

УДК 549.731.1 : 553.31 : 550.835.6 (477.5)

Пономаренко О.М., Іваницький В.П., Каталенець А.І., Польшин Е.В.

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНЕТИТУ ГУЛЯЙПІЛЬСЬКОГО Й КОРСАКСЬКОГО РОДОВИЩ ЗАЛІЗИСТИХ КВАРЦИТІВ ЗА ДАНИМИ МЕССБАУЕРІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Методом мессбауерівської спектроскопії на ядрах ^{57}Fe досліджений розподіл заліза по структурних позиціях магнетиту Гуляйпільського й Корсакського родовищ залізистих кварцитів. Виходячи з результатів аналізу параметрів спектрів і хімічного складу зразків, вказано на причини відхилення співвідношень площ тетраедричної і октаедричної компонент спектрів магнетиту (S_A/S_B) від значень, властивих для його стехіометричних різновидів. Серед причин – окиснення октаедричних іонів Fe^{2+} (більш властиве для гуляйпільського магнетиту) та ізоморфні заміщення $\text{Fe} \rightarrow \text{Mn}$ (метал) у тетраедричній підрешітці структури магнетиту (більше проявлене в корсакському магнетиті).

Вступ. Залізисті кварцити широко розвинуті на території Українського щита (УЩ). Актуальність вивчення залізистих кварцитів обумовлена їх особливим положенням у геологічній історії Землі і зростаючим значенням як промислових руд. Гуляйпільське родовище залізистих кварцитів розташоване в Оріхово-Павлоградському геологічному районі УЩ. В будові родовища беруть участь докембрійські породи, перекриті утвореннями кори вивітрювання різних часових періодів. Абсолютний вік плагіогранітів, які підстеляють докембрійські породи, 2800 млн. років [7]. Породи гуляйпільської світи мають вік від 1720 млн. до 2000-2100 млн. років. Магнетит Гуляйпільського родовища широко розвинутий в середній і верхній підсвітах, в незначній кількості присутній у нижній і є практично єдиним промисловим мінералом родовища [7].

Підсвіти відрізняються розподілом головних породоутворювальних мінералів. Магнетит зустрічається у вигляді порфіробластів, поодиноких кристалів різного розміру й ступеню ідіоморфізму, а також різних за гранулометричними й морфологічними показниками агрегатів. Виділяють чотири генерації магнетиту з кристалами розміром від 2 мм до пелітоморфних утворень [5]. Кристали магнетиту різних генерацій відрізняються за ступенем ідіоморфізму, утворенням гломеробластових структур і складно побудованих агрегатів, мікротвердістю і парагенетичними асоціаціями, характер прояву яких пов'язаний з різними періодами формування родовища. Взаємовідносини магнетиту всіх чотирьох генерацій зі співіснуючими мінералами значною мірою визначаються нерівномірністю прояву метаморфізму й лужного метасоматозу. Наявність реліктових мінералів (андалузит, кіаніт, силіманіт) дозволяє допустити, що Р-Т-умови метаморфізму відповідали трійній точці утво-

рення мінералів, тобто $T=490-540^{\circ}\text{C}$, $P=3,7-4,3$ кбар [3, 4]. Метасоматичні процеси відбувались за відносно низьких значень цих показників: $T=100-300^{\circ}\text{C}$, $P\leq 1$ кбар. У відповідності з наведеними в роботі [5] даними хімічних і спектральних аналізів мономінеральних фракцій магнетиту різних генерацій, вміст заліза в його складі досягає 71 мас.%. Недостатня чистота фракцій обумовлена домішками переподрібнених частинок кварцу й силікатів. Домішки дво- і тривалентного заліза силікатів обумовлюють понижені значення коефіцієнту окиснення магнетиту $\text{Fe}_2\text{O}_3/(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$, зазвичай, нижчі від 0,69. Для порфіробластів магнетиту характерний підвищений вміст TiO_2 (до 1,74%). Серед мікродомішок найбільш значимі Co, Ni, Cr, V, Mn, що не властиво для гломеробластових і агрегатних форм магнетиту.

Параметер решітки магнетиту ($a_0=0,8390$ нм) є дещо вищим від стандартного значення, що пов'язане з його окисненням і утворенням твердих розчинів магнетит-магхеміт. Це є характерним і для аналогічних різновидів магнетиту із залізистих кварцитів Приазов'я, для яких, за даними термомагнітних аналізів, значення точки Кюрі змінюються від 585 до 595°C при зміні a_0 в межах $0,8397-0,8398$ нм. Генезис Корсакського родовища (Приазовський район), як і Гуляйпільського та інших пов'язаний з тривалою історією розвитку УЩ. Внаслідок цього їх гірські породи несуть наслідки багаторазового прояву метаморфізму.

Розробка та впровадження прогресивних технологій для збагачення залізних руд, які забезпечують найбільш повне використання мінеральної сировини, зменшення шкідливого впливу відходів її переробки на довкілля, потребують всебічного вивчення мінеральних складових руд із залученням новітніх наукових засобів.

Зразки, методи та мета дослідження. Вивчались ретельно очищені мономінеральні фракції магнетиту Гуляйпільського (10 зразків) і Корсакського (6 зразків) родовищ залізистих кварцитів. Результати хімічних аналізів матеріалу мономінеральних фракцій наведені в табл. 1. Зразки 1-5 магнетиту Гуляйпільського родовища належать до верхньої частини залізородної свити; зразки 6-8 – до середньої; 9, 10 – до нижньої. Зразки магнетиту 11, 12 і 16 представляють верхню частину залізородної свити Корсакського родовища; 13-15 – нижню її частину. Дані табл. 1 показують збагаченість магнетиту Гуляйпільського родовища кремнієм і калієм, що може бути пов'язане з їх більш проявленою парагенетичною асоціацією з силікатами. Магнетит Корсакського родовища в порівнянні з магнетитом Гуляйпільського родовища збагачений Al, Ti, Ca, Mg, S та втратами при прожарюванні. Ймовірно, це пов'язане з ізоморфними заміщеннями в структурі магнетиту, утворенням сульфідів та збагаченням алюмосилікатів гідроксильною складовою при їх метасоматичних перетвореннях.

В якості методу вивчення магнетитів нами була використана мессбауерівська (ядерна гама-резонансна) спектроскопія на ядрах ^{57}Fe . Метод дозволяє дослідити кристалохімічні особливості стану катіонів

заліза в структурі магнетиту (валентність, координацію, розподіл по нееквівалентних позиціях, внутрішні магнітні поля на їх ядрах), а також стехіометричність його складу.

Мета роботи – використання спектроскопічних характеристик магнетиту для оцінки умов мінералоутворення та ефективності його використання в якості металургійної сировини.

Експериментальні результати та їх обговорення. Мессбауерівські спектри (МС) були отримані за допомогою спектрометру електродинамічного типу з постійним прискоренням та використанням джерела ^{57}Co в матриці Сг. Обробка спектрів виконувалась за програмою Univem 2, що реалізує метод найменших квадратів. Використовувалась схема обробки спектрів, у якій інтенсивності ліній 1-6, 2-5 і 3-4 попарно, а напівширини всіх ліній в кожному із секстетів прирівнювались. МС досліджених зразків представлені двома не повністю розділеними секстетами магнітного розщеплення. МС чотирьох із вивчених зразків, які є типовими для досліджених проб магнетиту і дещо відрізняються за співвідношенням площ виділених компонент, показані на рис. 1, а параметри всіх спектрів наведені в табл. 2.

На основі співставлення параметрів секстетів з літературними даними [8], секстет із більшим значенням $H_{\text{вн}}$ пов'язаний з резонансним внеском іонів Fe^{3+} у тетраедричних (А) позиціях структури магнетиту, а з меншим $H_{\text{вн}}$ – з сумарним внеском іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} в октаедричних (В) позиціях. Нероздільність внесків Fe^{3+} і Fe^{2+} в октаедричній підрешітці пояснюється електронним обміном між ними за схемою Вервея [14]. Значимо, при допущенні рівності ймовірностей резонансного поглинання різновалентних іонів заліза в нееквівалентних положеннях структури існує можливість співставлення значень площ складових секстетів сумарних МС з концентраціями іонів заліза, відповідальних за їх прояв. Існують відомості як про рівність імовірності ефектів резонансного поглинання для різновалентних катіонів заліза в обох структурних позиціях магнетиту [15], так і про деяку різницю в них – $f'(B)/f'(A) \sim 0,94(2)$ [13]. Виходячи зі структурних даних про кількісне співвідношення позицій А і В у елементарній комірці магнетиту (8:16), відношення площ ліній серій А і В (S_A/S_B) для магнетиту стехіометричного складу дорівнює 0,5.

Відхилення співвідношень S_A/S_B від цього значення може бути пов'язано з: 1) вказаною різницею ймовірності ефектів резонансного поглинання; 2) з окисненням Fe^{2+} у структурі магнетиту; 3) утворенням твердих розчинів магнетит-магхеміт; 4) проявом ізоморфних заміщень у структурі; 5) наявністю неідентифікованих домішкових фаз з параметрами, близькими до секстетів А і В.

Таблиця 1.

Результати хімічного аналізу матеріалу мономінеральних фракцій магнетиту Гуляйпільського й Корсакського родовищ

№№ проб	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	SO ₃ аб.	SO ₃ сульф.	S пір.	в.п.п.	Загалом
1	4,60	0,50	62,75	30,74	0,020	0,05	0,26	0,42	0,18	0,05	<0,01	0,490	0,077	0,160	0,40	99,62
2	6,70	0,54	61,66	29,76	0,024	0,07	0,32	0,12	0,23	0,13	0,05	0,050			0,70	100,13
3	2,05	0,40	64,86	31,70	0,012	0,03	0,14	<0,10	0,08	0,13	<0,01	0,046			0,17	99,46
4	4,90	0,45	64,40	29,20	0,016	0,03	0,12	<0,10	0,14	0,13	<0,01	0,235			0,20	99,88
5	2,90	0,30	65,61	30,83	0,042	0,06	0,14	<0,10	0,11	0,14	<0,01	0,050			0,15	100,33
6	7,35	0,45	61,86	29,00	0,010	0,02	0,26	0,24	0,14	0,12	<0,01	0,085			0,50	99,84
7	2,55	0,43	64,57	32,30	0,040	0,03	0,10	<0,10	0,08	0,14	<0,01	0,058			0,12	100,30
8	9,10	0,77	55,43	31,10	0,030	0,048	1,02	1,30	0,43	0,15	<0,01	0,918	0,255	0,262	0,80	100,40
9	2,45	0,30	67,57	29,17	0,024	0,05	0,12	<0,10	0,09	0,16	<0,01	0,050			0,35	100,27
10	2,20	0,40	62,00	34,00	0,016	0,05	0,12	<0,10	0,09	0,14	<0,01	3,100	0,054	1,170	1,47	100,41
11	2,55	0,79	62,57	32,50	0,020	0,05	0,32	0,40	0,08	0,17	<0,01	0,367			0,85	100,50
12	1,35	1,05	65,40	30,75	0,032	0,03	0,14	0,17	0,07	0,14	<0,01	0,170			0,75	99,92
13	0,65	0,77	64,20	32,70	0,020	0,04	0,12	0,26	0,08	0,15	<0,01	2,214	0,054		0,86	99,83
14	1,20	0,82	65,40	31,20	0,056	0,04	0,14	0,10	0,08	0,14	<0,01	0,511	0,070	0,176	0,92	100,12
15	2,50	1,10	61,30	33,00	0,080	0,04	0,90	0,30	0,08	0,15	<0,01	1,930	0,058	3,450	1,35	100,07
16	2,10	0,97	65,38	30,00	0,052	0,02	0,32	0,34	0,15	0,19	<0,01	0,182			0,37	99,55

Свердловини й глибини відбору проб: проба 1 – свердловина (св.) 644, гл. 130,2 м; проба 2 – св. 657, гл. 195,9 м; проба 3 – св. 664, гл. 224,5 м; проба 4 – св. 649, гл. 241,2-272,4 м; проба 5 – св. 657, гл. 292,8 м; проба 6 – св. 649, гл. 303,2-304,5 м; проба 7 – св. 657, гл. 325,6 м; проба 8 – св. 656, гл. 386,8 м; проба 9 – св. 656, гл. 511,0 м; проба 10 – св. 653, гл. 540,5-546,5 м; проба 11 – св. 11Ж-19-66, гл. 94,0 м; проба 12 – св. Ж-8-66; гл. 100,0 м; проба 13 – св. Ж-23-67, гл. 223,8 м; проба 14 – св. Ж-30-67, гл. 234,8 м; проба 15 – св. Ж-32-67, гл. 237,6 м; проба 16 – св. 16Ж-4-66, гл. 89,5 м.

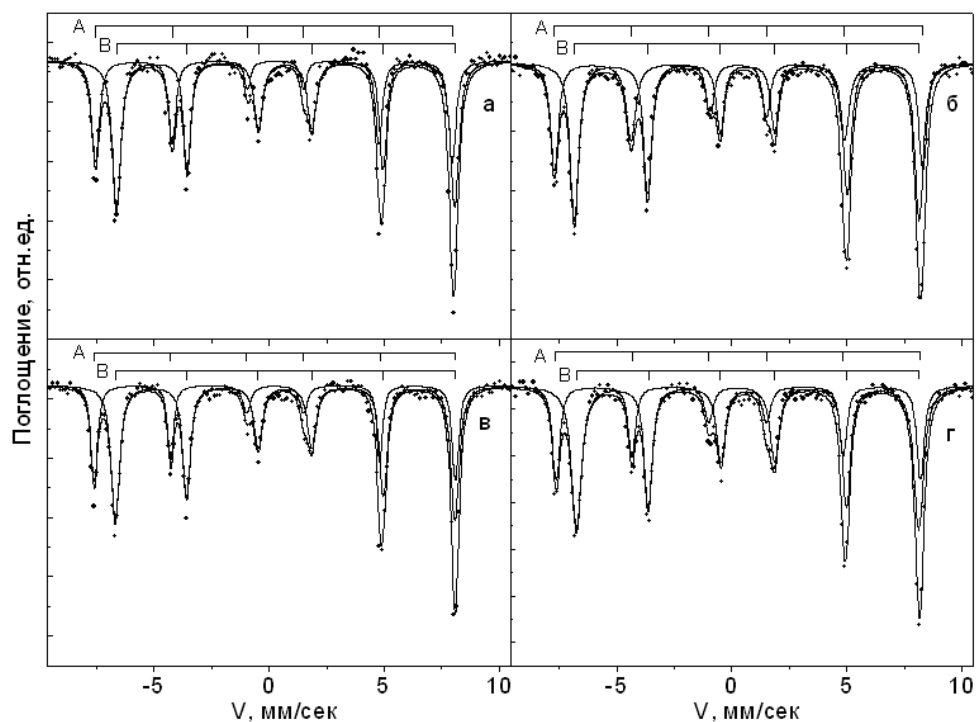


Рис. 1. Мессбауерівські спектри магнетиту Гуляйпільського й Корсакського родовищ залізистих кварцитів.
а-г – зразки магнетиту, відповідно, проб 1, 4, 7 і 16.

Імовірно, другий із цих факторів – найбільш суттєвий для магнетиту гуляйпільської світи, що зазнали впливу метаморфічних і метасоматичних процесів [7].

Спроби виділити в сумарних спектрах з найбільшими значеннями співвідношень S_A/S_B компоненту з параметрами, що відповідають поглинанню Fe^{3+} в структурі магхеміту, як самостійної кристалічної фази, не принесли успіху. Зазначимо, що окиснення октаедричних катіонів Fe^{2+} у структурі магнетиту відбувається з утворенням вакансій за схемою: $3 Fe^{2+} \rightarrow 2 Fe^{3+} + \square$, де \square – вакансія. Кількісний розрахунок вакансій катіонів Fe^{2+} , виходячи з експериментально отриманих значень S_A/S_B та формули загального вигляду для нестехіометричного магнетиту $(Fe^{3+}_1)_{IV}(Fe^{3+}_{1+2x} Fe^{2+}_{1-3x} \square_x)_{VI}O_4$, можна отримати з рівняння $S_A/S_B = (1+5x)/(2-6x)$, де x – формульний коефіцієнт вакансій [15]. Можливість розрахунку формульних коефіцієнтів вакансій із експериментально отриманих співвідношень S_A/S_B дозволяє визначити кристалохімічні формули магнетиту різних проб з урахуванням нестехіометричності його складу. Зміни стехіометричності можуть бути пов'язані з впливом метаморфічних процесів, проявлених у межах родовища [3, 5].

Таблиця 2.

Параметри ЯГР-спектрів магнетиту

№ зразка	Іон, позиція	$H_{\text{вн.}}$, кЕ	$I3$, мм/с	KP , мм/с	Γ , мм/с	S , %	S_A/S_B
1	Fe ³⁺ (A)	482	0,24	-0,06	0,36	38,1	0,616
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	456	0,70	0,02	0,39	61,9	
2	Fe ³⁺ (A)	485	0,26	-0,03	0,32	35,3	0,546
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	455	0,68	0,02	0,43	64,7	
3	Fe ³⁺ (A)	501	0,28	0,05	0,40	35,3	0,546
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	467	0,66	0,02	0,45	64,7	
4	Fe ³⁺ (A)	497	0,27	0,04	0,44	40,1	0,669
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	465	0,66	-0,03	0,41	59,9	
5	Fe ³⁺ (A)	486	0,29	-0,03	0,34	36,3	0,570
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	455	0,66	-0,01	0,46	63,7	
6	Fe ³⁺ (A)	489	0,28	0,02	0,39	36,7	0,580
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	456	0,68	-0,02	0,40	63,3	
7	Fe ³⁺ (A)	487	0,26	-0,02	0,27	33,1	0,495
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	458	0,69	0,01	0,38	66,9	
8	Fe ³⁺ (A)	488	0,26	-0,04	0,28	35,8	0,558
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	458	0,68	0,02	0,36	64,2	
9	Fe ³⁺ (A)	485	0,24	-0,06	0,30	36,6	0,577
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	460	0,71	0,04	0,36	63,4	
10	Fe ³⁺ (A)	492	0,24	-0,06	0,29	33,7	0,508
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	465	0,68	0,03	0,35	66,3	
11	Fe ³⁺ (A)	502	0,23	-0,01	0,35	35,7	0,555
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	467	0,63	-0,01	0,46	64,3	
12	Fe ³⁺ (A)	503	0,24	-0,02	0,32	33,00	0,493
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	470	0,64	0,00	0,43	67,00	
13	Fe ³⁺ (A)	491	0,26	0,00	0,31	35,4	0,548
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	459	0,67	0,00	0,39	64,6	
14	Fe ³⁺ (A)	500	0,26	0,02	0,35	32,4	0,479
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	465	0,66	0,00	0,48	67,6	
15	Fe ³⁺ (A)	494	0,23	-0,03	0,32	34,9	0,536
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	465	0,68	0,02	0,40	65,1	
16	Fe ³⁺ (A)	493	0,26	0,03	0,32	32,0	0,471
	Fe ³⁺ , Fe ²⁺ (B)	461	0,67	0,01	0,42	68,0	

$H_{\text{вн.}}$ – внутрішнє магнітне поле на ядрі заліза; $I3$ – ізомерний зсув відносно α -Fe; KP – квадрупольне розщеплення; Γ – напівширина лінії поглинання; S – відносна площа компоненти. Максимальні похибки визначення $I3$, KP , Γ – 0,04 мм/с; $H_{\text{вн.}}$ – 5 кЕ; S – 5%.

Середні значення S_A/S_B для магнетиту верхньої (0,59), середньої і нижньої (0,54) світ Гуляйпільського родовища свідчать про більш активний розвиток процесів окиснення заліза в гірських породах верхньої світи. Підтвердженням нашого допущення про зв'язок збільшення співвідношення S_A/S_B з окисненням магнетиту є результати визначення параметрів решітки магнетиту Гуляйпільського родовища [5], якими по-

яснено їх збільшення до значень, дещо вищих за стандартні, окислювальним впливом метаморфічних процесів.

Магнетит із залізистих кварцитів Корсакського родовища (зразки 11-16) у порівнянні з магнетитом Гуляйпільського родовища характеризується дещо меншим середнім значенням S_A/S_B як для зразків верхньої (зразки 11, 12, 16), так і нижньої (зразки 13-15) світ. Разом з цим, для магнетиту зразків 12, 14 і 16 отримані значення S_A/S_B , дещо менші, ніж для магнетиту стехіометричного складу. Цей факт може бути пов'язаний з наявністю ізоморфних заміщень у структурі (переважно в тетраедричних А-позиціях) магнетиту цих проб. Припущення витікає з підвищеного вмісту в їх складі Al і Ti, які за своїми розмірними характеристиками найбільш придатні для заміщення Fe^{3+} в тетраедричних позиціях структури обернених шпінелей. Серед експериментально діагностованих спектроскопічних ефектів, що пов'язані з впливом катіонного ізоморфізму в структурі магнетиту, найбільш значимі – зміна значень внутрішніх магнітних полів на ядрах заліза та півширин ліній поглинання [1, 9-11]. Наявність цих ефектів присутня в мессбауерівських параметрах магнетиту деяких із зазначених нами вище проб.

Для природних умов утворення магнетиту, для яких властивий широкий діапазон зміни термодинамічних параметрів мінералоутворювального середовища, існує висока ймовірність ізоморфізму як в октаедричних, так і в тетраедричних підрешітках. Однак, у відповідності з літературними джерелами [1, 6, 9-12, 16 та ін.], переважна здатність до ізоморфних заміщень спостерігається для октаедричних позицій. Неоднозначність висновків по ізоморфних заміщеннях в структурних підрешітках магнетитів допускає критичне осмислення деяких результатів дослідження.

Таким чином, результати вивчення магнетиту Гуляйпільського й Корсакського родовищ залізистих кварцитів методом мессбауерівської спектроскопії показують деяке відхилення їх складу від стехіометричного. Ці відхилення пов'язані з окисненням Fe^{2+} в октаедричних позиціях структури та ізоморфними заміщеннями $Fe \rightarrow Me$ в тетраедричних позиціях. В цілому ж, спектроскопічні характеристики магнетиту обох родовищ, як і магнетиту з гірських порід різних фацій метаморфізму УЩ [2], подібні. Вони, на відміну від магнетиту, пов'язаного з траповим магматизмом і метасоматозом, виділених із серпентинітів та вулканічних лавових потоків, вміщують незначну кількість елементів-домішок, їх склад близький стехіометричного. Низький вміст ізоморфних і мінеральних домішок може бути рекомендований у якості типоморфної ознаки магнетиту, бути використаний при інтерпретації фізико-хімічних умов його утворення.

Висновки. З використанням методу мессбауерівської спектроскопії встановлено розподіл різновалентних катіонів заліза по нееквівалентних структурних позиціях магнетиту Гуляйпільського й Корсакського родовищ залізистих кварцитів, визначені внутрішні магнітні поля на яд-

рах заліза. Виходячи з аналізу хімічних даних і мессбауерівських параметрів магнетиту, збільшення значень S_A/S_B для магнетиту Гуляйпільського родовища пояснено окисненням октаедричного заліза в його структурі під впливом метаморфічних процесів, проявлених у межах родовища. Зменшення значень S_A/S_B для магнетиту з залізистих кварцитів Корсакського родовища пов'язане з наявністю ізоморфних заміщень $Fe \rightarrow Al$, Ti в його структурі (переважно в тетраедричних А-позиціях). Al і Ti (як елементи-домішки підвищеного вмісту в названих магнетитах) за своїми розмірними характеристиками найбільш придатні для заміщення Fe^{3+} в тетраедричних позиціях структури обернених шпінелей.

Близький до стехіометричного склад, низький вміст ізоморфних і мінеральних домішок (як і для магнетиту з порід різних фацій метаморфізму УЩ [2]) може бути рекомендований у якості типоморфної ознаки магнетиту досліджених проб при інтерпретації фізико-хімічних умов його утворення.

Дані про ізоморфні заміщення в структурі магнетиту й стехіометричність його складу корисні при оцінці ефективності збагачення залізистих кварцитів методом магнітної сепарації та при виборі раціональної технологічної схеми їх переробки.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Гончаров Г.Н., Рожкова Л.В., Томилов С.Б.** Исследование магний-содержащих магнетитов методом ядерного гамма-резонанса // *Геохимия*.– 1973.– № 8.– С. 1260-1266.
2. **Иваницкий В.П., Матяш И.В., Ракович Ф.И., Вознюк П.О.** Изучение магнетитов из пород и руд различных фаций метаморфизма Украинского щита методом ядерного гамма-резонанса // *Геологический журнал*.– 1982.– №1.– С. 97-103.
3. **Каталенец А.И., Пирогова В.В.** О метасоматозе на Гуляйпольском месторождении / *Минералогия рудных месторождений Украины* // Киев: Наукова думка, 1984.– С. 149-160.
4. **Перчук Н.Л.** Равновесия породообразующих минералов // Москва: Наука, 1970.– 391 с.
5. **Пирогова В.В., Каталенец А.И.** Морфология, состав и свойства магнетита Гуляйпольского месторождения / *Минералогия рудных месторождений Украины* // Киев: Наукова думка, 1984.– С. 138-149.
6. **Романов В.П., Чечерский В.Д.** Влияние нестехиометрии на мессбауэровские спектры магнетита / *ФТТ*.– 1970.– Т. 12, №6.– С. 1853-1855.
7. **Шковьяра Ю.Д., Миткеев М.В., Семеренко А.Г.** Геохимия и рудоносность Гуляйпольской магнитной аномалии // *Геологический журнал*.– 1979.– № 1.– С. 56-63.
8. **Bauminger R., Cohen S.G., Marinov A. et al.** Study of the low-temperature transition in magnetite and the internal fields acting on iron nuclei in some spinal ferrites, using Messbauer absorption // *Phys. Rev.*– 1961.– V. 123, №5.– P. 1447-1450.
9. **Dene G., Seidel B.A.** Mossbauer effect study of Al-substituted magnetite // *Phys. status solidi (A)*.– 1975.– V. 29, №1.– P. K47-K50.
10. **De Sitter G., Govaert A., De Grave E. et al.** A Mossbauer study of Co^{2+} containing magnetites // *Phys. status solidi (A)*.– 1977.– V. 43, №2.– P. 619-624.

11. *Hryniewicz A.Z., Kulgawczuk D.S., Mazanek E.S. et al. Mossbauer effect study of calcium magnetites // Phys. stat. sol. (B).– 1971.– V. 43, №2.– P. 401-405.*

12. *Pujino Kigoshi. Cation distribution and local variation of site symmetry in solid solution series $Fe_3O_4 - Fe_2TiO_4$ // Miner. G.– 1974.– V. 7, №5.– P. 472-488.*

13. *Sawatzky G.A., Van Der Woude F., Morrish A.H. Recoil-fraction ratios for Fe^{57} in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet // Phys. Rev.– 1969.– V. 183, №2.– P. 383-386.*

14. *Verwey E.J.W., Hasyman F.W., Rommesigh F.C. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures // J. Chem. Phys.– 1947.– V. 15, №4.– P. 181-187.*

15. *Volenik K., Selerini M., Ned J.A. Mossbauer and X-ray diffraction study of nonstoichiometry in magnetite // Czech. J. Phys.– 1975.– V. B25, №9.– P. 1063-1074.*

16. *Zapletal K. Mossbauer spectra of magnetite from serpentinites // Proc. Int. Conf. Mossbauer spectrosc.– 1977.– V. 1, №1.– s.a.P. 317-318.*

ПОНОМАРЕНКО О.М., ІВАНИЦЬКИЙ В.П., КАТАЛЕНЕЦЬ А.І., ПОЛЬШИН Е.В. Порівняльна характеристика магнетиту Гуляйпільського й Корсакського родовищ залізистих кварцитів за даними мессбауерівської спектроскопії.

РЕЗЮМЕ. З використанням мессбауерівської спектроскопії був досліджений розподіл різновалентних катіонів заліза по нееквівалентних структурних позиціях магнетиту Гуляйпільського й Корсакського родовищ залізистих кварцитів. Порівняння хімічного складу і співвідношень кількості тетраедричних і октаедричних катіонів заліза дозволило встановити: 1) збільшення цього співвідношення від значення 0,5, властивого для стехіометричного магнетиту, більш характерне для магнетиту Гуляйпільського родовища і зумовлено, насамперед, окисненням октаедричного заліза під впливом метаморфічних процесів у залізистих кварцитах цього родовища; 2) зменшення цього показника для магнетиту Корсакського родовища пов'язане з ізоморфними заміщеннями $Fe \rightarrow Al, Ti$ (переважно, в тетраедричних А-позиціях).

Ключові слова: залізо-кремниста формація, Український щит, Гуляйпільське родовище, Корсакське родовище, магнетит, мессбауерівська спектроскопія, стехіометрія, ізоморфізм.

ПОНОМАРЕНКО А.Н., ІВАНИЦЬКИЙ В.П., КАТАЛЕНЕЦЬ А.І., ПОЛЬШИН Э.В. Сравнительная характеристика магнетита Гуляйпольского и Корсакского месторождений железистых кварцитов по данным мессбауэровской спектроскопии.

РЕЗЮМЕ. С использованием мессбауэровской спектроскопии было исследовано распределение разновалентных катионов железа по неэквивалентным структурным позициям магнетита Гуляйпольского и Корсакского месторождений железистых кварцитов. Сравнение химического состава и соотношений количества тетраэдрических и октаэдрических катионов железа позволило установить: 1) увеличение этого соотношения от значения 0,5, присущего

стехиометрическому магнетиту, более характерно для магнетита Гуляйпольского месторождения и обусловлено, прежде всего, окислением октаэдрического железа под влиянием метаморфических процессов в железистых кварцитах этого месторождения; 2) уменьшение этого показателя для магнетита Корсакского месторождения связано с изоморфными замещениями Fe→Al, Ti (преимущественно в тетраэдрических А-позициях).

Ключевые слова: железисто-кремнистая формация, Украинский щит, Гуляйпольское месторождение, Корсакское месторождение, магнетит, мессбауэровская спектроскопия, стехиометрия, изоморфизм.

PONOMARENKO M.O., IVANITSKYI V.P., KATALENETS A.I., POLSHIN E.V. Comparative characteristics of the magnetites from the Gulyaipilske and Korsakske deposits of ferruginous quartzites based on Mössbauer spectroscopy.

SUMMARY. The distribution of the heterovalent iron cations in nonequivalent structural positions of magnetite from the Gulyaipilske and Korsakske ferruginous quartzite deposits was investigated using Mössbauer spectroscopy. Comparison of chemical compositions and measured ratio of the number of tetrahedral and octahedral iron cations has allowed setting that

1) the ratio increase away from the value of 0.5, peculiar to stoichiometric magnetite, is more characteristic for the magnetites from Gulyaipilske deposit, which is primarily due to oxidation of octahedral iron under the influence of metamorphic processes developed in the deposit,

2) its decrease for the magnetite from Korsakske ferruginous quartzite deposit is due to the presence of isomorphic substitutions Fe→Al, Ti (mainly in the tetrahedral A-positions).

Key words: banded iron formation, the Ukrainian Shield, Gulyaipilske deposit, Korsakske deposit, magnetite, Mössbauer spectroscopy, stoichiometry, isomorphism.

*Надійшла до редакції 5 квітня 2012 р.
Представив до публікації професор В.Д.Свєтєхов.*