г/см ³							Mus	Kaol	Qtz
Т-1а	3,3–3,5	16,2	51,2	3,6	4,2	—	24,7	10,4	0	11,2
Т-1б	3,5–3,7	14,5	54,2	4,5	10,4	—	16,4	7,5	1,0	7,5
Т-1с	3,7–3,9	6,1	63,9	7,3	2,9	2,7	17,1	5,7	0,8	9,5
Т-2		18,9	48,6	4,2	0,8	—	27,4	5,1	3,9	14,8

П р и м е ч а н и е. Rt — рутил, PsRt — псевдорутил ($\text{Fe}_{1,77}\text{Mn}_{0,11}\text{Ti}_{3,12}\text{O}_9$ в концентрате Т-1а и $(\text{Fe}_{1,72}\text{Mn}_{0,13})\text{Ti}_{3,15}\text{O}_9$ — в концентратах Т-1б, с и Т-2, Ilm — ильменит ($\text{Fe}_{0,985}\text{Mn}_{0,015}\text{TiO}_3$), Sdr — сидерит FeCO_3 , Grt — гранат ($\text{Fe}_{2,05}\text{Ca}_{0,59}\text{Mg}_{0,24}\text{Mn}_{0,12}\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), Mus — мусковит, Kaol — каолинит, Qtz — кварц.

спектроскопии. Становится очевидным факт неполного разделения в концентратах немагнитного лейкоксена от магнитного псевдорутила из-за их тесных сростаний и неполноты прохождения реакции превращения псевдорутила в лейкоксен.

После вычета определённых выше рудных минеральных фаз, остаточные компоненты на 80—90 вес.% состоят из оксидов кремния и алюминия, которые не могли быть отделены от зёрен рудных Fe-Ti минералов, поскольку представляют собой примазки и включения кварца, каолинита и мусковит-серицита (рис. 1) внутри зёрен псевдорутила и лейкоксена. Суммарное содержание рудных титановых минералов (рутила, псевдорутила, ильменита) повышается от 71 до 77,3 вес.% по мере увеличения гравитационного класса концентрата до 3,7—3,9 г/см³. Именно в этих трёх гравитационных классах накапливаются циркон, монацит-куларит, ксенотим. Следующая поисковая технологическая задача состоит в обескремнивании нестандартных титановых концентратов Пижемского месторождения для получения востребованных промышленностью товарных продуктов, которая также будет сопровождаться химическими и спектроскопичес-

кими фазовыми исследованиями получаемых продуктов.

Заключение

Показано, что магнитная фракция из мелких продуктивных классов концентратов титановых руд Пижемского месторождения состоит из: псевдорутила, ильменита, сидерита и граната. С помощью нормативного пересчета данных химических анализов, а также спектроскопических методов ИКС, ЭПР, ЯГР достоверно установлен фазовый состав железо-титановых фаз. Рассчитано соотношение псевдорутила, ильменита, сидерита и сопутствующих нерудных, тяжёлых редких и редкоземельных минералов — монацита-куларита и циркона, накапливающихся в соответствующих гравитационных классах. Рекомендуются применение операций доводки концентратов (извлечение циркона и монацита) до операции обескремнивания, а также их очистки от сидерита.

Работа выполнена в рамках Госзадания, по следующим темам: ИГ Коми НЦ УрО РАН — ГР № AAAA-A17-117121270036-7; ИГЕМ РАН — 0136-2018-0020.

ЛИТЕРАТУРА

- Власова М.В., Казакей Н.Г., Калинин А.М., Литовченко А.С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1987. 719 с.
- Лютеев В.П., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю. Исследование возможности определения минерального состава титаномagnetитовых руд по данным спектроскопии // Обогащение руд. 2017. № 5. С. 28—36.
- Лютеев В.П., Гонгальский Б.И., Макеев А.Б., Лысюк А.Ю., Магазина Л.О., Таскаев В.И. Титаномagnetитовые руды: минеральный состав и мёссбауэровская спектроскопия // Минералогия. 2017. № 2. С. 43—65.
- Макеев А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // Минералогия. 2016. № 1. С. 24—49.
- Макеев А.Б., Лебедев В.А., Брянчанинова Н.И. Магматиты Среднего Тимана. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. 348 с.
- Макеев А.Б., Лютеев В.П. Спектроскопия в технологической минералогии. Минеральный состав концентратов титановых руд Пижемского месторождения (Средний Тиман) // Обогащение руд. 2015. № 5. С. 33—41.
- Симакова Ю.С., Лютеев В.П., Лысюк А.Ю. Кристаллохимические особенности глауконита Каринского месторождения, (Южный Урал) // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 3(291). С. 41—50. DOI: 10.19110/2221-1381-2019-03-41-50.
- De Grave E., Van Alboom A. Evaluation of ferrous and ferric Mossbauer fractions // Phys. Chem. Minerals. 1991. V. 18. P. 337—342.
- Eeckhout S.G., De Grave E. Evaluation of ferrous and ferric Mossbauer fractions. Part II. Phys. Chem. Minerals. 2003. V. 30. P. 142—146.
- Grey I.E., Reid A.F. The structure of pseudorutile and its role in natural alternation of ilmenite // Amer. Miner. 1975. V. 60. P. 898—906.
- Grey I.E., Watts J.A., Bayliss P. Mineralogical nomenclature: pseudorutile revalidated and neotype given // Mineralogical Magazine. 1994. V. 58. P. 597—600.
- Guo W.Q., Malus S., Ryan D.H., Altounian Z. Crystal structure and cation distributions in the FeTi₂O₅ — Fe₂TiO₅ solid solution series // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 6337—6346.
- Horn M., Schwerdtfeger C.F. EPR of substitutional and charge compensated Fe³⁺ in anatase (TiO₂) // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. P. 2529—2538.
- Lichtenberger G.J., Addison J.R. F- and X-band spectroscopy of Fe³⁺ in rutile // Phys. Rev. 1969. V. 184. No 2. P. 381—382.
- Lyutov V.P., Makeev A.B., Lysyuk A.Yu. Application of Mössbauer, ESR, and FTIR spectroscopy for mineralogical and technological research of titanium ores / In: Votyakov S., Kiseleva D., Grokhovsky V., Shchapova Y. (eds) Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2020. P. 121—127. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-00925-0_19 (в печати).
- McConchie D.M., Ward J.B., McCann V.H., Lewis D.W. A Mössbauer investigation of glauconite and its geological significance // Clays and Clay Minerals. 1979. V.27. No 5. P. 339—348.
- Saensunon B., Stewart G.A., Pax R. A combined ⁵⁷Fe-Mössbauer and X-ray diffraction study of the ilmenite reduction process in a commercial rotary kiln // Int. J. Miner. Process. 2008. V. 86. P. 26—32.
- Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / J. Magn. Reson. 2006. V. 178(1), P. 42—55.
- Vandenbergh R.E., De Grave E. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences // Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book (Ed. by Yutaka Yoshida and Guido Langouche). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. P. 91—186.

REFERENCES

- Vlasova M.V., Kakazei N.G., Kalinichenko A.M., Litovchenko A.S. Radiospektroskopicheskie svoystva neorganicheskikh materialov. Spravochnik. [Radiospectroscopic properties of inorganic materials. Handbook]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1987, 719 p. (In Russian).
- Lyutov V.P., Makeev A.B., Lysyuk A.Yu. Issledovanie vozmozhnosti opredeleniya mineral'nogo sostava titanomag-

- netitovykh rud po dannym spektroskopii [Exploring a possibility to determine titanium magnetite ores mineral composition by spectroscopy data]. *Obogashchenie rud* [Mineral Processing Journal], 2017, no. 5, pp. 28–36. DOI: 10.17580/or.2017.05.05. (In Russian)
3. Lyutov V.P., Gongal'skii B.I., Makeev A.B., Lysyuk A.Yu., Magazina L.O., Taskaev V.I. Titanomagnetitovye rudy: mineral'nyi sostav i messbauerovskaya spektroskopiya [Titanomagnetite ores: mineral composition and Mössbauer spectroscopy]. *Mineralogiya* [Mineralogy], 2017, no. 2, pp. 43–65. (In Russian)
 4. Makeev A.B. Tipomorfnye osobennosti mineralov titanovykh rud Pizhenskogo mestorozhdeniya [Typomorphic features of minerals of titanium ores from the Pizhenskoe deposit]. *Mineralogiya* [Mineralogy], 2016, no. 1, pp. 24–49. (In Russian)
 5. Makeev A.B., Lebedev V.A., Bryanchaninova N.I. *Magmatity Srednego Timana* [Magmatites of Middle Timan]. *Ekaterinburg: Izd-vo UrO RAN* [Publishing House of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences], 2008, 348 p. (In Russian)
 6. Makeev A.B., Lyutov V.P. Spektroskopiya v tekhnologicheskoi mineralogii. Mineral'nyi sostav kontsentratsionnykh titanovykh rud Pizhenskogo mestorozhdeniya (Srednii Timan) [Spectroscopy in process mineralogy. The Pizhenskoe deposit titanium ores concentrates mineral composition]. *Obogashchenie rud* [Mineral Processing Journal], 2015, no. 5, pp. 33–41, DOI: 10.17580/or.2015.05.06. (In Russian)
 7. Simakova Yu.S., Lyutov V.P., Lysyuk A.Yu. Kristallokhimicheskie osobennosti glaukonita Karinskogo mestorozhdeniya (Yuzhnyi Ural) [Crystal-chemical features of glauconite from Karinskoe deposit (South Urals)]. *Vestnik IG Komi SC UB RAS*, 2019, no. 3 (291), pp. 41–50, DOI: 10.19110/2221-1381-2019-03-41-50. (In Russian)
 8. De Grave E., Van Alboom A. Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1991, vol. 18, pp. 337–342.
 9. Eeckhout S.G., De Grave E. Evaluation of ferrous and ferric Mössbauer fractions. Part II. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, vol. 30, pp. 142–146.
 10. Grey I.E., Reid A.F. The structure of pseudorutile and its role in natural alteration of ilmenite. *American Mineralogist*, 1975, vol. 60, pp. 898–906.
 11. Grey I.E., Watts J.A., Bayliss P. Mineralogical nomenclature: pseudorutile revalidated and neotype given. *Mineralogical Magazine*, 1994, vol. 58, pp. 597–600.
 12. Guo W.Q., Malus S., Ryan D.H., Altounian Z. Crystal structure and cation distributions in the FeTi_2O_5 — Fe_2TiO_5 solid solution series. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, vol. 11, pp. 6337–6346.
 13. Horn M., Schwerdtfeger C.F. EPR of substitutional and charge compensated Fe^{3+} in anatase (TiO_2). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1971, vol. 32, pp. 2529–2538.
 14. Lichtenberger G.J., Addison J.R. F- and X-band spectroscopy of Fe^{3+} in rutile. *Physical Review*, 1969, vol. 184, no. 2, pp. 381–382.
 15. Lyutov V.P., Makeev A.B., Lysyuk A.Yu. Application of Mössbauer, ESR, and FTIR spectroscopy for mineralogical and technological research of titanium ores. In: *Votyakov S., Kiseleva D., Grokhovsky V., Shchapova Y. (eds) Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2020, pp. 121–127. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-00925-0_19.*
 16. McConchie D.M., Ward J.B., McCann V.H., Lewis D.W. A Mössbauer investigation of glauconite and its geological significance. *Clays and Clay Minerals*, 1979, vol. 27, no. 5, pp. 339–348.
 17. Saensunon B., Stewart G.A., Pax R. A combined ^{57}Fe -Mössbauer and X-ray diffraction study of the ilmenite reduction process in a commercial rotary kiln. *International Journal of Mineral Processing*, 2008, vol. 86, pp. 26–32.
 18. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, 2006, vol. 178(1), pp. 42–55.
 19. Vandenberghe R.E., De Grave E. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. In: *Yutaka Yoshida and Guido Langouche (eds) Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book. Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2013, pp. 91–186. DOI: 10.1007/978-3-642-32220-4.

УДК 552.312.5. 552.322.8. 552.321.5

КАМЕННОУГОЛЬНЫЙ ОКРАИННО-КОНТИНЕНТАЛЬНЫЙ МАФИТ-УЛЬТРАМАФИТОВЫЙ КОМПЛЕКС ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ДАЕК ЗАПАДНО-МАГНИТОГОРСКОЙ ЗОНЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

А.В. РЯЗАНЦЕВ¹, И.А. НОВИКОВ², А.А. РАЗУМОВСКИЙ¹

¹Геологический институт РАН
7, Пыжевский пер. г. Москва 119017, Россия
email: avryazan51@mail.ru

²Научно-исследовательский институт глазных болезней
11А, Россолимо, Москва 119021, Россия
email: i.novikov@niigb.ru

На западе аллохтона Магнитогорской зоны, надвинутого на докембрий зоны Уралтау, девонские островодужные комплексы стратиграфически залегают на ордовикских и силурийских кремнисто-базальтовых комплексах и серпентинитовом меланже. Меланж и ордовикская толща прорваны роями даек и пакетами «дайка в дайке», которые сложены породами основного и ультраосновного составов. Преобладают дайки габбро-долеритов, амфиболовых с калиевым полевым шпатом габбро, горнблендитов, пикритов, лампрофиров. Ультраосновные дайки по составу отвечают пикритам и коматиитам. По магматическому амфиболу из габбро $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возраст комплекса 357 ± 8 млн. лет. Формирование даек связано с раннекаменноугольным этапом рифтогенного магматизма на активной континентальной окраине.

Ключевые слова: комплекс параллельных даек; Урал; пикриты; габбро-долериты; горнблендиты; лампрофиры; коматииты; монзониты; активная континентальная окраина; рифтогенез; карбон; $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ возраст.

DOI:10.32454/0016-7762-2019-3-42-50