

УДК 549 : 553.31 (477.63)

Береза Д.В., Евтехов В.Д., Демченко О.С., Евтехова А.В.

ВАРИАТИВНОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ НАТРИЯ И КАЛИЯ В БОГАТЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ КРИВОРОЖСКОГО БАССЕЙНА

На основе анализа литературных и фондовых данных, результатов собственных наблюдений, авторы статьи рассмотрели влияние процессов седиментации, диагенеза, динамотермального метаморфизма, натриевого метасоматоза, гипергенеза, техногенеза на вынос и накопление натрия и калия в богатых железных рудах Криворожского бассейна.

Актуальность работы. Щелочи в составе богатых железных руд Криворожского бассейна представлены, преимущественно, хлоридами натрия и калия – галитом и сильвином, – а также силикатами (в рудах разных месторождений – гидрослюдами, калий-содержащими глинистыми минералами, эгирином, рибекитом, тетраферрибиотитом, селадонитом и др.). Суммарное содержание щелочей в пересчете на $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ в рудах разного происхождения и состава изменяется от менее 0,1 до более 3 мас. %.

На протяжении более 135 лет разработки месторождений отмечается устойчивая тенденция к увеличению содержания щелочей в рудах: среднее значение $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ в период 1945-50 гг. составляло около 0,11 мас.%; в 1965-70 гг. достигло 0,23 мас.%; в 1985-90 гг. – 0,25 мас. %; в 2000-05 гг. – 0,27 мас.%. В 2014 г. значение этого показателя превысило 0,30 мас.%, что в три раза выше допустимого максимального показателя суммы оксидов щелочей в железорудном сырье в соответствии с требованиями мирового рынка.

Процессы выноса и концентрации щелочей в богатых железных рудах неоднократно повторялись на протяжении их формирования и эпигенетических преобразований. Месторождения богатых руд Криворожского бассейна

характеризуются свойственной каждому из них стадийностью и интенсивностью проявлений геологических процессов, обусловивших миграцию щелочей.

Щелочи относятся к вредным примесям богатых железных руд: их высокая химическая агрессивность при высоких температурах является одной из причин нарушения технологических режимов металлургических процессов, разрушения металлургических агрегатов. Таким образом, содержание щелочей является одним из главных показателей качества руд. На протяжении последних лет требования к рудам по этому показателю возросли, предельное суммарное содержание $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ в рудах определено в 0,1 мас.%. В связи с этим для каждого месторождения Криворожского бассейна необходимо выявить главные тренды миграции, выноса и накопления натрия и калия и на этой основе оценить возможность минимизации содержания щелочей в составе товарных руд. Это определяет научную и прикладную актуальность выполненной авторами работы.

Цель авторов состояла в определении роли геологических событий, вызвавших миграцию, вынос и накопление щелочей в богатых железных рудах Криворожского бассейна.

Исходный материал и методы работы. Использовались результаты минералогических и геологических наблюдений авторов статьи, а также опубликованные данные и материалы из фондовых источников Криворожского национального университета, Криворожской комплексной геологической партии, Криворожского железорудного комбината, рудника «Сухая балка», Северного и Центрального горно-обогатительных комбинатов, Государственной инспекции качества железорудного сырья «ГИК Южруда». При накоплении, обобщении и анализе минералогических и химических данных использовались стандартные и адаптированные методы обработки цифровой информации.

Результаты исследований и их обсуждение. Анализ минералогических, геологических, петрохимических данных привел авторов к выводу, что накопление и вынос натрия из рудных тел происходил, главным образом, в связи с проявлением следующих геологических процессов: седиментация, диагенез, динамометермальный метаморфизм, натриевый метасоматоз, гипергенез.

В процессе *седиментации* происходило формирование железорудной толщи Кривбаса, для которой характерно ритмическое строение [2, 3, 14, 15, 17, 18, 19]. Оно проявлено на разных стратиграфических уровнях:

- для железорудной саксаганской свиты – чередованием семи сланцевых и семи железистых горизонтов;
- для каждого из стратиграфических горизонтов – их аутигенной минералогической зональностью.

Анализ данных о химическом составе железистых кварцитов и сланцев саксаганской свиты свидетельствует, что осаждение натрия при формировании толщи железисто-кремнистых (железистые горизонты) и глинозем-железисто-кремнистых (сланцевые горизонты) илов саксаганской свиты практически не происходило. Содержание Na_2O в составе железистых кварцитов и сланцев, не испытавших эпигенетические изменения, как правило, не превышает 0,05 мас.%. Натрий в виде хлорида присутствовал, вероятно, в составе содержащейся в илах воды (рис. 1).



Рис. 1. Изменение содержания щелочей в схематическом разрезе железисто-кремнистых и глинозем-железисто-кремнистых осадков.

Железо-содержащие осадки: 1-4 – железисто-кремнистые: 1 – высокожелезистые бескарбонатные; 2 – железистые бескарбонатные; 3 – железистые карбонат-содержащие; 4 – карбонат-железистые; 5-9 – глинозем-железисто-кремнистые: 5 – глинозем-карбонат-железистые; 6 – глинозем-железисто-карбонатные; 7 – карбонат-железисто-глиноземные; 8 – железисто-глиноземные; 9 – глиноземные с примесью железа.

Для калия, напротив, характерны очень высокие концентрации: содержание K_2O в центральных зонах сланцевых горизонтов достигает 3,0 и более мас.%. С удалением от центральных к периферийным зонам сланцевых горизонтов величина этого показателя уменьшается до 0,3-0,7 мас.%. В разрезах железистых горизонтов наблюдается постепенное уменьшение содержания K_2O от их периферийных (0,10-0,30 мас.%) к центральным (0,00-0,05 мас.%) зонам. Главными минералами-носителями калия в первичных осадках были, вероятно, гидрослюды, калий-содержащие глинистые минералы. Как и натрий, он мог также присутствовать в виде растворимых солей в составе находящейся в илах воды.

Диагенез сопровождался обезвоживанием, уплотнением железисто-кремнистых, глинозем-железисто-кремнистых илов, преобразованием их в осадочные горные породы – яшмоиды, лидиты, глинистые сланцы. Содержание других (кроме воды) химических компонентов в составе осадочных образований существенно не изменялось. Сохранился показанный на рис. 1 характер изменения содержания щелочей в составе железистых пород. Не происходили также заметные изменения их минерального состава.

Динамотермальный метаморфизм определил современный минеральный состав, структуру, текстуру железистых кварцитов и сланцев. От термодинамических условий метаморфизма зависило преобладание в его продуктах магнетит-сидерит-хлорит-серицитового (зеленосланцевая фация) или магнетит-куммингтонит-биотит-мусковитового (эпидот-амфиболитовая фация) минерального парагенезиса в составе сланцев и малорудых (силикат-содержащих) железистых кварцитов, слагающих периферийные зоны железистых горизонтов. Центральные зоны железистых горизонтов, вне зависимости от фации метаморфизма, характеризуются магнетит-железослюдковым, железослюдко-магнетитовым, магнетитовым составом.

Вызвав существенные изменения минерального состава железистых пород, динамотермальный метаморфизм, по мнению большинства исследователей, не сопровождался заметной миграцией вещества (за исключением выноса части H_2O и CO_2), не вызвал изменений химического состава железистых кварцитов и сланцев [1, 13, 14, 16]. Таким образом, в целом сохранилась изображенная на рис. 1 закономерность изменения содержания щелочей в стандартных разрезах сланцевых и железистых горизонтов саксаганской свиты.

Уточнение представления об изохимичности динамотермального метаморфизма железисто-кремнистой формации предложил один из авторов настоящей статьи [6, 7]. По его мнению, практически не изменялся химический состав пород, слагающих центральные зоны как железистых, так и сланцевых горизонтов. В приконтактовых же зонах, для которых ха-

рактерны максимальные значения геохимических градиентов контактирующих пластов, происходила миграция химических компонентов по принципу биметасоматического взаимодействия химически и термодинамически неравновесных толщ [10]. С увеличением значений термодинамических параметров метаморфизма от условий зеленосланцевой к условиям эпидот-амфиболитовой фации возрастала интенсивность синметаморфической миграции химических компонентов. Это привело к расширению за счет приконтактовых частей железистых горизонтов зон повышенного содержания калия в разрезах железисто-кремнистой формации (рис. 2).

Постсаксаганский рудогенез по времени совпал с перерывом в накоплении вулканогенно-кластогенных осадков криворожской серии после формирования палеопротерозойской саксаганской свиты. Образование руд происходило в гипергенных условиях в связи с растворением кварца и выносом кремнезема из железистых кварцитов за пределы зон рудогенеза. На ход рудообразования влиял состав атмосферы, который характеризовался отсутствием кислорода и высоким содержанием восстановленных газов (метан, монооксид углерода, аммиак) [4]. В связи с этим вынос кремнезема из железистых кварцитов не сопровождался окислением слагавших их минералов (магнетита, железистых карбонатов и силикатов).

Калий и присутствовавший в незначительном количестве натрий выносились из зон рудообразования совместно с кремнеземом. Формировались руды магнетитового состава с примесью других минералов, входивших в состав исходных железистых кварцитов (железной слюдки, карбонатов, хлорита и других бескальциевых силикатов). Таким образом, постсаксаганский рудогенез был первым геологическим процессом, вызвавшим масштабную миграцию щелочей, вынос калия из зон формирования рудных тел.

С этапом постсаксаганского рудогенеза связано образование залежей двух наиболее распространенных в Криворожском бассейне видов богатых железных руд: ингулецкого (площадная кора выветривания) и саксаганского (линейная).

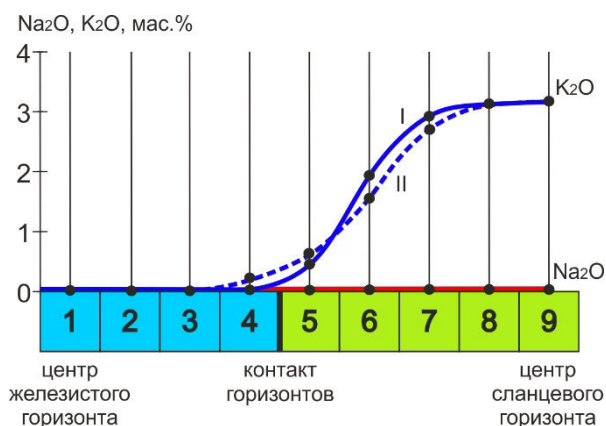


Рис. 2. Изменение содержания щелочей в составе железистых кварцитов и сланцев в разрезе от центра железистого к центру сланцевого горизонта.

Метаморфиты: I – фашии зеленых сланцев; II – эпидот-амфиболитовой фашии.

Горные породы: 1-4 – железистые кварциты: 1 – железнослюдко-магнетитовые; 2 – магнетитовые; 3 – хлорит-сидерит-магнетитовые (а), биотит-куммингтонит-магнетитовые (б); 4 – магнетит-хлорит-сидеритовые (а), магнетит-биотит-куммингтонитовые (б); 5-9 – сланцы: 5 – хлорит-кварц-сидеритовые (а), биотит-кварц-куммингтонитовые (б); 6 – сидерит-кварц-хлоритовые (а), куммингтонит-кварц-биотитовые (б); 7 – кварц-хлоритовые (а), кварц-биотитовые (б); 8 – серицит-кварц-хлоритовые (а), мусковит-кварц-биотитовые (б); 9 – хлорит-кварц-серицитовые (а), биотит-кварц-мусковитовые (б).

Натриевый метасоматоз. Около 1,8 млрд. лет тому назад, т. е. через 400 млн. лет после завершения динамотермального метаморфизма железорудная толща Криворожского бассейна в составе большей части Украинского щита испытала процесс тектономагматической активизации. Одним из его проявлений была миграция по образовавшимся разломам гидротермальных растворов углекисло-натриевого состава. В зависимости от термодинамических показателей среды метасоматического минералообразования (состав

вмещающих горных пород и термодинамические показатели метасоматизирующего флюида – температура, давление, активность натрия и других химических компонентов, фугитивность кислорода и др.), происходило образование натрий-содержащих силикатов (эгирина, рибекита, альбита), а в относительно редких случаях присутствия в растворах калия – также тетраферрибиотита, селадонита. Замещению подвергались магнетит, гематит, куммингтонит, кварц вмещающих железистых кварцитов [8, 9, 11, 14].

Содержание натрия в железистых породах в связи с натриевым метасоматозом возросло в сотни раз – до более 5 мас. % в составе эгириновых метасоматитов и до 3 мас. % в составе рибекитовых метасоматитов.

В участках пересечения разрывных нарушений, зонах брекчирования вмещающих железистых кварцитов в связи с преобладанием инфильтрационного массопереноса над диффузионным метасоматический процесс сопровождался выносом растворенного кремнезема за пределы зон метасоматических преобразований железистых кварцитов. В связи с этим формировались залежи богатых железных руд эгирин-магнетитового, железнослюдко-эгирин-магнетитового, рибекит-магнетитового, железнослюдко-рибекит-магнетитового состава (руды первомайского вида).

Для рудных тел характерна минералогическая зональность (рис. 3). Центральные зоны сложены рудами эгирин-магнетитового, железнослюдко-эгирин-магнетитового состава с содержанием Na₂O до 3 мас. % и K₂O до 0,5 мас. %. Периферийные зоны имеют рибекит-магнетитовый, железнослюдко-рибекит-магнетитовый состав; содержание оксидов щелочей здесь составляет, соответственно, до 2 и до 0,5 мас. %.

Гипергенез. Выше отмечалось, что трансформация субгоризонтально залегающих пластов донных осадков в сложно построенную складчатую структуру Криворожского бассейна, горообразование, динамотермальный метаморфизм завершились около 2,2 млрд. лет назад [2]. После этого Криворожский бассейн в составе Украинского щита (УЩ) существо-

вал в условиях континентального режима, который был кратковременно прерван в конце палеогена и начале неогена в связи с трансгрессией в пределы южной части УЩ реликтовых бассейнов океана Тетис.

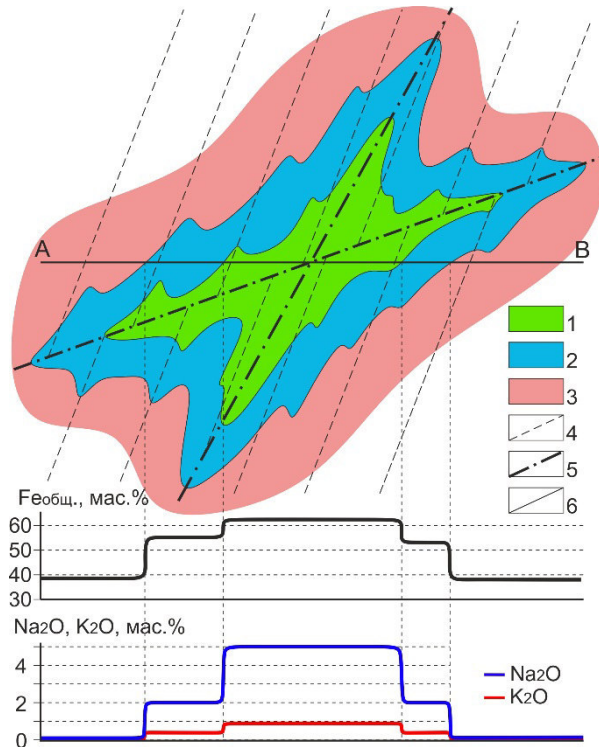


Рис. 3. Изменение (по разрезу АВ) содержания железа и оксидов щелочных металлов в схематическом разрезе зональной залежи руд первомайского вида.

1 – руды эгирин-магнетитовые; 2 – руды рибекит-магнетитовые; 3 – кварциты магнетитовые (первичные, дорудогенные); 4 – линии слоистости исходных магнетитовых кварцитов и рудных метасоматитов; 5 – разрывные нарушения; 6 – границы метасоматических зон.

Таким образом в течении более 2 млрд лет богатые железные руды и вмещающие их породы железисто-кремнистой формации Кривбасса подвергались гипергенным изменениям. В коре выветривания железорудной толщи происходило растворение и вынос катионов (в первую очередь наиболее активных – натрия и калия) из кристаллической решетки минералов

– эгирина, рибекита, биотита, тетраферрибиотита, селадонита и др. [2, 3, 5, 12].

В составе предельно выветренных руд всех видов содержание K_2O+Na_2O не превышает 0,1-0,2 мас.%. С глубиной в связи с уменьшением степени их гипергенных изменений величина этого показателя значительно возрастает, особенно это характерно для руд первомайского вида (рис. 4).

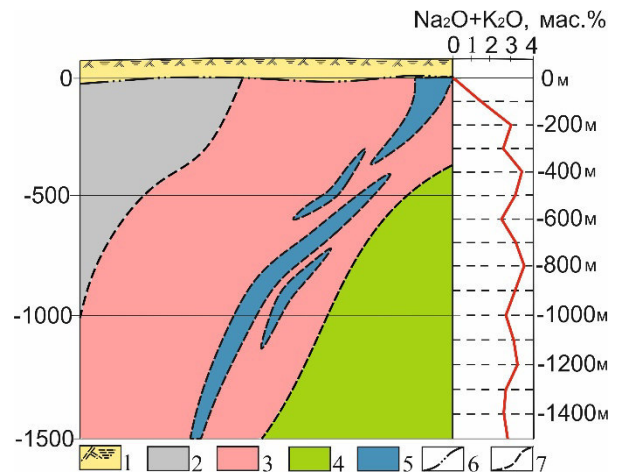


Рис. 4. Изменение с глубиной содержания суммы оксидов щелочных металлов в составе рибекит-эгирин-магнетитовых руд первомайского вида.

1 – осадочные образования кайнозоя; 2 – метакластиты и доломитовые мраморы гданцевской свиты; 3-5 – руды и горные породы саксаганской свиты: 3 – кварциты магнетитовые, железнослюдко-магнетитовые пятого и шестого железистых горизонтов саксаганской свиты; 4 – сланцы гранат-биотит-кварц-куммингтонитовые, гранат-кварц-биотитовые третьего-пятого сланцевого горизонта саксаганской свиты; 5 – руды рибекит-эгирин-магнетитовые; 6 – линии несогласного залегания стратиграфических горизонтов и свит; 7 – линии согласного залегания свит, стратиграфических горизонтов, рудных тел.

Техногенез. Технология подземной разработки месторождений Кривбасса предусматривает обрушение сводов полостей, образующихся при выемке рудной массы, формирова-

ние провалов, глубина которых в настоящее время превышает 1000 м. Это вызывает значительные изменения в движении подземных вод. Контролируемые положением подземных выработок шахт гидрогеологической воронки обеспечивают поступление в них подземных вод из водоносных горизонтов кайнозойского осадочного чехла и массива архей-протерозойских кристаллических горных пород. В составе их обоих присутствуют горные породы, обогащенные щелочами.

Среди пород осадочного чехла к ним относятся пески палеоген-неогенового возраста, содержащие седиментогенные галогениды натрия в меньшей мере калия (галит, сильвин). Среди кристаллических пород повышенной соленостью характеризуются трещинные и карстовые воды, содержащиеся в толще доломитовых мраморизованных известняков гданцевской свиты.

В связи с дренированием гидрогеологическими воронками воды с повышенной соленостью поступают в горные выработки, накапливаются в добываемых железных рудах. Максимальная концентрация щелочей характерна для высокопористых богатых железных руд южной части Саксаганского железорудного района Криворожского бассейна. Суммарное содержание оксидов натрия и калия в их составе руд достигает 0,5 мас. %.

Выводы

1. Миграция, вынос, концентрация натрия и калия в богатых железных рудах Криворожского бассейна происходили в связи с геологическими процессами, обусловившими современный состав руд: седиментацией, диагенезом, динамотермальным метаморфизмом, натриевым метасоматозом, гипергенезом.

2. Содержание щелочей в составе руд изменяется в широких пределах: от 0 до более 3 мас. %. Колебания связаны с особенностями протекания в рудных телах названных геологических процессов.

3. Среднее содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в составе добываемых в настоящее время товарных агломерационных руд достигает 0,5 мас. %, что в 5 раз выше допустимого суммарного содержания оксидов щелочей в составе железорудного

сырья в соответствии с требованиями мирового рынка.

4. Результаты изучения миграции, выноса и концентрации щелочей необходимо учитывать при разработке технологии снижения их содержания в составе товарных богатых железных руд Криворожского бассейна.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Белевцев Р.Я., Беляев О.Я., Ветренников В.В. и др.** Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Метаморфизм // Киев: Наукова думка, 1989. – 148 с.

2. **Белевцев Я.Н., Кравченко В.М., Кулик Д.А. и др.** Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Генезис железных руд // Киев: Наукова думка, 1991. – 215 с.

3. **Белевцев Я.Н., Тохтуев Г.В., Стрыгин А.И. и др.** Геология Криворожских железорудных месторождений // Киев: Изд. АН УССР, 1962. – Т. 1 – 484 с., т. 2 – 567 с.

4. **Гаррелс Р.М., Перри Е.А., Маккензи Ф.Т.** Образование докембрийских железорудных формаций и эволюция атмосферного кислорода / Докембрийские железорудные формации мира // Москва: Мир, 1975. – С. 349-355.

5. **Додатко О.Д., Дорфман Я.З.** Про кори вивітрювання порід залізно-кременистої формації Криворіжжя // Доповіді АН УРСР. Серія Б. – 1973. – № 5. – С. 395-398.

6. **Евтехов В.Д.** Биметасоматические явления на контакте сланцев и железистых кварцитов Первомайского месторождения Кривого Рога / Перспективы развития богатых железных руд Криворожского бассейна на глубину // Киев: Наукова думка, 1975. – С. 98-103.

7. **Евтехов В.Д., Валева О.К.** Экспериментальное моделирование синметаморфических контактово-реакционных процессов в железисто-кремнистых формациях докембрия // Доклады АН СССР. – 1990б, 313. – № 4. – С. 944-947.

8. **Евтехов В.Д., Зарайский Г.П., Балашов В.Н., Валева О.К.** Зональность натриевых метасоматитов в железистых кварцитах Северного Криворожья / Очерки физико-

химической петрологии // Москва: Наука, 1988.– № 15.– С. 17-37.

9. **Елисеев Н.А., Никольский А.П., Кушев В.Г.** Метасоматиты Криворожского рудного пояса // Москва-Ленинград: Изд. АН СССР, 1961.– 204 с.

10. **Коржинский Д.С.** Очерк метасоматических процессов / Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях // Москва: Изд. АН СССР, 1955.– С. 355-456.

11. **Кушев В.Г.** Щелочные метасоматиты докембрия // Ленинград: Недра, 1972.– 190 с.

12. **Мартыненко Л.И., Попов Е.А., Татунь Г.Т. и др.** Основные закономерности коры выветривания железистых пород Кривого Рога // Геология рудных месторождений.– 1971, 13.– № 5.– С. 87-97.

13. **Мельник Ю.П.** Генезис докембрийских полосчатых железистых формаций // Киев: Наукова думка, 1986.– 235 с.

14. **Пирогов Б.И., Стебновская Ю.М., Евтехов В.Д. и др.** Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР.

Минералогия // Киев: Наукова думка, 1989.– 168 с.

15. **Плаксенко Н.М.** Главнейшие закономерности железорудного осадконакопления в докембрии // Воронеж: Изд. Воронежского государственного университета, 1966.– 264 с.

16. **Семененко Н.П.** Метаморфизм подвижных зон // Киев: Наукова думка, 1966.– 298 с.

17. **Страхов Н.М.** Основы теории литогенеза // Москва: Изд. АН СССР, 1962.– Т.2.– 575 с.

18. **Ходюш Л.Я.** Аутигенно-минералогическая зональность как один из критериев расчленения и сопоставления железорудных толщ в железисто-кремнистых формациях докембрия (на примере Белозерского железорудного района) / Проблемы изучения геологии докембрия // Ленинград: Наука, 1967.– С. 243-249.

19. **Щербак Н.П., Белевцев Я.Н., Фоменко В.Ю. и др.** Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Стратиграфия // Киев: Наукова думка, 1988.– 200 с.

БЕРЕЗА Д.В., ЄВТЕХОВ В.Д., ДЕМЧЕНКО О.С., ЄВТЕХОВА А.В. Варіативність вмісту натрію та калію в багатих залізних рудах Криворізького басейну.

Резюме. Луги в складі різних за умовами утворення та мінеральним складом багатих залізних руд Криворізького басейну представлені хлоридами (галітом, сільвіном) і силікатами (егірином, рибекітом, тетраферібіотитом, селадонітом, гідролітами, калій-вмісними глинистими мінералами). Вміст лугів у перерахунку на $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в складі руд змінюється від менше 0,1 до понад 3 мас.%. Міграція, винесення та концентрація лугів у рудах відбувались у зв'язку з різними геологічними процесами: седиментацією, діагенезом, динамотермальним метаморфізмом, натрієвим метасоматозом, гіпергенезом. В результаті седиментації та діагенезу сформувалась ритмічно побудована товща залізисто-кремнистої формації Кривбасу з низьким (зазвичай, не більше 0,05 мас.%) вмістом Na_2O в складі її осадових утворень. Близьким був також вміст K_2O в складі осаdkів залізистих горизонтів, у осаdках сланцевих горизонтів його кількість перевищувала 3 мас.%. Динамотермальний метаморфізм не супроводжувався помітною міграцією речовини (за виключенням виносу частини H_2O і CO_2). Постсаксаганський гіпергенний рудогенез обумовив утворення багатих магнетитових руд у зв'язку з розчиненням кварцу та винесенням кремнезему із залізистих кварцитів за межі зон їх зруденіння. Одночасно відбувалось винесення лугів з ділянок формування рудних покладів. Натрієвий метасоматоз в умовах переважання інфільтраційного масопереносу над дифузійним супроводжувався винесенням кремнезему з вихідних залізистих кварцитів і утворенням егірин-магнетитових, рибекіт-магнетитових багатих руд з високим вмістом лугів – Na_2O до понад 3 мас.%, K_2O до 0,5 мас.%. Гіпергенез протягом понад 2 млрд. років існування Українського щита в умовах континентального режиму обумовив розчинення й винесення натрію та калію з кори вивітрювання залізорудної товщі. В результаті

в складі сучасних інтенсивно вивітрених багатих руд вміст K_2O+Na_2O не перевищує 0,1 мас.%. Видобуток багатих руд Кривбасу на глибині 1300-1500 м супроводжується утворенням навколо шахт гідрогеологічних ліюк. У їх межах підземні води промивають вмісні гірські породи, розчиняють присутні в них луки, перевідкладають їх у високопористих багатих рудах нижніх гіпсометричних горизонтів шахт. У зв'язку з цим вміст K_2O+Na_2O в складі видобутих товарних руд досягає 0,5 мас.%, що в 5 разів вище їх допустимого вмісту в залізорудній сировині за вимогами світового ринку. Результати вивчення міграції, винесення й концентрації лугів необхідно враховувати при розробці технології зниження їх вмісту в товарних багатих залізних рудах.

Ключові слова: залізисто-кремниста формація, Криворізький басейн, багаті залізні руди, мінералогія, натрій, калій.

БЕРЕЗА Д.В., ЕВТЕХОВ В.Д., ДЕМЧЕНКО О.С., ЕВТЕХОВА А.В. Вариативность содержания натрия и калия в богатых железных рудах Криворожского бассейна.

Резюме. Щелочи в составе разных по условиям образования и минеральному составу богатых железных руд Криворожского бассейна представлены хлоридами (галитом, сильвином) и силикатами (эгирином, рибекитом, тетраферрибиотитом, селадонитом, гидрослюдами, калий-содержащими глинистыми минералами). Содержание щелочей в пересчете на Na_2O+K_2O в составе руд изменяется от менее 0,1 до более 3 мас.%. Миграция, вынос и концентрация щелочей в рудах происходили в связи с разными геологическими процессами: седиментацией, диагенезом, динамотермальным метаморфизмом, натриевым метасоматозом, гипергенезом. В результате седиментации и диагенеза сформировалась ритмично построенная толща железисто-кремнистой формации Кривбасса с низким (как правило, не более 0,05 мас.%) содержанием Na_2O в составе ее осадочных образований. Близким было также содержание K_2O в составе осадков железистых горизонтов, в осадках сланцевых горизонтов его количество превышало 3 мас.%. Динамотермальный метаморфизм не сопровождался заметной миграцией вещества (за исключением выноса части H_2O и CO_2). Постсаксаганский гипергенный рудогенез обусловил образование богатых магнетитовых руд в связи с растворением кварца и выносом кремнезема из железистых кварцитов за пределы зон их оруденения. Одновременно происходил вынос щелочей из участков формирования рудных тел. Натриевый метасоматоз в условиях преобладания инфльтрационного массопереноса над диффузионным сопровождался выносом кремнезема из исходных железистых кварцитов и образованием эгирин-магнетитовых, рибекит-магнетитовых богатых руд с высоким содержанием щелочей – Na_2O до более 3 мас.%, K_2O до 0,5 мас.%. Гипергенез на протяжении более 2 млрд. лет существованием Украинского щита в условиях континентального режима обусловил растворение и вынос щелочей из коры выветривания железорудной толщи. В результате в составе современных интенсивно выветренных богатых руд содержание K_2O+Na_2O не превышает 0,1 мас.%. Добыча богатых руд на глубине 1300-1500 м сопровождается образованием вокруг шахт гидрогеологических воронок. В их границах подземные воды промывают вмещающие горные породы, растворяют содержащиеся в них щелочи, переотлагают их в высокопористых богатых рудах нижних гипсометрических горизонтов шахт. В связи с этим содержание K_2O+Na_2O в составе добываемых товарных руд достигает 0,5 мас.%, что в 5 раз выше допустимого их содержания в железорудном сырье по требованиям мирового рынка. Результаты изучения миграции, выноса и концентрации щелочей необходимо учитывать при разработке технологии снижения их содержания в товарных богатых железных рудах.

Ключевые слова: железисто-кремнистая формація, Криворожский басейн, богатые железные руды, минералогія, натрий, калий.

BEREZA D.V., EVTEKHOV V.D., DEMCHENKO O.S., EVTEKHOVA A.V. Variability of sodium and potassium content in high-grade iron ores of the Kryvyi Rih basin.

Summary. Alkali in high-grade iron ores of the Kryvyi Rih basin are represented by chlorides (halite and silvite) and silicates (aegirine, riebeckite, tetraferribiotite, celadonite, hydromica, potassium bearing clayey minerals). Alkali content in $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ equivalent in high grade ores of various origin and mineral composition ranges from less than 0.1 to more than 3 mass.%. The average content of alkali oxides in mined ores has increased from 0.11 to more than 0.30 mass.% throughout last 70 years, which is three times more than their impurity limitation in iron ore raw material according to the world market standards. To determine the possibility of lowering alkali content in ores it is necessary to study their mineralogical nature.

Migration, withdrawal and concentration of alkali in ores occurred mainly in connection with the following geological processes: sedimentation, diagenesis, dynamothermal metamorphism, sodium metasomatism, hypergenesis.

In the process of sedimentation, formation of Kryvbass ferriferous rock mass having typical rhythmic structure, took place. It is manifested through alternation of schistose and ferruginous horizons and zonal structure of horizons. Very low Na_2O content (not more than 0.05 mass.%) was typical for ferruginous chert (ferruginous horizons) and aluminous ferruginous chert (schistose horizons) sediments. K_2O content was very variable: it did not exceed 0.05 mass.% in ferruginous chert sediments, it reached 3 mass.% in aluminous ferruginous chert ones.

Diagenesis was accompanied by dehydration, consolidation of ferruginous chert, aluminous ferruginous chert sediments, their transformation into sedimentary rocks. Chemical components content (except water) in sedimentary formations did not change substantially.

Dynamothermal metamorphism has determined contemporary mineral composition, structure, texture of ferruginous quartzites and schists. But it was not accompanied by noticeable migration of matter (excluding partly withdrawal of H_2O u CO_2), did not cause considerable alterations of chemical composition of ferruginous rocks comparing to initial sediments.

Postsaksagan ore genesis was coincident in time with continental perturbation between formation of the Saksaganska and Gdantsivska suite rock mass. Ores formation took place under hypergenous conditions in the connection with quartz dissolution and silica withdrawal from ferruginous quartzites outward ore genesis zones. Because of the absence of oxygen in the atmosphere and high content of reduced gases (CH_4 , CO , NH_3) ores have preserved magnetite, micaceous hematite-magnetite, silicate-magnetite composition of primary ferruginous quartzites. Potassium and sodium were withdrawn from ore genesis zones together with silica. The postsaksagan ore genesis was the first geological process that caused migration of alkali, potassium withdrawal from the zones of ore bodies formation.

Sodium metasomatism was caused by penetration of sodium carbonate solutions into the rock mass of banded iron formation. Metasomatic process was accompanied by withdrawal of dissolved silica outside the zone of metasomatic transformations of ferruginous quartzites at the areas of higher permeability of ferruginous rocks in connection with predominance of infiltration mass transfer over diffusion one. Deposits of high-grade iron ores of aegirine-magnetite, micaceous hematite-aegirine-magnetite, riebeckite-magnetite, micaceous hematite-riebeckite-magnetite composition having high content of alkali: Na_2O up to more than 3 mass.%, K_2O up to 0.5 mass.% were formed.

Hypergenesis. The Kryvyi Rih basin of the Ukrainian Shield has existed under conditions of continental regime for more than 2 billion years. High-grade iron ores and enclosing rocks of banded iron formation were subjected to hypergene transformations. Solution and withdrawal of active cations, including sodium and potassium, in the crust of weathering of the iron ore rock mass took place. It resulted in the fact that $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ content does not exceed 0.1 mass.% in intensively weathered high grade ores of all types.

Technogenesis. At present high-grade iron ores are being excavated from the depth of 1300-1500 m. Hydrogeological sinks formed around mines disturb the dynamics of aquifers. Falling on the lower

production horizons of mines ground waters are washing occurring upper rocks, dissolving alkali contained in them. Sodium and potassium are being accumulated in ores. Their maximal concentration (up to 0.5 mass.%) is typical for highly porous high grade iron ores of the southern part of the Saksaganskyi iron ore region of the Kryvyi Rih basin.

Key words: banded iron formation, the Kryvyi Rih basin, high-grade iron ores, sodium, potassium.

*Надійшла до редакції 20 листопада 2014 р.
Представив до публікації проф. А.А.Березовський.*