

переходе к наноразмерным частицам необходимо учитывать особенность физических и химических свойств на межфазных границах, включая квантовые эффекты.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН № 14 (проект 09-П-5-1006).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Котова О.Б.* Технологическая минералогия – основа комплексного использования сырьевого потенциала Европейского Северо-Востока // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт, 2010. № 9. Вып. 2. С. 36–38.
2. *Котова О.Б., Ожогина Е.Г., Рогожин А.А.* Количественные минералогические методы оценки технологических свойств минерального сырья. Современная минералогия: от теории к практике. Материалы XI Съезда Российского минералогического общества. Спб., 2010. С. 338–340.
3. *Котова О.Б., Ожогина Е.Г., Кондратьев С.А., Ростовцев В.И.* Современные направления по переработке труднообогатимого минерального сырья // Фундаментальные проблемы формирования техногенной геосреды: труды конференции с участием иностранных ученых в 3-х томах. Т. I. Прикладная геомеханика. Обогащение полезных ископаемых, экология. Новосибирск: Институт горного дела СО РАН, 2010. С. 204–208.
4. *Юсупов Т.С., Шумская Л.Г.* Новая концепция производства алюминия и его соединений из нетрадиционного алюмосиликатного сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2009. № 2. С. 96–100.
5. *Котова О.Б.* Современная технологическая минералогия и аспекты геоматериаловедения // Геоматериалы для высоких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всероссийского минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 193–194.

## СВОЙСТВА И НАНОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ ПРИРОДНЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПИГМЕНТОВ

*Лютюев В.П.<sup>1</sup>, Грановская Н.В.<sup>2</sup>, Силаев В.И.<sup>1</sup>, Кочергин А.В.<sup>2</sup>, Лысюк А.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; silaev@geo.komisc.ru, vlutoev@geo.komisc.ru

<sup>2</sup> Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону; grannv@mail.ru

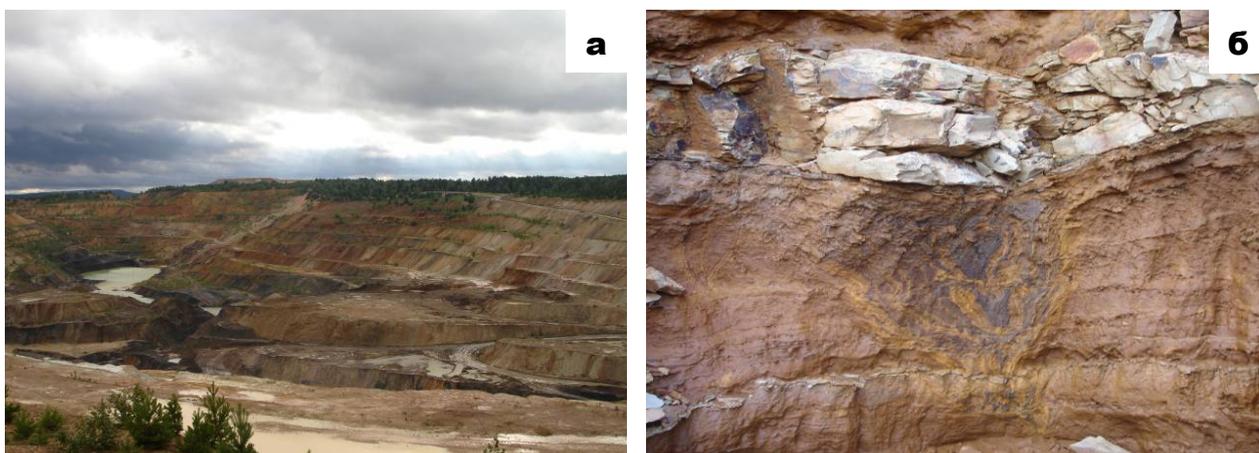
В настоящее время лидером потребления лакокрасочной материалов (ЛКМ) являются США, где на душу населения приходится 23 кг в год. В очень перспективном в этом отношении Азиатском регионе тот же показатель не превышает 2.7 кг. Значительную часть упомянутого потребления составляет продукция, производимая из природных пигментов, мировая добыча которых оценивается в 500 тыс. тонн в год (около 40% этого составляют железистоокисные пигменты). Лидирующие страны-производители природных пигментов – Индия, Испания, Украина, США, Франция, Австрия. Основной объем добычи природных руд приходится на красные железистоокисные пигменты из зон окисления железистых кварцитов и сидеритов (350–400 тыс. т) и желтые железистоокисные охры (около 100 тыс. т). В более ограниченных количествах производятся железистоокисные пигменты коричневого цвета. ЛКМ, полученные за счет природных пигментов обладают значительными преимуществами перед аналогичными синтетическими материалами, а именно, безвредностью, устойчивостью к действию атмосферы, света и щелочей, антикоррозионными свойствами, экологической безопасностью и относительной дешевизной производства. Предполагается [1], что в ближайшие годы потребление ЛКМ, производимых из природных пигментов, будет расти на 8–10% в год, особенно в азиатском регионе.

В России современное подушевое потребление ЛКМ приближается к среднеевропейскому, но обеспечивается в основном за счет синтетических материалов китайского и украинского производства. Природных железистоокисных пигментов, из которых на пигменты российского происхождения приходится не более 10%, отечественные предприятия лакокрасочной и строительной отраслей перерабатывают год порядка 60 тыс. т, что составляет примерно 0.4 кг на человека. При этом учтенные запасы природных пигментов у нас уже достигают семи млн. тонн, составляя более 45 кг на душу населения. Серьезным препятствием на пути реализации такого потенциала является относительно низкое качество российского природного сырья. Очевидно, что компенсировать такого рода объективный недостаток отечественной сырьевой базы природных пигментов можно только резко повысив уровень их минералогических исследований.

Опыт показывает, что из-за ультрадисперсности и плохой окристаллизованности вещества природных пигментов их изучение возможно лишь с применением высоких научных технологий, в частности, высокоразрешающей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также мессбауэровской спектроскопии <sup>57</sup>Fe, чувствительной к локальному атомному окружению ионов железа [2–4]. Хорошо известно, что вариации

размерных и фазово-структурных характеристик тонкодисперсных оксигидроксидов железа приводят к неоднородному уширению полос в мессбауровских спектрах как следствию суперпозиции спектров ионов с квазинепрерывными распределениями сверхтонкого и квадрупольного параметров ядерного зонда. Очевидно, что восстановленные по экспериментальным спектрам частные распределения вполне могут послужить эффективной характеристикой структурного состояния исследуемого тонкодисперсного вещества даже в случае весьма низкой степени его кристалличности [5, 6]. В дополнение к этому применение высокоразрешающей зондовой и просвечивающей электронной микроскопии позволяет производить прямые наблюдения индивидов вплоть до наноразмерных масштабов и верифицировать усредненные спектроскопические характеристики дисперсного минерального вещества.

Нами с применением широкого круга методов структурно-кристаллохимической и морфологической диагностики вещества было проведено минералогическое изучение железоксидных пигментных руд одного из наиболее типичных железорудных месторождений Зигазино-Комаровского рудного района на Южном Урале, который в настоящее время рассматривается как основной в Российской Федерации источник пигментного сырья коричневого и желтого спектра [7–9]. Район располагается в центральной части Башкирского мегантиклинория, характеризуясь широким развитием коры выветривания на терригенно-карбонатных отложениях среднего рифея [10, 11]. Образованная за счет терригенных пород кора выветривания характеризуются белоцветностью или пестроцветностью, кварц-каолинит-гидролюдистым составом, отсутствием вертикальной зональности, тесной связью своего состава с литологией материнских пород. Это так называемые беляки. Кора выветривания на железистых карбонатолитах (доломитолитах, анкеритолитах, сидеритолитах) катакской подсвиты авзянской свиты и туканской подсвиты зигазино-комаровской свиты достигла гораздо большей зрелости, представляя собой пластообразные тела плотных и рыхлых почти нацело оксигидроксидных руд железа (рис. 1).



**Рис. 1. Карьер на Тукаском железорудном месторождении (а) и типичный выход апокарбонатолитовых охристых руд и беляков (б)**

Исследования пигментных руд осуществлялись на материале эталонных лабораторно-технологических проб, отобранных в горных выработках на Тукаском, Комаровском, Западно-Майгашлинском месторождениях [7]. По технологическим показателям тонкодисперсные пигментные руды подразделяются на турьиты (карандашевые руды), коричневые охры и желтые охры. Помимо пигментных руд здесь также развиты каменистые (плотные) бурые железняки, не обладающие пигментными свойствами (табл. 1). По валовому химическому составу все эти образования между собой весьма близки (табл. 2), отвечая уровню богатых и весьма богатых пигментных руд. По своим литохимическим свойствам они отвечают супержелезистым эвгидролизатам. Из соответствующей диаграммы (рис. 2) следует, что, судя по сильной прямой корреляции между гидролизатным и железным модулями, все исследуемые пигментные руды, а также и беляки представляют собой гипергенные продукты. При расчете коэффициента упомянутой корреляции мы не использовали данные о составе двух образцов – турьита и желтой охры, точки которых на ГМ–ЖМ диаграмме (№ 1, 5) сильно отклонились от линии регрессии из-за аномально высокого значения железного модуля. Последнее, очевидно, обусловлено не генетическими причинами, а лишь большей железистостью исходных карбонатов, подвергшихся гидролитическому разложению в тех же гипергенных условиях.

По результатам технологических испытаний были отобраны представительные пробы для минералогических исследований, включавших рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Shimadzu XRD-6000), аналитическую СЭМ (микроскоп JSM-6400), атомно-силовую микроскопию (микроскоп ARIS 3500), ПЭМ (микроскоп Tesla BS-500), инфракрасную (ИнфраЛюм ФТ-2) и мессбауровскую (спектрометр MS-1104Em) спектроскопию. ЯГР-спектры от  $^{57}\text{Fe}$  в исследуемых пигментах были получены при комнатной температуре. Изомерный сдвиг определялся относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . При обработке спектров использовалась

процедура построения и анализа функций распределения сверхтонких параметров с использованием программного обеспечения Института геологии и геохимии УрО РАН.

Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что железистые фазы в охристых рудах в основном представлены рыхло агрегированными глобуловидными частицами микронного и мезонанометрового размера (рис. 3). Для некоторых из них выявляются отчетливые признаки огранения в результате преобразования сферической поверхности в комбинацию плоских площадок, стыкующихся с образованием ребер и соответствующих телесных углов. Обнаружено, что даже самые мелкие частицы, выявляемые в СЭМ, не являются фазово-гомогенными, подразделяясь на мезонанометровые преимущественно сферические фрагменты.

Таблица 1. Общая характеристика исследованных типов природных пигментных руд

Объекты исследований	Геологические свойства	Литологическая характеристика и особенности внутреннего строения
Турьиты (карандашевые руды)	Субогласные линзовидно-пластовые тела толщиной 0,3–4 м, залегающие в черных аргиллитах, алевролитах и сидеролитах. Переходы к боковым породам постепенные. По отношению к коричневым охрам являются близко одновременными, а по отношению к желтым охрам – более ранними	Пористые аргиллитоподобные тонко-микроросчатые образования черного, темно-серого и сиреневато-серого цвета. На некоторых участках приобретают рыхлый, землистый облик. По содержанию марганца подразделяются на группы немарганцовистых и марганцовистых (MnO соответственно 0,7–1,3 и 3,6–6,2 мас. %)
Коричневые охры	Пласто- и жилообразные тела в коре выветривания на железистых карбонатолитах	Аргиллитоподобные полосчатые образования, сложенные тонконкодисперсной массой шоколадно-коричневого или желтовато-коричневого цвета. Пигмент представлен глобулами оксигидроксидов железа размером 0,2–1,5 мкм, частично с признаками огранения, рыхло агрегированными в своеобразные звездчатые сростки размером до 40 мкм. Минеральные примеси: зерна кварца, пластинки и частицы иллита, шамозита, гиббсита, возможно, галлуазита размером 2–10 мкм. Плотность варьируется в пределах 0,9–1,2 кг/м <sup>3</sup>
Желтые охры	Пластообразные тела, прослойки и гнезда в турьитах и коричневых охрах	Аргиллитоподобные тонкодисперсные образования желтого, темно-желтого или коричневатого-желтого цвета с характерным зеленоватым оттенком. Сложены агрегированными глобулообразными частицами оксигидроксидов железа размером 0,1–1,5 мкм. Размер агрегатов достигает 10 мкм. Минеральные примеси: пластинки иллита размером от 1 до 10 мкм, плохо окристаллизованный каолинит, шамозит, гиббсит, возможно, галлуазит
Бурые железняки	Развиваются по турьитам и смешанным турьит-охристым рудам.	Массивные образования с кавернозными, брекчиевыми текстурами. Сложены агрегатом крупных кристаллов гидрогётита с образованием радиально-лучистой или мостовой структуры. Содержат примесь кварца и обломки беляков. Содержания Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и FeO варьируют в пределах соответственно 60–84 и 0,5–1,4 мас. %. Некоторые участки обогащены MnO до 6–12%. Помимо гидрогётита установлена примесь гидрогематита. Имеют пустоты, заполненные охристым материалом
Беляки желтые и малиновые	Наблюдаются в лежачих боках залежей охристых руд. Представляют собой выветрелые алумосиликатные породы с незначительным вторичным оксидным ожелезнением. Распределение вторичной окраски согласуется с первичной полосчатостью протолитов	Плотные тонко-полосчатые породы желтого и малинового цвета. Сложены агрегатом субизометричных, большей частью угловатых частиц размером 1–10 мкм. Встречаются пакеты пластинчато-таблитчатых форм размером соответственно до 3–4 и 0,5 мкм, обычно характерных для каолинита. Глобуловидные частицы окси-гидроксидов железа встречаются редко

Таблица 2. Химический состав (мас. %) и важнейшие литохимические модули природных пигментов

Компоненты	Турьиты		Охры коричневые		Охры желтые и желтовато-серые						Беляки	
	141001	P3/5	1/1	110103	P3/12	140407	101	140211	140211	110102	28/2	031902
SiO <sub>2</sub>	4.8	7.0	9.6	6.3	5.8	13.4	20.1	5.0	4.2	6.0	72.2	48.0
TiO <sub>2</sub>	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.5	2.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	2.9	5.0	3.3	0.8	4.7	7.0	1.9	1.9	3.0	12.6	32.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	93.3	83.9	85.1	84.2	93.2	79.9	70.2	92.7	93.7	85.0	10.9	16.2
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.04	Не обн.
MnO	0.9	5.2	0.4	6.0	0.2	0.9	0.5	0.3	0.2	6.0	Не обн.	«
NiO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0.02	«
ZnO	«	«	«	«	«	0.02	«	«	«	«	0.03	«
CaO	То же	0.8	«	0.1	«	0.1	«	«	«	«	То же	0.1
K <sub>2</sub> O	0.06	0.2	«	0.05	«	0.9	1.6	0.1	«	«	3.6	0.5
Rb <sub>2</sub> O	Не обн.	Не обн.	«	Не обн.	«	Не обн.	Не обн.	Не обн.	«	«	0.02	Не обн.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	«	«	«	«	«	«	0.6	«	«	«	Не обн.	«
Модули												
Гидролизатный (TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MnO)/SiO <sub>2</sub>	19.83	13.06	9.43	14.84	16.24	6.38	3.87	18.98	22.81	15.67	0.33	1.07
Алюминиевый Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.21	0.41	0.52	0.52	0.14	0.35	0.35	0.38	0.45	0.50	0.17	0.68
Железный (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MnO)/(TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	94.2	30.72	17.1	27.33	116.76	17.19	10.1	48.95	49.42	30.33	0.83	0.46
Марганцевый Mn/Fe	0.01	0.07	0.005	0.08	0.002	0.01	0.01	0.003	0.002	0.08	0	0

Примечание. Результаты рентгенофлуорисцентного анализа, приведенные к 100%.

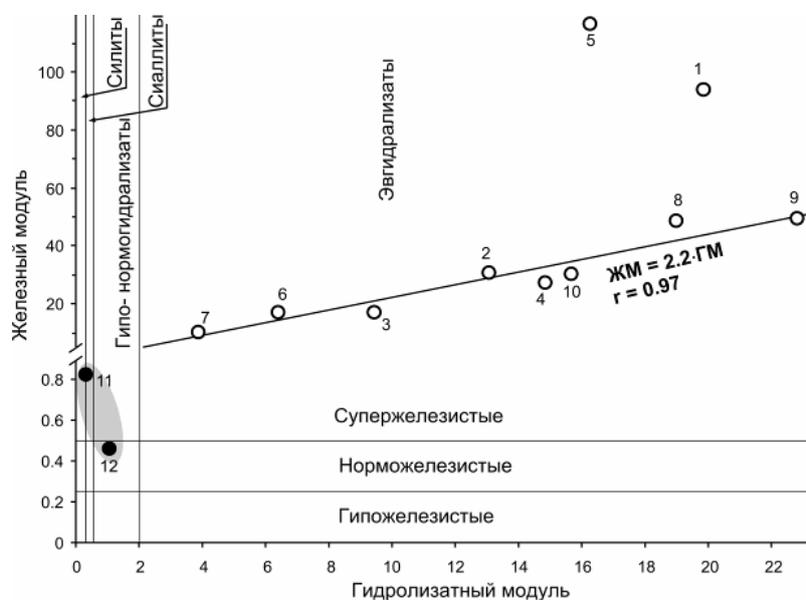
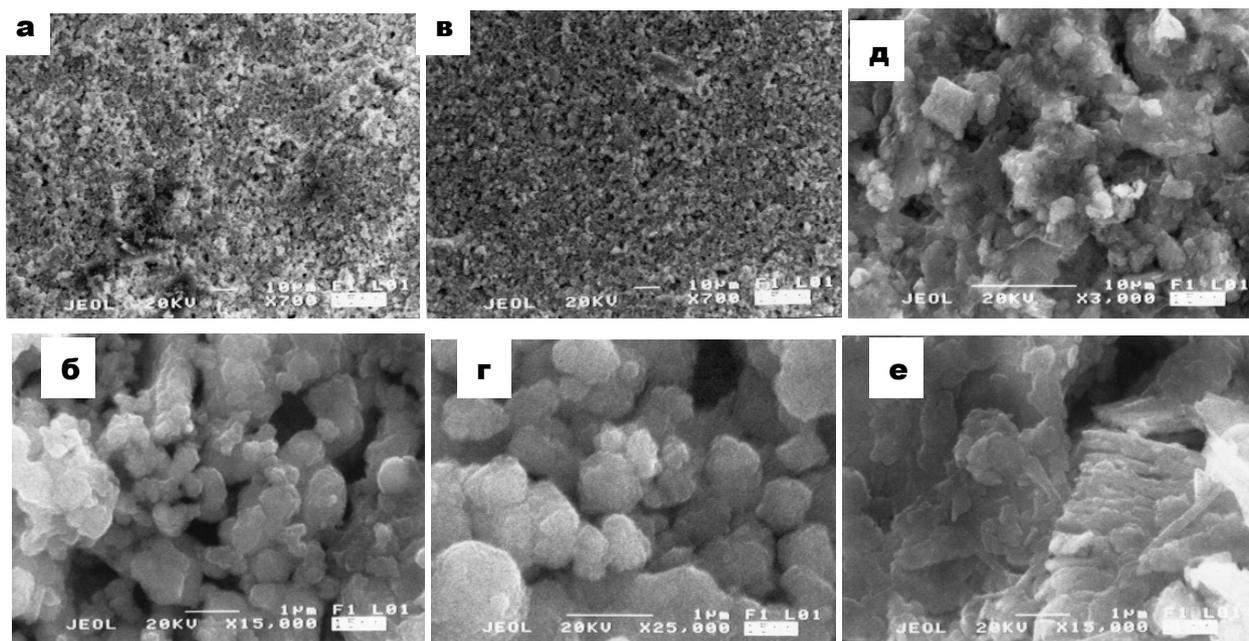


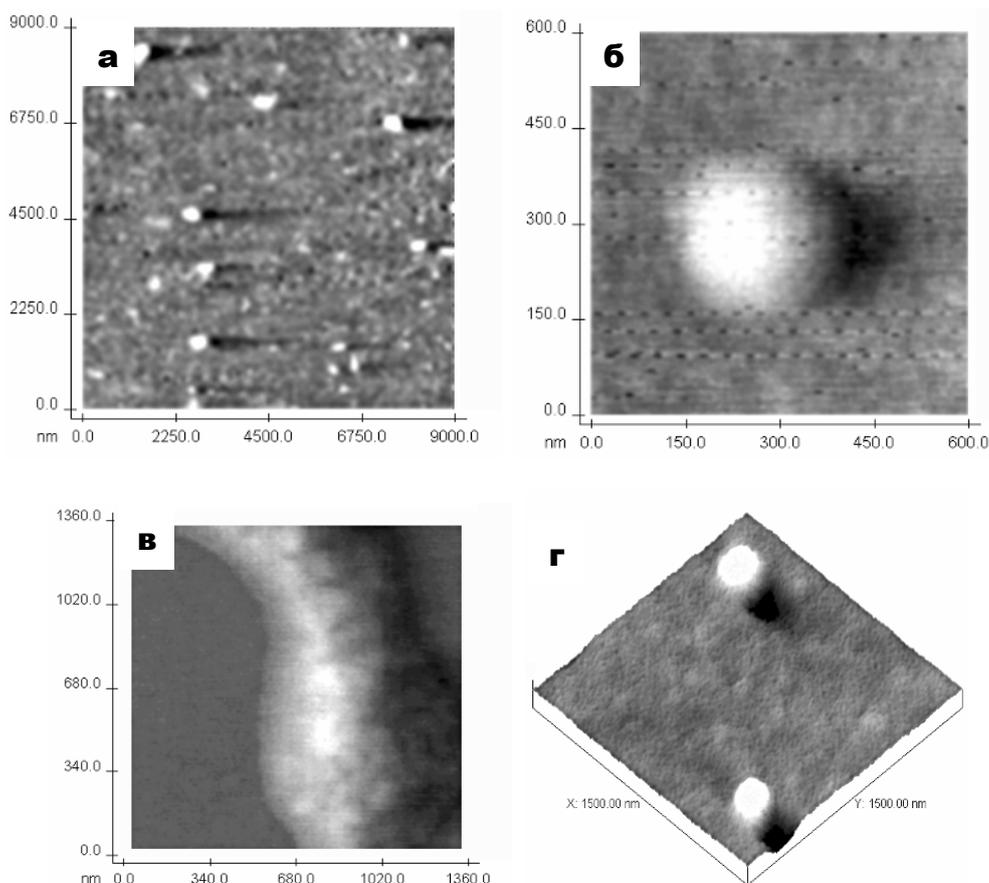
Рис. 2. Химизм исследованных природных пигментов в координатах значений гидролизатного и железного модулей. Использована литохимическая систематика по Я.Э. Юдовичу и М.П. Кетрис. 1, 2 – турьиты; 3, 4 – охры коричневые; 5–10 – охры желтые; 11, 12 – беляки

При больших разрешениях в атомно-силовом микроскопе обнаруживается (рис. 4), что в коричневых охрах преобладают округлые, иногда с признаками угловатости и приплюснуто-эллипсоидальные частицы оксигидроксидов железа размером 250–450 нм (мода при 300–350 нм). Прочность агрегации этих частиц относительно небольшая. Для желтых охр характерны более совершенные по форме глобулы размером 100–200

нм, но при этом изредка встречаются частицы менее 70 нм и достигающие 600 нм. Агрегация глобул в желтых охрах более прочная, форма агрегатов варьируется от комковатой до вытянутой сигаровидной.

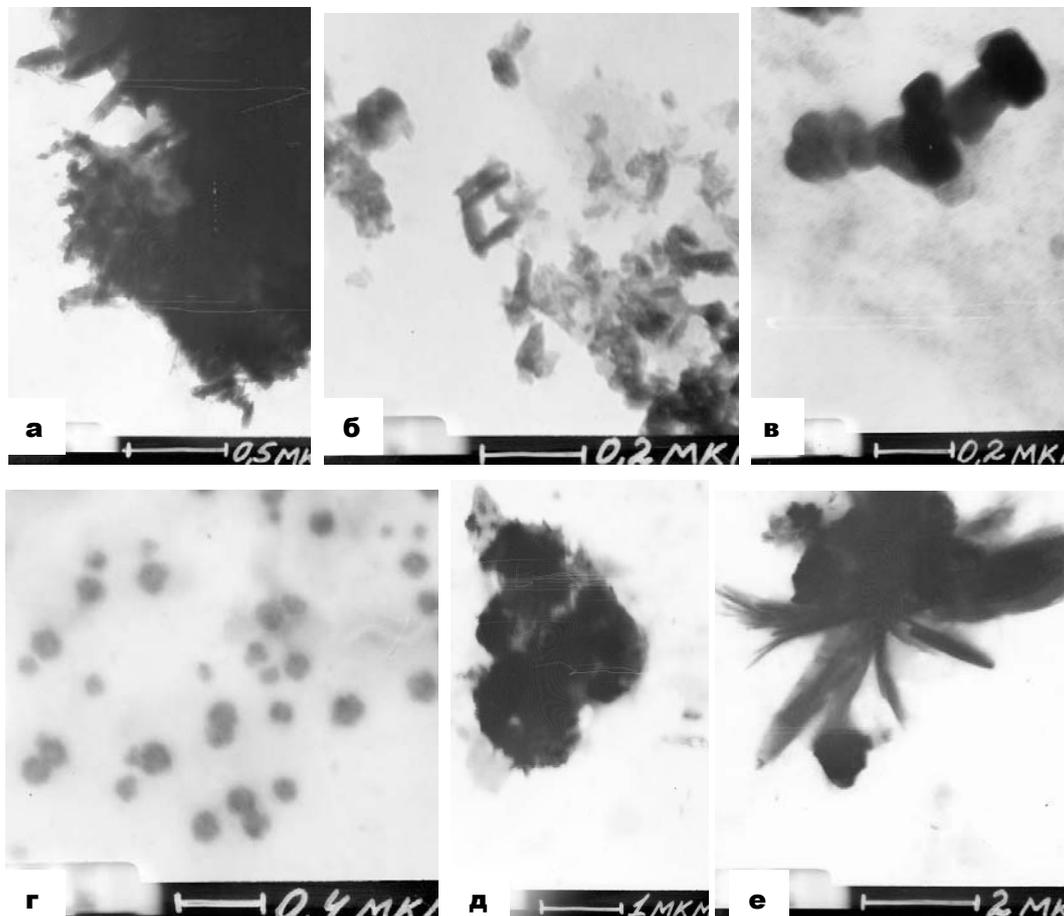


**Рис. 3. Микростроение охр коричневых (а, б), охр желтых (в, г) и беляков (д, е). СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов**



**Рис. 4. Размеры, форма и характер агрегации железо-оксидных глобул в коричневых (а, б) и желтых (в, г) охрах. АСМ-изображения, размеры показаны в нм**

Важная информация была получена с применением просвечивающей электронной микроскопии. Исследования показали, что в мезонанометровом диапазоне значительная часть частиц оксигидроксидов железа характеризуется вполне узнаваемыми кристаллографическими формами. Особенно часто такие индивиды наблюдаются в виде отростков от относительно крупных частиц неправильной или изометричной формы. По габитусу их можно подразделить на 1) призматические (рис. 5, а, б); 2) таблитчатые и чешуйчатые с преимущественным развитием пинакоидальных граней (рис. 5, в–д); 3) игольчатые, образованные гранями ромбических призм и дипирамиды (рис. 5, д, е).

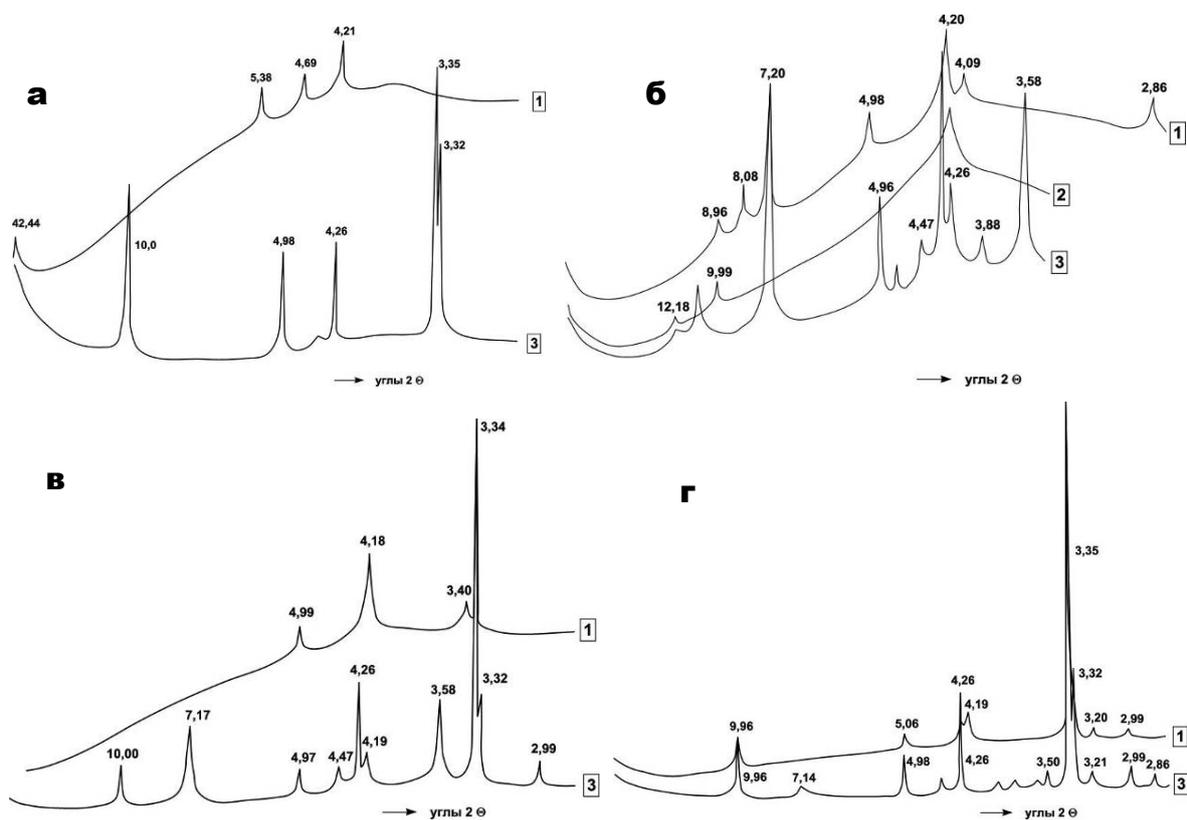


**Рис. 5.** ПЭМ-изображения ограненных мезонанометровых индивидов оксигидроксидов железа в природных пигментах – турьите (а), коричневых (б, в) и желтых (г–е) охрах

Фазовый состав железоксидных пигментов был исследован на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучения  $\text{CuK}\alpha$ , напряжение 30 kV, сила тока 20 mA) с использованием высушенных образцов в их исходном состоянии, а также после насыщения глицерином и обработки в однонормальной HCl на водяной бане. Полученные результаты показали, что обработка пигментов глицерином из-за высокого в них содержания оксигидроксидов железа не вызвала изменения дифракционной картины. Травление же в соляной кислоте привело к практически полному исчезновению оксигидроксидов, в нерастворимом остатке пигментов были обнаружены только кварц и слоистые алюмосиликаты.

Полученные от исходных образцов природных пигментов рентгеновские дифрактограммы характеризуются диффузностью и очень высоким фоном, что выражается горбообразной формой соответствующих графиков (рис. 6). Это свидетельствует о плохой окристаллизованности («полуаморфности») железистых оксигидроксидных фаз. Рефлексы минералов-примесей на таких дифрактограммах затушевываются и практически не видны. Лишь после обработки тех же образцов кислотой рефлексы от кварца и слоистых алюмосиликатов на дифрактограммах становятся очевидными.

Согласно данным СЭМ, ПЭМ и рентгеновской дифрактометрии, во всех исследованных нами образцах основной железосодержащей фазой являются гётит и гидрогётит. В некоторых случаях обнаруживается небольшая примесь структурно несовершенного гематита. Кроме этого, в пигментах надежно диагностированы кварц, диоктаэдрическая гидрослюда (иллит), шамозит, плохо окристаллизованный каолинит, иногда бертьерин, а также бёмит или гиббсит. Соотношение между гидрослюдой и каолинитом обратно пропорциональное. Следует подчеркнуть, что беляки по своему фазовому составу довольно близки к пигментным рудам, отличаясь от них только отсутствием бёмита и гораздо меньшим содержанием оксигидроксидов железа. Химический состав основных минералов исследуемых пигментов охарактеризован в табл. 3.



**Рис. 6.** Рентгеновские диффрактограммы турьитов (а), коричневых (б) и желтых (в) охр, беляков (г): 1 – исходные пробы, 2 – после насыщения глицерином, 3 – после травления в HCl.

Выявленные особенности минерального состава и природных пигментов хорошо подтверждаются данными ИК-спектроскопии. В полученных спектрах поглощения (рис. 7) собственно фазе гётита-гидрогётита отвечают интенсивные полосы валентных ( $3130\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных (дублет  $900$  и  $800\text{ см}^{-1}$ ) колебаний связей Fe–OH, а также слабые полосы в диапазоне  $670\text{--}410\text{ см}^{-1}$ , приписываемые деформационным и валентным колебаниям связей Fe–O–Fe. Положение и форма низкочастотных полос поглощения несколько отличаются от приводимых в литературе для гётита [12], что можно объяснить наложением на них полос поглощения от других минеральных фаз. К таковым, судя по ИК-спектрам, относится, прежде всего, кварц с всегда хорошо проявленной системой основных полос ИК-поглощения. Кроме того, вклад в полученные нами ИК-спектры вносят, вероятно, слоистые алюмосиликаты, присутствие которых в исследуемых образцах подтверждается слабой полосой при  $1030\text{ см}^{-1}$ , и оксиды марганца, представленные, возможно, гаусманнитом. Следует добавить, что в ИК-спектрах всех проанализированных проб зарегистрированы интенсивные полосы валентных и деформационных колебаний молекул воды при  $3430$  и  $1635\text{ см}^{-1}$ .

Судя по полученным спектрам, полосы ИК-поглощения гётита-гидрогётита в охрах заметно варьируются по степени уширения, что наиболее отчетливо прослеживается по дублету деформационных колебаний Fe–OH в области  $900\text{--}800\text{ см}^{-1}$ . Это, очевидно, обусловлено колебанием степени кристаллической упорядоченности соответствующего минерала, для количественной оценки которой нами по аналогии с методом И.И. Плюсниной [13] был вычислен индекс ИК-кристалличности гидрогётита по формуле  $K_{\text{ИК}} = 10 \cdot \frac{a}{b}$ , где  $a$  и  $b$  – интенсивности полос в дублете  $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$  (рис. 7) в пересчете на оптическую плотность образцов. При этом более высокие значения  $K_{\text{ИК}}$  соответствуют более высокой степени кристалличности оцениваемого минерала. Полученные данные (табл. 4) свидетельствуют о том, что оксигидроксиды железа в желтых охрах характеризуются несколько большей кристаллической упорядоченностью, чем коричневых охрах.

Результаты исследования распределения магнитных полей на ядрах железа мы представляем в форме соответствующих ЯГР-спектров и в виде гистограмм распределения магнитной сверхтонкой структуры ( $H_{\text{нГ}}$ ), полученных методом фиттинга экспериментальных спектров при условии постоянства изомерного сдвига и квадрупольного расщепления. Как известно, такой метод восстановления распределения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров достаточно хорошо отработан на полидисперсных аморфноподобных веществах, в том числе и на плохо окристаллизованных оксигидроксидах железа [14–16]. В совершенно аморфных веществах изменение параметров электрических и магнитных полей происходит непрерывно по атомной сетке, что приводит к непрерывному распределению мессбауэровских параметров в спектрах. В плохо окристаллизованных веществах, к которым относятся и исследуемые нами охры, эффективное распределение

параметров полей обусловлено как вариациями по атомной сетке, так и статистически усредненными скачкообразными изменениями в индивидах, различающихся составом, структурой и размером.

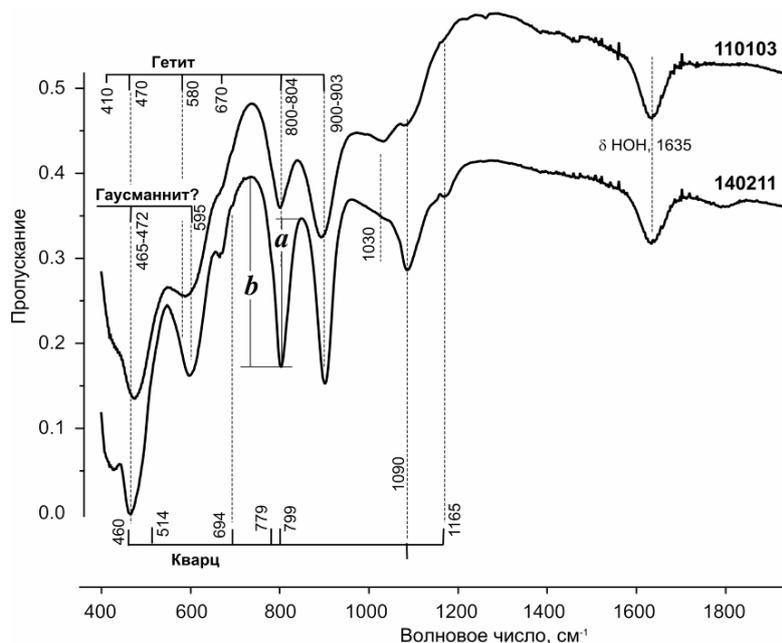


Рис. 7. Типичные спектры ИК-поглощения коричневой (обр. 110103) и желтой (обр. 140211) охр: а, б – интенсивности полос, использованные для определения индекса кристалличности гидрогётита

Таблица 3. Химический состав (мас. %) пигментообразующих минералов по данным рентгеноспектрального микронзондового анализа

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	Примечание	
Туррит	64.67	5.86	1.95	Не обн.	1.77	1.14	0.72	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Неправильная частица	
	62.02	5.63	4.21	«	3.38	Не обн.	0.77	«	0.3	«	«	«	«	
	71.27	3.57	0.78	«	Не обн.	«	0.51	«	Не обн.	«	«	«	«	
	66.87	7.28	0.5	«	«	«	0.87	«	«	«	«	«	«	
	62.3	5.26	4.61	«	3.24	0.94	0.95	«	0.5	«	«	«	«	
	64.2	0.88	1.14	«	0.84	Не обн.	0.31	«	Не обн.	«	«	«	«	По площади 0.5 мм <sup>2</sup>
	72.21	0.54	2.8	«	1.68	«	Не обн.	«	«	«	«	«	«	Неправильная частица
	71.02	0.65	1.26	«	Не обн.	«	«	«	«	«	«	«	«	«
	69.97	0.42	0.76	«	«	«	0.19	«	«	«	«	«	«	«
60.0	0.81	27.2	«	0.82	«	Не обн.	«	«	«	«	«	«	«	
Охра коричневая	61.26	0.39	7.6	«	4.37	«	Не обн.	«	0.51	«	0.58	1.74	Кристалломорфная частица	
	66.96	0.43	3.49	«	2.15	«	0.19	«	0.39	«	0.71	1.67	Неправильная частица	
	65.58	Не обн.	3.72	«	4.55	«	0.24	«	Не обн.	0.77	1.11	1.52	Агрегированные неправильные формы	
	63.25	0.46	4.67	«	6.18	2.73	0.49	«	0.19	0.7	1.98	2.27	«	
	56.23	4.38	2.74	«	1.67	Не обн.	Не обн.	«	«	Не обн.	Не обн.	Не обн.	«	По площади 0.5 мм <sup>2</sup>
	35.72	3.11	2.67	«	1.64	«	«	«	«	«	«	«	«	Пенообразный участок
	58.09	3.73	4.8	«	3.45	0.92	«	«	«	«	«	«	«	Глобуловидная частица
	59.04	5.11	5.26	«	3.63	Не обн.	«	«	«	«	«	«	«	«
10.01	0.53	37.29	«	29.25	5.45	0.7	0.43	2.85	«	«	«	«	Гидрослюда	

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	Примечание
	9.97	0.61	49.11	«	37.8	6.04	0.72	0.53	2.84	«	«	«	То же
Охра желтая	50.7	He обн.	1.24	«	0.69	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	«	«	«	Неправильные частицы
	56.72	0.44	1.57	1.03	He обн.	«	«	«	«	«	«	«	«
	50.97	0.41	10.04	He обн.	3.55	«	«	«	1.15	«	«	«	По площади 0.5 мм <sup>2</sup>
	33.73	0.29	22.77	«	9.04	1.56	«	«	3.28	«	«	«	Гидрослюда
	21.71	He обн.	37.91	«	19.7	2.87	«	«	5.6	«	«	«	«
	58.37	0.52	6.41	«	2.26	He обн.	«	«	1.12	«	«	«	Лимонит
	64.0	He обн.	2.22	«	0.64	«	«	«	0.17	«	«	«	По площади 0.5 мм <sup>2</sup>
	66.55	«	2.91	0.89	He обн.	«	«	«	He обн.	«	«	«	Глобуловидная частица
	19.89	«	77.04	He обн.	«	«	«	«	«	«	«	«	Кварц ожелезненный
	55.38	0.75	8.06	«	3.14	«	0.28	«	0.66	«	«	«	По площади 0.5 мм <sup>2</sup>
	61.17	0.78	13.83	«	4.55	0.91	He обн.	«	0.61	«	«	«	Глобуловидная частица
	65.2	0.65	6.94	«	3.53	He обн.	«	«	0.35	«	0.42	То же	«
	27.93	0.34	55.09	«	3.47	«	«	«	0.76	«	He обн.	«	Гидрослюда
	50.58	0.56	22.17	«	10.34	1.63	«	«	2.07	«	«	«	«
	69.8	0.44	4.7	«	2.26	He обн.	«	«	0.24	«	«	«	По площади 0.5 мм <sup>2</sup>
	72.1	0.81	5.03	«	4.87	«	«	«	0.2	«	«	«	Глобуловидная частица
	73.61	0.64	3.9	«	3.97	«	«	«	0.2	«	«	«	«
50.97	0.57	21.09	«	14.5	4.27	«	«	1.95	«	«	«	Гидрослюда	
10.65	He обн.	44.95	«	37.65	He обн.	«	«	0.5	«	«	«	Каолинит	
Беляк	5.51	He обн.	49.52	0.24	27.12	4.97	He обн.	«	He обн.	«	«	«	Гидрослюда
	8.08	«	43.59	He обн.	25.55	3.01	«	«	7.81	«	«	«	«
	14.51	«	41.13	«	23.26	3.33	«	«	5.91	«	«	«	«
	0.97	«	21.29	«	5.95	1.21	«	«	1.41	«	«	«	«
	0.33	«	18.7	10.55	He обн.	1.95	«	«	2.13	«	«	«	«
	10.11	He обн.	25.13	«	21.26	He обн.	He обн.	«	0.37	«	«	«	По площади 0.5 мм <sup>2</sup>
	3.62	«	48.71	0.24	41.27	«	«	«	He обн.	«	«	«	Каолинит
	36.38	1.62	23.12	1.92	22.99	«	«	«	«	0.46	«	«	«
37.36	He обн.	10.99	19.06	14.16	«	0.24	«	«	0.69	«	«	Смесь каолинита с оксидами железа	

Примечание. Дефицит суммы обусловлен присутствием воды, не определяемой рентгеноспектральным методом

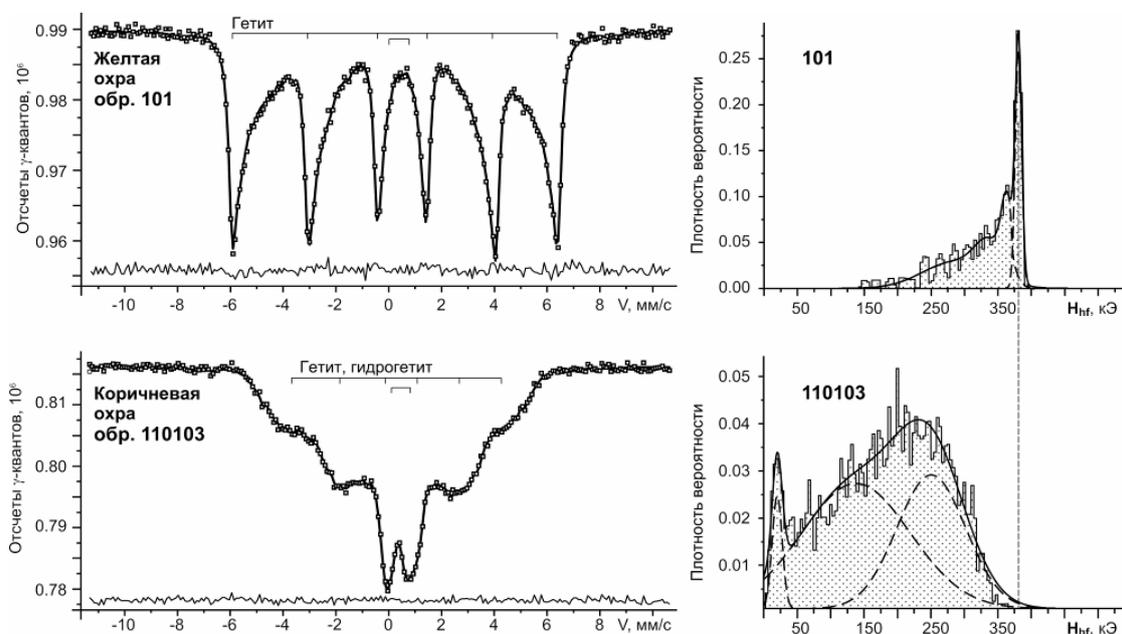
Таблица 4. Индексы кристалличности гетита в охрах по данным ИКС

Тип пигмента	Образец	K <sub>ИКС</sub>
Охры коричневые	110103	4.9
	1/1	6.4
	Среднее	5.7±1.0
Охры желтые	101	8.6
	140211	8.2
	140407	7.9
	p3/12	9.0
	Среднее	8.4±0.5

Мессбауэровские спектры *желтых охр* показывают отчетливую секстетную сверхтонкую структуру, обусловленную Зеемановским расщеплением энергетических уровней ядер железа внутренними магнитными полями (рис. 8). Параметры секстетов (табл. 5) соответствуют эффективному значению напряженности

магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$   $H_{\text{hf}} = 380$  кЭ для кристаллической магнитной фазы гётита (m). В полученных от желтых охр спектрах хорошо заметна асимметрия компонентов секстета с затянутыми к центру спектра хвостами, обусловленная наличием в охрах железооксидных частиц с пониженными значениями  $H_{\text{hf}}$ . На графике функции распределения магнитной сверхтонкой структуры главный узкий компонент занимает около трети общей площади, свидетельствуя в целом об относительно высокой степени окристаллизованности гётита (m). Асимметричный широкий компонент спектра отражает присутствие в желтых охрах примеси сильно диспергированного и полуморфного гидрогётита (m), для которого характерны пониженные и сильно варьирующие параметры  $H_{\text{hf}}$ . В целом, на долю гётита и гидрогётита в рассматриваемых пигментных рудах приходится около 96% железа. Кроме секстетных компонентов, в мёсбауэровских спектрах желтых охр выявляется малоинтенсивный дублет, который можно отнести к наноразмерным фазам гётита-гидрогётита(s), находящегося в суперпарамагнитном состоянии. Как известно, такое состояние реализуется при комнатной температуре только для частиц железистых гидроксидов размером не более 20 нм [16]. В нашем случае на долю таких минералов в желтых охрах приходится не более 4% валового железа.

Мёсбауэровские спектры *коричневых охр* в основном соответствуют плохо окристаллизованному мелко- и ультрадисперсному гётиту-гидрогётиту (рис. 8). Для этого минерала характерны широкое варьирование параметров ЯГР-спектров и пониженное значение  $H_{\text{hf}}$ , что обуславливается, как известно, либо присутствием изоморфных примесей в гётите, либо высокой степенью фазовой дисперсности. Для рассматриваемого случая более вероятно последнее. На соответствующем графике значений  $H_{\text{hf}}$  наблюдаются две широкие моды и узкий экстремум с максимумом при 20 кЭ. Этот график в отличие от такового для желтых охр не включает область, типичную для полнокристаллического гётита (m). Следовательно, железооксидная фаза в коричневых охрах может быть определена как ультрадисперсный вплоть до нанометрового диапазона размеров индивидов плохо окристаллизованный гётит или гидрогётит. На долю такого минерала здесь приходится около 95 % валового железа. Остальное находится в составе наноразмерной суперпарамагнитной фазы гётита-гидрогётита (табл. 5).



**Рис. 8. Мёсбауэровские спектры (слева) и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры –  $H_{\text{hf}}$  (справа), полученные от желтой и коричневой охр**

Таким образом, по данным мёсбауэровской спектроскопии желтые охры могут быть определены как пигменты с несколько менее дисперсной и более окристаллизованной фазой гётита-гидрогётита, чем коричневые охры.

*Турьиты* демонстрируют мёсбауэровские спектры, переходные между выше охарактеризованными спектрами. В рассматриваемом случае (рис. 9), степень уширения полос в секстете гораздо выше, чем в спектрах желтых охр, но существенно ниже, чем в спектрах коричневых охр. График функции восстановленного распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры асимметричен и не захватывает области полнокристаллического гётита с  $H_{\text{hf}}$  около 380 кЭ. Наиболее окристаллизованные крупные частички, присутствующие в турьитах, дают пониженное до 344 кЭ значение сверхтонких магнитных полей. Содержание таких частиц оценивается в 24 % (табл. 5). Остальной материал в этих пигментах, как и в коричневых охрах, представлен ультрадисперсным гётитом-гидрогётитом. Таким образом, по своим спектроскопическим свойствам, а, следовательно, по размеру индивидов и степени кристалличности оксидов железа турьиты являются промежуточными между коричневыми и желтыми охрами.

*Бурые железняки*, развивающиеся по турьитам и смешанным турьито-охристым рудам, характеризуются по сравнению с турьитами более низкой долей ультрадисперсного материала, приближаясь по

этому свойству к желтым охрам. Судя по ЯГР-спектрам (рис. 9), в бурых железняках имеются следы дисперсной фазы гематита с величиной  $H_{hf}$  более 500 кЭ, на которую приходится не более 4% общего содержания железа (табл. 5).

Таблица 5. Параметры мёссбауэровских спектров  $^{57}\text{Fe}$  в природных железоксидных пигментах

Образец	Фазы	IS, мм/с	QS, мм/с	$H_{ср}$ , кЭ	$\sigma$ , кЭ	Вклад, %
р3/5 Турьит	Гётит(m)	0.32	-0.27	344	52	24
	Гётит(m)	0.32	-0.27	280	93	40
	Гётит(m)	0.32	-0.27	164	160	30
	Гидрогётит(s)	0.34	0.56	-	-	6
110103 Охра коричневая	Гётит(m)	0.30	-0.25	250	100	36
	Гётит(m)	0.30	-0.25	140	160	54
	Гидрогётит(m)	0.30	-0.25	20	15	5
	Гидрогётит(s)	0.32	0.74	-	-	5
101 Охра желтая	Гётит(m)	0.31	-0.26	380	10	29
	Гидрогётит(m)	0.31	-0.26	340	80	67.5
	Гидрогётит(s)	0.40	0.71	-	-	3.5
140211 Охра желтая	Гётит(m)	0.33	-0.27	380	20	32
	Гётит(m)	0.31	-0.26	350	40	30
	Гётит(m)	0.31	-0.26	300	100	38
	Гидрогётит(s)	0.4	0.7	-	-	<3
42 Бурый железняк	Гётит(m)	0.32	-0.27	330	42	20
	Гётит(m)	0.32	-0.27	290	70	32
	Гётит(m)	0.32	-0.27	200	130	45
	Гидрогётит(s)	0.34	0.56	-	-	3
32 Бурый железняк	Гематит (m)	0.32	-0.21	500	35	4
	Гётит (m)	0.32	-0.27	360	30	22
	Гётит (m)	0.32	-0.27	320	66	34
	Гётит (m)	0.32	-0.27	230	50	34
	Гидрогётит(s)	0.34	0.56	-	-	6
031902 Беляк	Гематит (m)	0.32	-0.21	496	12	40
	Гидрогётит(s)	0.30	0.72	-	-	16
	Слюды?	0.30	0.47	-	-	44

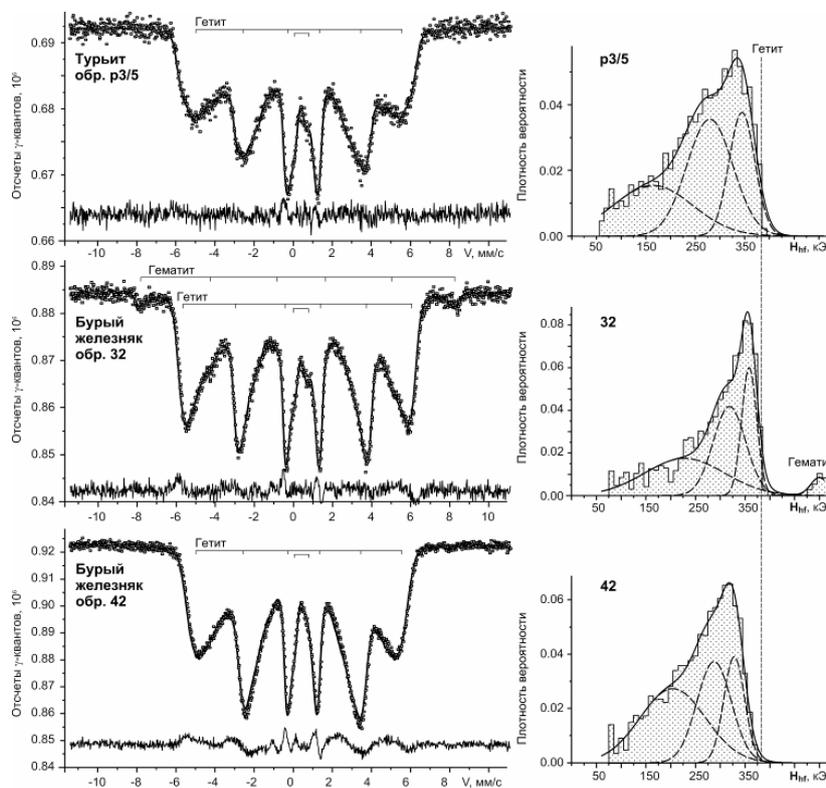
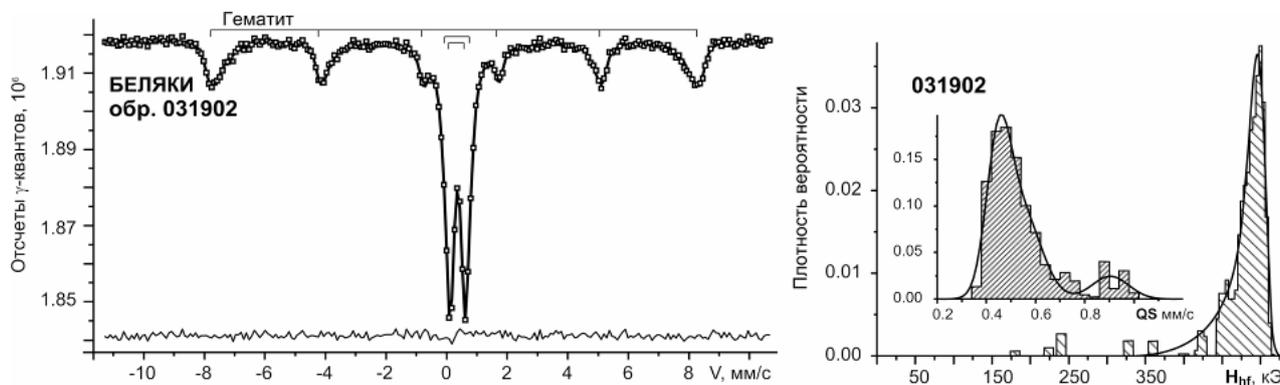


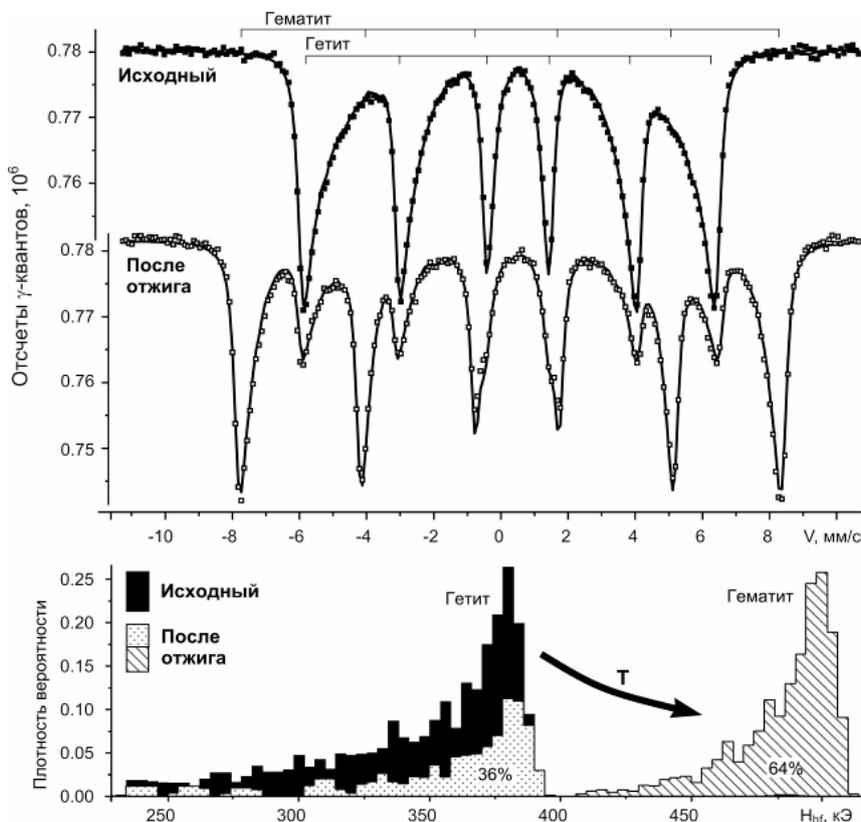
Рис. 9. Мёссбауэровские спектры (слева) и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры секстетов (справа), полученные от турьитов и бурых железняков

Отличительной особенностью мессбауэровских спектров, полученных от *беляков* (рис. 10), является сочетание интенсивного дублета с секстетной структурой от ионов железа в гематите. В нашем случае компоненты секстета несколько уширены вследствие отклонения параметра  $H_{hf}$  от значения, соответствующего полнокристаллической фазе гематита ( $H_{hf} = 518$  кЭ, [16]). В целом на такой гематит в изученных нами беляках приходится около 40% железа. В составе дублета можно видеть, по крайней мере, два компонента. Первый из них, относительно малоинтенсивный, имеет параметры, аналогичные параметрам дублетов в выше рассмотренных ЯГР-спектрах. Очевидно, что этот компонент и в беляках обусловлен ультрадисперсной суперпарамагнитной фазой гётита-гидрогётита (s). Вторым, более интенсивным компонентом дублета, для которого характерно значительно меньшее квадрупольное расщепление QS, отвечает ионам железа в слоистых минералах. Доля такого железа в исследованных образцах беляков достигала 50%.



**Рис. 10.** Мёсбауэровский спектр (слева) и восстановленные распределения параметра магнитной сверхтонкой структуры –  $H_{hf}$  для секстетов (справа левее) и квадрупольного расщепления для дублетов – QS (справа правее) для беляков

Влияние обжига пигментных руд на их мёсбауэровские спектры было исследовано нами на примере желтых охр (рис. 11). Согласно полученным данным, в процессе нагревания происходит трансформация гётита и гидрогётита в гематит, степень завершенности которой, вероятно, прямо зависит от времени термического воздействия. В нашем случае при термическом модифицировании желтых охр в гематит перешло около 64% железа и пропорция между гематитовой и гётитовой фазам составила примерно 1.6.



**Рис. 11.** Влияние обжига на мёсбауэровский спектр желтой охры

**Заключение.** Результаты комплексных минералогических исследований свидетельствуют о том, что природные железооксидные пигменты в Зигазино-Комаровском рудном районе на Южном Урале представляют собой закономерно-последовательную серию продуктов гидролитического разложения карбонатно-железистых протолитов. Судя по фазовому составу и физико-химическим свойствам оксигидроксидов железа, образование упомянутых руд происходило в последовательности: коричневые охры → турьиты → желтые охры → бурые железняки. Беляки являются побочным продуктом, образованным в коре выветривания за счет относительно маложелезистых карц-алюмосиликатных пород.

Важнейшие особенности пигментных руд обусловлены мезонанометровой дисперсностью, преимущественно глобулярной морфологией индивидов и низкой степенью кристалличности слагающих их железистых оксигидроксидных фаз. Можно с уверенностью предполагать, что увеличение размеров индивидов и степени кристаллического совершенства упомянутых фаз ведет к массовому преобразованию сферических форм полуморфных оксигидроксидов в кристаллы FeOОН. Это приводит сначала к некоторому улучшению основных пигментных свойств (кроющей способности, интенсивности окрашивания), а в дальнейшем по мере кристаллического усовершенствования, укрупнения и агрегации индивидов гётита оборачивается превращением ценного пигментного сырья в рядовые бурожелезняковые руды.

Исходя из полученных данных, мы приходим к выводу, что качество природного пигментного сырья и получаемых из него ЛКМ зависят от следующих факторов:

1. Дисперсности индивидов оксигидроксидных фаз. В идеальном пигменте большинство индивидов должно находиться в диапазоне 100–200 нм, предел – 600 нм. При увеличении размера большинства индивидов до 1 мкм и более наступает резкое ухудшение качества пигментов.

2. Степени ограничения частиц – у более качественных пигментов резко преобладает глобулярная морфология железооксидных индивидов.

3. Степени кристалличности оксигидроксидов железа, с увеличением которой качество пигментов быстро падает.

4. Степени магнитного упорядочения красящего железооксидного вещества, обратно коррелирующей с качеством пигментного сырья.

Авторы выражают свою глубокую благодарность Е.А. Голубеву, М.В. Горбунову, М.Ф. Самолюковой, Ю.С. Симаковой и В.Н. Филиппову за сотрудничество и помощь в исследованиях.

*Работа поддержана интеграционным проектом 09-И-45-3002 программ научных исследований УрО РАН и грантом президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-7198.2010.5.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арютина В.В., Егорова Н.Г., Беляев Е.В. Перспективы освоения и расширения МСБ природных пигментов ЮФО // Разведка и охрана недр. 2009. № 8. С. 17–22.
2. Силаев В.И., Зарипова Л.Д., Назарова Г.С. Закономерности ожелезнения продуктов зрелого гипергенеза по данным мёссбауэровской спектроскопии // Геология европейского севера России. Сб. 4. Сыктывкар, 1999. С. 88–101.
3. Mørup S., Ostenfeld C.W. On the Use of Mössbauer Spectroscopy for Characterisation of Iron Oxides and Oxyhydroxides in Soils // Hyperfine Interactions. 2002. V. 136. P. 125–131.
4. Супермагнитные нанокластеры g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в силикатных матрицах / Максимов Ю.В., Суздальев И.П., Икорский В.Н. и др. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 4. С. 430–433.
5. Berry F.J., Helgason Ö. Mössbauer spectroscopic properties of tin-doped iron oxides // Hyperfine Interactions. 2000. V. 126. P. 269–275.
6. Николаев В.И., Русаков В.С. Мессбауэровские исследования ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 224с.
7. Грановская Н.В., Кочергин А.В., Шефер В.А. Новые минеральные пигменты // Лакокрасочные материалы. 1997. № 7–8. С. 24–26.
8. Грановская Н.В., Кочергин А.В., Шефер В.А. Природные пигменты для объемного окрашивания // Строительные материалы. 1998. № 6. С. 29–30.
9. Кочергин А.В., Грановская Н. В., Шефер В.А., Чернов А.Л. Природные пигменты и наполнители Башкортостана – состояние МСБ и перспективы освоения // Отечественная геология. 2000. № 3. С. 3–7.
10. Кочергин А.В. К проблеме генезиса плотных и дисперсных оксигидроксидных руд железа Зигазино-Комаровского рудного поля // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Труды Научных чтений памяти П. Н. Чирвинского. Вып. 11. Пермь: Изд-во Пермского ун-та, 2008. С. 230–237.
11. Кочергин А.В. Взаимоотношения и последовательность образования железооксидных пигментных руд ЗКРП // Руды и металлы. 2008. № 6. С. 55–61.
12. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М. Изд-во МГУ, 1976. 175 с.
13. Плюснина И.И. Модификационные превращения и кристалличность кварца и халцедона // ДАН СССР. 1978. Т. 240. № 4.
14. Alberto H.V. et al. Analysis of Mossbauer spectra of silicate glasses using a two-dimensional Gaussian distribution of hyperfine parameters // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 194. P. 48–57.

15. *Grave E. D. et al.* An  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer Effect Study of Poorly Crystalline  $\square\text{-FeOOH}$  // *Phys. Chem. Minerals.* 1986. V. 13. P. 61–67.

16. *Murad E.* Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // *Hyperfine Interactions.* 1998. V. 117. P. 39–70.

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ЖЕЛЕЗИСТО-МАРГАНЦЕВЫХ ОХР СРЕДНЕГО ТИМАНА

*Лебедев В.А.<sup>1</sup>, Яшинкина А.А.<sup>2</sup>, Землянский В.Н.<sup>2</sup>, Довжикова Е.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ООО «Геолог-1», Ухта

<sup>2</sup> Ухтинский государственный технический университет, Ухта; zav\_migg@ugtu.net

Первые сведения о возможных промышленных кондициях марганцевых руд с обоснованием теории гипергенного накопления марганца в латеритных разрезах на разведываемых месторождениях Ворыквинской группы связано с массовыми поисками, оценкой и разведкой на Среднем Тимане бокситов девонской латеритной формации с разнообразным комплексом лабораторно-аналитических работ.

В геоморфологическом плане она приурочена к заболоченной, слабо наклоненной к северо-востоку закарстованной равнине с абсолютными отметками 273-320 м, примыкающей по тектоническому уступу к крупному на Тимане выступу фундамента – Четласскому Камню с абсолютными отметками для Тиманского Кряжа 456-471 м [1].

В геологическом строении района участвуют породы средне-рифейского комплекса, образования девонской формации коры выветривания и палеозойские терригенные, вулканогенно-осадочные и карбонатные отложения платформенного чехла, а на площади работ - предположительно и палеоген-неогеновые отложения, повсеместно перекрытые четвертичными осадками. Рифейские и палеозойские толщи пронизаны разновозрастными основными - ультраосновными магматическими образованиями и сопутствующими щелочными метасоматитами (рис. 1).

Рифейский комплекс пород представлен на площади работ метаморфизованными отложениями двух контрастных в литологическом отношении серий: среднерифейской четласской и верхнерифейской быстринской. Они включают:

- - кварциты и кварцито-песчаники четласской серии ( $R_2ct$ );
- - глинистые и карбонатно-глинистые породы ворыквинской свиты ( $R_3vr$ );
- - карбонатные и глинисто-карбонатные породы ворыквинской и павьюгской свит ( $R_3vr-pv$ );
- - филлитовидные, прослоями углистые, слабо известковистые сланцы паунской свиты ( $R_3pn$ ).

По условиям формирования и локализации переотложенные марганцесные разности относятся к инфильтрационно-карстовым и характеризуются неоднократной мобилизацией и переотложением гидроксидов марганца, железа.

Породы быстринской серии представлены кристаллическими мраморизованными доломитами, нередко полосчатыми, за счет неравномерной примеси глинистых минералов. Гематит встречается также в виде хорошо ограненных кристаллов размером до 0,8 мм, непрозрачной или полупрозрачной красновато-вишневой окраски, лимонитизированной примеси. Наблюдаются скелетные формы кристаллов гематита в доломите (рис. 2).

Измененный, обохренный доломит имеет коричневый цвет в проходящем свете, кавернозную текстуру, с отдельными обособлениями, сложенными минералами марганца размером до нескольких мм (рис. 3).

Отдельное обособление представлено крупнокристаллическим чистым кальцитом, светло-зеленым пластинчатым или радиально-лучистым хлоритом с низкими аномально-синеватыми цветами интерференции. Охристые глины сложены мелкими (менее 0,1 мм) неправильно округлыми обособлениями непрозрачных минералов марганца, сцементированных чешуйчатым агрегатом глинистых минералов, бурых в проходящем свете (рис. 4).

Оксиды и гидроксиды железа представлены минеральными формами, среди которых резко преобладают лимонит, гетит и гематит, как наиболее устойчивые в продуктах коры выветривания. Они образуются на ранних (окислительных) стадиях выветривания и благодаря своим сильным хромоформным свойствам быстро окрашивают выветривающиеся породы в характерные буро-ржавые, красные, вишневые тона. В окислительной обстановке, в зависимости от влажности и температуры среды, гидроксиды железа способны переходить из более водонасыщенного состояния (гидрогетит, лимонит) в свободные устойчивые окислы (гематит), которые часто накапливаются в верхних зонах коры выветривания. Такие сильно железистые панцири (кирасы) с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 58-65% достигают значительной мощности (3,5-5,0 м) и бронируют профили выветривания от последующей эрозии в современных тропиках. Кирасированные разрезы (42-63% валового железа) локально сохраняются и на Среднем Тимане при рядовых содержаниях железа в бокситах от 18-20 до 32-35% и средних по подсчетным блокам глиноземных руд на месторождениях Ворыквинской группы на уровне 26-28%. Помимо сплошной объемной окраски выветрелых пород, минералы железа дают собственные скопления и выделения разной формы, размеров и строения: от полных псевдоморфоз по