

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ METALLURGY OF FERROUS, NON-FERROUS AND RARE METALS

ISSN 1995-2732 (Print), 2412-9003 (Online)

УДК 549:54.055

DOI: 10.18503/1995-2732-2024-22-2-79-87



## ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ШЛАКОВ ПРОИЗВОДСТВА ПУДЛИНГОВОГО ЖЕЛЕЗА (НА ПРИМЕРЕ ВЕРХНЕСЫСЕРТСКОГО ЗАВОДА, СРЕДНИЙ УРАЛ)

Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В.

Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**Аннотация. Постановка задачи (актуальность работы).** Уральский регион, как российский центр металлургии, за несколько веков работы накопил огромное количество шлакоотвалов, которые на данный момент практически не изучены, хотя могут быть полезны для народного хозяйства. К сожалению, утилизация шлаков в настоящее время происходит спонтанно и не учитывает возможности потенциальной переработки. Многие шлаки, содержащие ценные и редкие элементы, представляют собой потенциальную руду. **Цель работы.** Изучение минерального (вещественного) состава шлаков Верхнесысертского железодобывающего завода, расположенного на юге Свердловской области (Средний Урал). **Используемые методы.** Химический состав шлака установлен на рентгенофлуоресцентном волновом спектрометре XRF 1800 фирмы Shimadzu, а состав минералов определен на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами. Фотографии минералов и их взаимоотношений друг с другом сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol. **Новизна.** Изучение и анализ вещественного состава шлаков проводился с использованием современной номенклатуры Международной минералогической ассоциации и применением классической минералогии. **Результат.** Впервые изучена минералогия железистых шлаков Верхнесысертского железодобывающего завода. Установлено, что данные шлаки сложены агрегатом фаялита и лайхунита и содержат обильную вкрапленность магнетита. Кроме того, в них присутствуют хромит, меррихьюит и нераскристаллизованное стекло. Данные шлаки являются отходами пудлингового производства железа, а температура их образования – 1200-1400°C. Лайхунит, возможно, является типоморфным минералом шлаков пудлингового процесса, так как технологическое перемешивание расплава приводит к его насыщению кислородом и окислению. **Практическая значимость.** Изученный шлак можно дополнительно перерабатывать. При использовании магнитной сепарации легко выделяется магнетит, который является рудой на железо, причем с ценными примесями хрома, ванадия и никеля. Сам шлак в виде блоков можно использовать как огнеупорный материал.

**Ключевые слова:** фаялит, лайхунит, магнетит, минералогия, шлаки пудлингового производства, Верхнесысертский железодобывающий завод

© Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В., 2024

### Для цитирования

Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В. Вещественный состав шлаков производства пудлингового железа (на примере Верхнесысертского завода, Средний Урал) // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2024. Т. 22. №2. С. 79-87. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2024-22-2-79-87>



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

## A MATERIAL COMPOSITION OF PUDDLING SLAGS (USING THE EXAMPLE OF THE VERKHNESYSERTSKY PLANT, THE MIDDLE URALS)

Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S., Zakharov A.V.

Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

**Abstract. Problem Statement (Relevance).** The Ural region, as a Russian center of metallurgy, over several centuries of work has accumulated a huge number of slag dumps, which are now practically unexplored, although they can be useful for the national economy. Unfortunately, slag disposal currently occurs spontaneously and does not take into account the possibility of potential recycling. Many types of slags, containing valuable and rare elements, represent potential ore. **Objectives.** The study is aimed at investigating a mineral (material) composition of slags from the Verkhnesysertsky Iron Works located in the south of the Sverdlovsk Region (the Middle Urals). **Methods Applied.** The chemical composition of slag was determined with an XRF 1800 X-ray fluorescence wave spectrometer by Shimadzu, and a composition of minerals was determined with a CAMECA SX 100 electron probe microanalyzer with five wave spectrometers. Photographs of minerals and their relationships with one another were taken using a JSM-6390LV scanning electron microscope by Jeol. **Originality.** The material composition of slags was studied and analyzed using the modern nomenclature of the International Mineralogical Association and the application of classic mineralogy. **Findings.** The authors are the first to study mineralogy of ferruginous slags from the Verkhnesysertsky Iron Works. It has been established that these slags are composed of an aggregate of fayalite and laihunite and contain abundant dissemination of magnetite. In addition, they contain chromite, merrhueite and non-crystallized glass. These slags are waste from puddling iron production, and temperature of their formation is 1200-1400°C. Laihunite may be a typomorphic mineral of the slags of the puddling process, because the technological mixing of the melt leads to its saturation with oxygen and oxidation. **Practical Relevance.** The slag under study can be further processed. When using a magnetic separation, it is easy to get magnetite, which is an ore for iron with valuable impurities of chromium, vanadium and nickel. The slag in the shape of blocks can be used as a refractory material.

**Keywords:** fayalite, laihunite, magnetite, mineralogy, puddling slags, Verkhnesysertsky Iron Works

### For citation

Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S., Zakharov A.V. A Material Composition of Puddling Slags (Using the Example of the Verkhnesysertsky Plant, the Middle Urals). *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2024, vol. 22, no. 2, pp. 79-87. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2024-22-2-79-87>

### Введение

Верхнесыертский железодельный завод расположен в 8 км к юго-западу от города Сысерть на современной западной окраине поселка Верхняя Сысерть (Свердловская область, Сыертский район). Он был основан в 1849 г. Павлом Дмитриевичем Соломирским (1798-1870), внуком известного заводчика А.Ф. Турчанинова. Предприятие сразу строилось как передельное, чтобы обеспечить переработку резко возросших объемов выплавляемого чугуна на реконструированном в тот момент Сыертском железодельном заводе. Первоначально на Верхнесыертском заводе действовало 7 кричных горнов, в которых контуазским способом делали полосовое железо. В 1854 г. завод полностью переделали под самое современное на тот момент пудлинговое производство, и в 1859 г. на предприятии запустили 6 пудлинговых и 5 сварочных печей. На тот момент на заводе работало около 350 мастеровых и простых работников. В 1861 г., после отмены крепостного права, завод стал работать с

перебоями, и практически сразу за долги был изъят из частной собственности и передан государству. В результате настойчивых ходатайств наследников А.Ф. Турчанинова предприятие в 1864 г. было возвращено П.Д. Соломирскому с рассрочкой уплаты долга на 24 года. Завод постепенно восстановил производство железа, а также началась его реконструкция. К сожалению, с 1870 г. на всех заводах Сыертского округа наступает упадок в связи со смертью хозяина.

В 1879 г. в Сыертский округ прибывает старший сын П.Д. Соломирского – Дмитрий Павлович (1838-1923), и работа предприятий оживает. На Верхнесыертском заводе железо начинают выпускать только к 1881 г. К этому времени было построено каменное здание для пудлингового производства, руины которого до сих пор сохранились на окраине поселка. На фабрике работали 4 пудлинговые и 3 газосварочные печи Сименса, а также 2 кузнечных горна и 2 машины для прокатки железа. Вокруг завода постепенно вырос небольшой поселок, так как многим рабочим было тяжело ходить на ночевку в город Сысерть. В

1883-1884 гг. из-за сильной засухи предприятие простаивало, но происходила модернизация производства. В 1890 г. на заводе были построены генераторы для действия газопудлинговых печей, а в 1894 г. сооружены новые сварочные печи. Завод постоянно развивался и наращивал производство железа. Так, в 1895 г. предприятие выдало почти 8 тыс. т металла. К сожалению, во время экономического кризиса 1900-1903 гг. завод постоянно сокращал выпуск железа и, в конце концов, в 1903 г. остановил свою работу. В 1912 г. Д.П. Соломирский продал все заводы Сысертского округа, в том числе и Верхнесысертский, иностранному акционерному обществу «Сысертский горный округ». В этом же году акции этой компании достались уже английскому акционерному обществу «Сысертская компания». Однако к восстановлению работы Верхнесысертского завода это не привело. С приходом советской власти остатки предприятия были национализированы, но иностранные акционеры успели всё ценное вывезти и распродать [1, 2].

Верхнесысертский завод за полвека своей работы почти все время использовал пудлинговый процесс для выплавки железа. Пудлингование было изобретено английским металлургом Генри Кортон в 1784 г. для переработки высокоуглеродистого хрупкого чугуна в мягкое низкоуглеродистое железо [3]. В рамках этого процесса чугун расплавляли совместно с кусками железистого шлака (при подаче воздуха и без смешивания с углем) и постоянно мешали расплав железным ломом, на который налипали частички чистого металла. В результате на ломе формировалась рыхлая тестоподобная крица железа весом 40-60 кг, которую уже вытаскивали из горна и отправляли далее в работу. Во время налипания железа расплав шлака постепенно кристаллизовался и его помешивание вызывало затруднение. Такая работа была очень трудоёмкой и выполняли её самые выносливые металлурги. На данный момент пудлинговый процесс получения железа устарел [3].

Изучение вещественного состава шлаков Верхнесысертского завода никем ранее не проводилось, поэтому мы и решили восполнить этот пробел настоящей статьёй.

#### Отбор образцов шлака и методы исследования

Шлаки Верхнесысертского завода рассеяны по всем окрестностям поселка, особенно их много отмечается вокруг руин завода и в рядом расположенной дамбе. Реконструкция дамбы происходила в советское время и, по всей видимости, большая часть шлакоотвала была использована для её отсыпки. В любом случае шлаковый материал является полностью доступным для отбора и изучения. Нами отбирались пробы вокруг и внутри заброшенного завода (привязка с GPS-навигатора – N 56°43'76.9'', E 60°74'19.6''), где остались фрагменты шлакоотвала и пудлинговых печей. Отобранные образцы шлака однообразны по внешнему виду, они черного цвета, пластинообразные, размером не более 50 см и с поверхности имеют

неровную бугристо-полосовидную поверхность, видимо из-за перемешивающих движений ломом. Шлаки на изломе практически не имеют пористости, они плотные и отличаются параллельно-шестоватым строением (за счет ориентированных игольчатых кристаллов основной массы). Все шлаки характеризуются слабой магнитностью и присутствием интенсивной побежалости в местах сколов. Количество пор в них не превышает 1-2%.

Все аналитические работы были проведены в Институте геологии и геохимии УрО РАН в лаборатории Физико-химических методов исследования. Химический состав шлака установлен на рентгенофлуоресцентном волновом спектрометре XRF 1800 фирмы Shimadzu (аналитик Л.А. Татарина). Химический состав минералов определен на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 с пятью волновыми спектрометрами (аналитик Н.Н. Фаррахова). Фотографии минералов и их взаимоотношений друг с другом сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LV фирмы Jeol с энергодисперсионной приставкой INCA Energy 450 X-Max 80 фирмы Oxford Instruments (аналитик Л.В. Леонова).

#### Полученные результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований нами установлено, что изученные шлаки сложены агрегатом фаялита и лайхунита и содержат обильную вкрапленность магнетита. Кроме того, в них присутствуют хромит, меррихьюит и нераскристаллизованное стекло. Химический состав шлака следующий (в вес.%): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,50; SiO<sub>2</sub> – 24,50; TiO<sub>2</sub> – 0,09; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,07; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,08; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,22; FeO<sub>общ</sub> – 72,00; MnO – 0,57; MgO – 0,53; CaO – 0,10; Na<sub>2</sub>O – 0,12; K<sub>2</sub>O – 0,19; Сумма 99,97. К сожалению, из-за высокого содержания железа в пробе, разделения его окисной и закисной формы не делалось. Потери при прокаливании не обнаружены, что указывает на хорошую сохранность породы и отсутствие вторичных изменений.

**Фаялит** (Fe<sup>2+</sup><sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]) является одним из главных породообразующих минералов шлака, он образует вытянутые скелетные кристаллы (обычные и футлярovidные), размером до 5 см по удлинению. Кристаллы обычно содержат пустоты, которые выполнены стеклом и рудным минералом. В краевой части индивидов часто отмечаются ориентированные включения, либо пустотелые, либо выполненные стеклом. Содержание фаялита около 40 об.% породы (рис. 1-4). По данным микронзондового анализа (табл. 1) индивиды имеют слабую зональность по магнию и железу, от центра к краю количество MgO падает с 1,9 до 1,3 мас.%, а FeO возрастает с 67,8 до 68,5 мас.%. При этом оливин относится к фаялиту с железистостью 95-96%. Из существенных примесей в минерале отмечаются магний (MgO до 1,9 мас.%) и марганец (MnO до 0,8 мас.%), что в пересчете на миналы дает 4,5% форстерита и 1% тейфрита. Интересно, что при кристаллохимическом пересчете в формулах фаялита всегда есть легкий дефицит в позиции кремния, что говорит о возможном присутствии окисного железа в минерале.

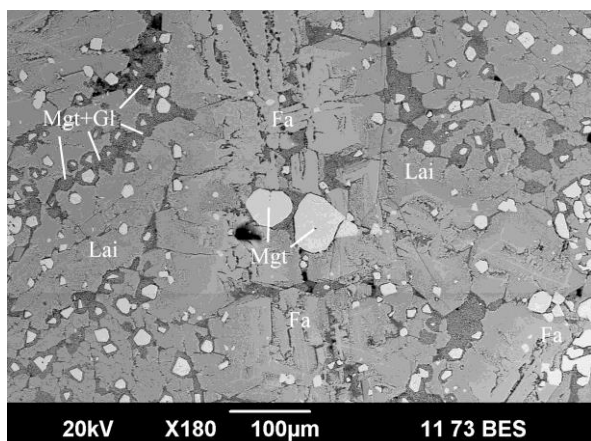


Рис. 1. Внешний вид шлака Верхнесыертского завода (Здесь и далее: фаялит (Fa), лайхунит (Lai), магнетит (Mgt), стекло (Gl)). BSE-фото  
 Fig. 1. View of slag from the Verkhnesyertsky Plant. Here and further below: fayalite (Fa), laihunite (Lai), magnetite (Mgt), glass (Gl). BSE photo

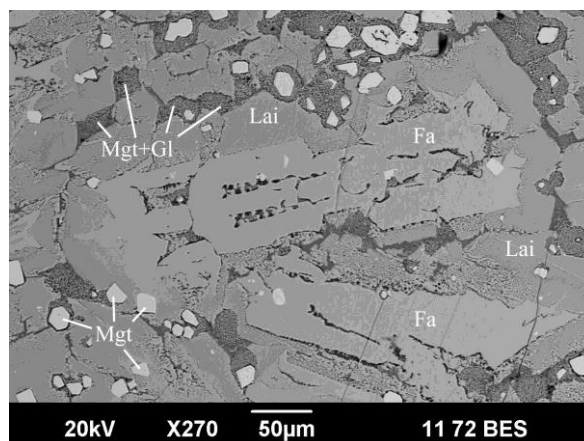


Рис. 2. Футляровидные кристаллы фаялита, обрастающие агрегатом лайхунита в матрице шлака. BSE-фото  
 Fig. 2. Case-like crystals of fayalite surrounded by a laihunite aggregate in a slag matrix. BSE photo

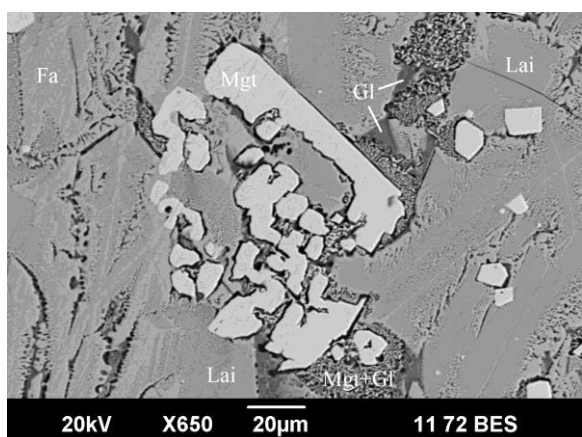


Рис. 3. Скелетный кристалл магнетита среди фаялит-лайхунитового агрегата в матрице шлака. BSE-фото  
 Fig. 3. Skeletal magnetite crystal among a fayalite-laihunite aggregate in a slag matrix. BSE photo

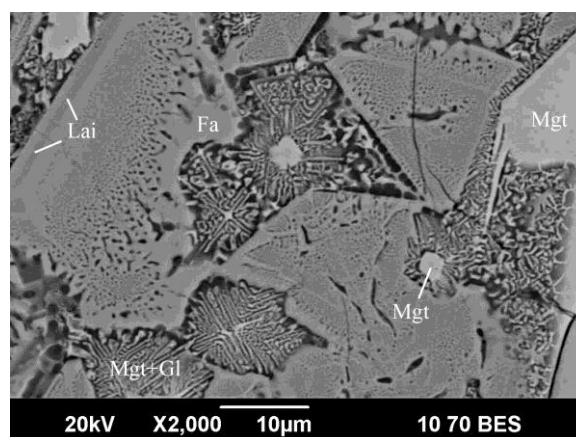


Рис. 4. Ориентированный распад магнетита в стекле в межзерновом пространстве агрегата фаялита и лайхунита. BSE-фото  
 Fig. 4. Oriented dissolution of magnetite in glass in the intergranular space of a fayalite and laihunite aggregate. BSE photo

Таблица 1. Химический состав фаялита из шлака Верхнесыертского завода, мас. %

Table 1. Chemical composition of fayalite from slag from the Verkhnesyertsky Plant, % wt.

| Номер анализа  | SiO <sub>2</sub>  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | NiO  | ZnO  | MnO  | MgO  | CaO  | Сумма  |
|--|---|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|------|------|--------|
| 1ц   | 28,97   | 0,03                           | 0,03                           | 67,85 | 0,17 | 0,07 | 0,82 | 1,87 | –    | 99,81  |
| 1кр  | 29,32   | –                              | 0,05                           | 68,01 | 0,10 | 0,04 | 0,73 | 1,52 | 0,01 | 99,78  |
| 2ц   | 29,19   | 0,09                           | 0,06                           | 68,22 | 0,13 | 0,08 | 0,70 | 1,46 | –    | 99,93  |
| 2кр  | 29,65   | 0,06                           | 0,02                           | 68,49 | 0,12 | 0,06 | 0,75 | 1,29 | 0,02 | 100,46 |
| 5  | 29,04   | 0,06                           | 0,06                           | 68,48 | 0,11 | –    | 0,72 | 1,50 | 0,01 | 99,98  |
| Кристаллохимическая формула минерала (пересчет на 3 катиона) |   |                                |                                |       |      |      |      |      |      |        |
| 1ц   | (Fe <sub>1,90</sub> Mg <sub>0,09</sub> Mn <sub>0,02</sub> Ni <sub>0,01</sub> ) <sub>2,02</sub> [Si <sub>0,98</sub> O <sub>4</sub> ] |                                |                                |       |      |      |      |      |      |        |
| 1кр  | (Fe <sub>1,91</sub> Mg <sub>0,08</sub> Mn <sub>0,02</sub> ) <sub>2,01</sub> [Si <sub>0,99</sub> O <sub>4</sub> ]                    |                                |                                |       |      |      |      |      |      |        |
| 2ц   | (Fe <sub>1,92</sub> Mg <sub>0,08</sub> Mn <sub>0,02</sub> ) <sub>2,02</sub> [Si <sub>0,98</sub> O <sub>4</sub> ]                    |                                |                                |       |      |      |      |      |      |        |
| 2кр  | (Fe <sub>1,92</sub> Mg <sub>0,07</sub> Mn <sub>0,02</sub> ) <sub>2,01</sub> [Si <sub>0,99</sub> O <sub>4</sub> ]                    |                                |                                |       |      |      |      |      |      |        |
| 5  | (Fe <sub>1,92</sub> Mg <sub>0,08</sub> Mn <sub>0,02</sub> ) <sub>2,02</sub> [Si <sub>0,98</sub> O <sub>4</sub> ]                    |                                |                                |       |      |      |      |      |      |        |

Примечание. ц – центр зерна, кр – край зерна.

В природе подобный высокожелезистый фаялит практически не встречается, за исключением древних докембрийских сильнометаморфизованных железистых осадков [4]. В шлаках фаялит с таким химическим составом также является редкостью, обычно он содержит какие-либо значимые примеси (цинк – в медеплавильных отходах, марганец – в сыродутных шлаках и т.д.). Высокожелезистый фаялит встречается только в отходах передельного производства железа, например он описывался нами в шлаках Мариинского завода, расположенного близ города Ревда [5].

**Лайхунит** ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2[\text{SiO}_4]_2$ ), как и фаялит, тоже является главным породообразующим минералом в шлаке. Содержание лайхунита также составляет около 40 об.% породы. Минерал обростает, хотя местами и корродирует фуллеровидные кристаллы фаялита, что хорошо видно в BSE-изображении (см. **рис. 1-4**). В центральной части индивидов содержит включения рудного минерала, а в краевой части – ориентированные полости. Микронзондовые анализы показали вполне однородный химический состав, который хорошо соответствует и пересчитывается на другой минерал из группы оливина – феррифаялит (устар. назв.) или лайхунит (**табл. 2**). Из значимых примесей в минерале отмечаются магний (MgO до 1,2 мас.%), марганец (MnO до 0,8 мас.%) и алюминий ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 0,5 мас.%).

На данный момент считается, что лайхунит является исключительно продуктом оксидизации фаялита [6]. В природе лайхунит встречается еще реже, чем фаялит, так как обычно его замещает. Он установлен в метеоритах, докембрийских метаморфических месторождениях железа и риолитах [7]. Как феррифаялит, он описывался в горелых терриконах Челябинского угольного бассейна, расположенных близ города Коркино [8]. В металлургических шлаках лайхунит тоже отмечается, хотя и нечасто, например он упоминался в древних медных шлаках юго-востока Болгарии [9]. Возможно, это связано с тем, что в некоторых случаях лайхунит путают с фаялитом (из-за близости

химических составов, рамановских спектров и др.), как, например, во время изучения железных шлаков сыродутного производства романского периода, обнаруженных в Испании [10].

**Магнетит** ( $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ) образует в шлаке рассеянную вкрапленность в виде отдельных октаэдрических, обычных и скелетных кристаллов размером до 90-100 мкм (см. **рис. 1-3**). Его содержание в шлаке не превышает 15 об.%, при этом большая часть магнетита сосредоточена в межзерновом пространстве фаялит-лайхунитового агрегата, где образует эффектные формы ориентированного распада в стекле (см. **рис. 4**). Местами распад образует форму скелетного октаэдрического кристалла. По данным микронзондового анализа рудный минерал относится к магнетиту и отличается неоднородным составом (**табл. 3**), в первую очередь за счет большой вариации по хром ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 0,4 до 25,5 мас.%). Таким образом, в шлаке встречаются три типа шпинелида: практически чистый беспримесный магнетит (см. **табл. 3**, анализ 1), хромсодержащий (см. **табл. 3**, анализы 2-4) и хромистый магнетит (см. **табл. 3**, анализ 5). Последний характерен для крупных индивидов, где слагает краевые зоны, а в центре располагается хромит. Магнетит без примесей образует мелкие кристаллы и ориентированный распад в стекле, а предельно хромистый с содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 23,2 до 25,5 мас.% образует каймы вокруг хромита. При этом основная масса магнетита, рассеянного по матрице шлака, является хромсодержащей с количеством  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 1,8 до 9,8 мас.% и содержит ценные примеси ванадия ( $\text{V}_2\text{O}_5$  до 0,5 мас.%) и никеля (NiO до 0,2 мас.%).

Магнетит является одним из самых распространенных шпинелидов в природе. Он встречается практически везде – от магматических пород до метеоритов и кор выветривания, вполне обычный минерал для шлаков производства меди и железа [11, 12]. На уральских объектах нами упоминался магнетит в медных шлаках Сысертского железнорудного завода [13].

Таблица 2. Химический состав лайхунита из шлака Верхнесысертского завода, мас.%.  
Table 2. Chemical composition of laihunite from slag from the Verkhnesyertsy Plant, % wt.

| Номер анализа   | SiO <sub>2</sub>   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | NiO  | MnO  | MgO  | Сумма  |
|---|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|--------|
| 1   | 34,56  | 0,05                           | 0,37                           | 45,40                          | 18,59 | 0,04 | 0,73 | 1,19 | 100,93 |
| 2   | 35,52  | 0,02                           | 0,43                           | 45,81                          | 17,57 | 0,10 | 0,66 | 1,20 | 101,31 |
| 3   | 34,81  | 0,04                           | 0,42                           | 45,16                          | 18,62 | 0,01 | 0,68 | 0,81 | 100,54 |
| 4   | 34,99  | –                              | 0,42                           | 45,43                          | 18,44 | 0,04 | 0,68 | 0,71 | 100,71 |
| 5   | 34,22  | –                              | 0,47                           | 44,95                          | 18,82 | 0,02 | 0,75 | 0,53 | 99,76  |
| Кристаллохимическая формула минерала (пересчет на 5 катионов) |  |                                |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 1   | $(\text{Fe}_{0,89}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,04})_{1,03}(\text{Fe}_{1,96}\text{Al}_{0,03})_{1,99}[\text{Si}_{1,98}\text{O}_8]$                 |                                |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 2   | $(\text{Fe}_{0,84}\text{Mg}_{0,10}\text{Mn}_{0,03}\text{Ni}_{0,01})_{0,98}(\text{Fe}_{1,97}\text{Al}_{0,03})_{2,00}[\text{Si}_{2,02}\text{O}_8]$ |                                |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 3   | $(\text{Fe}_{0,90}\text{Mg}_{0,07}\text{Mn}_{0,03})_{1,00}(\text{Fe}_{1,96}\text{Al}_{0,03})_{1,99}[\text{Si}_{2,01}\text{O}_8]$                 |                                |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 4   | $(\text{Fe}_{0,90}\text{Mg}_{0,06}\text{Mn}_{0,03})_{0,99}(\text{Fe}_{1,97}\text{Al}_{0,03})_{2,00}[\text{Si}_{2,01}\text{O}_8]$                 |                                |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 5   | $(\text{Fe}_{0,91}\text{Mg}_{0,05}\text{Mn}_{0,04})_{1,00}(\text{Fe}_{1,97}\text{Al}_{0,03})_{2,00}[\text{Si}_{2,00}\text{O}_8]$                 |                                |                                |                                |       |      |      |      |        |

Примечание. Здесь и далее расчет окисного и закисного железа производился согласно стехиометрии минерала.

Таблица 3. Химический состав магнетита из шлака Верхнесыертского завода, мас. %  
Table 3. Chemical composition of magnetite from slag from the Verkhnesyertsy Plant, % wt.

| Номер анализа  | SiO <sub>2</sub>  | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | NiO  | MnO  | MgO  | Сумма  |
|--|---|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|------|--------|
| 1  | 0,90  | 0,10             | 0,89                           | 0,25                          | 0,40                           | 65,93                          | 32,28 | 0,11 | 0,16 | 0,21 | 101,24 |
| 2  | 0,88  | 0,37             | 1,06                           | 0,30                          | 1,82                           | 63,54                          | 32,62 | 0,18 | 0,12 | 0,10 | 100,99 |
| 3  | 0,81  | 0,24             | 1,14                           | 0,27                          | 5,23                           | 60,33                          | 32,43 | 0,20 | 0,09 | 0,11 | 100,84 |
| 4  | 0,44  | 0,01             | 1,18                           | 0,13                          | 9,80                           | 56,74                          | 31,49 | 0,09 | 0,16 | 0,22 | 100,27 |
| 5  | 0,34  | 0,31             | 1,38                           | 0,51                          | 25,54                          | 39,93                          | 31,93 | 0,15 | 0,12 | 0,22 | 100,43 |
| Кристаллохимическая формула минерала (пересчет на 3 катиона) |   |                  |                                |                               |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 1  | $(\text{Fe}_{1,01}\text{Mg}_{0,01}\text{Mn}_{0,01})_{1,03}(\text{Fe}_{1,88}\text{Al}_{0,04}\text{Si}_{0,03}\text{Cr}_{0,01}\text{V}_{0,01})_{1,97}\text{O}_4$                 |                  |                                |                               |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 2  | $(\text{Fe}_{1,02}\text{Mg}_{0,01}\text{Ni}_{0,01})_{1,04}(\text{Fe}_{1,81}\text{Cr}_{0,05}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,03}\text{V}_{0,01}\text{Ti}_{0,01})_{1,96}\text{O}_4$ |                  |                                |                               |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 3  | $(\text{Fe}_{1,01}\text{Mg}_{0,01}\text{Ni}_{0,01})_{1,03}(\text{Fe}_{1,71}\text{Cr}_{0,16}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,03}\text{V}_{0,01}\text{Ti}_{0,01})_{1,97}\text{O}_4$ |                  |                                |                               |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 4  | $(\text{Fe}_{1,00}\text{Mg}_{0,01}\text{Mn}_{0,01})_{1,02}(\text{Fe}_{1,62}\text{Cr}_{0,29}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,02})_{1,98}\text{O}_4$                                |                  |                                |                               |                                |                                |       |      |      |      |        |
| 5  | $(\text{Fe}_{1,00}\text{Mg}_{0,01})_{1,02}(\text{Fe}_{1,13}\text{Cr}_{0,76}\text{Al}_{0,06}\text{V}_{0,01}\text{Ti}_{0,01}\text{Si}_{0,01})_{1,98}\text{O}_4$                 |                  |                                |                               |                                |                                |       |      |      |      |        |

**Хромит** (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) в шлаке встречается редко, он слагает центральные части крупных индивидов хромсодержащего магнетита размером не более 50 мкм. В BSE-изображении хромит выглядит более темным, чем магнетит. По данным микронзондового анализа химический состав минерала следующий (в мас.%, среднее из 4-х анализов): SiO<sub>2</sub> – 0,28; TiO<sub>2</sub> – 0,18; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,90; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 36,50; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,44; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 28,18; FeO – 31,70; MnO – 0,17; MgO – 0,32; сумма 99,67. Пересчет дает такую эмпирическую формулу: (Fe<sub>0,99</sub>Mg<sub>0,02</sub>Mn<sub>0,01</sub>)<sub>1,02</sub>(Cr<sub>1,08</sub>Fe<sub>0,79</sub>Al<sub>0,08</sub>V<sub>0,01</sub>Ti<sub>0,01</sub>Si<sub>0,01</sub>)<sub>1,98</sub>O<sub>4</sub>, то есть он является железистым хромитом с высоким содержанием минала магнетита (до 40%). В литосфере хромит является обычным минералом ультрабазитов и связанных с ними хромититов [14]. В металлургических шлаках хромшпинелид встречается достаточно редко. Например, нами на уральских заводах хромит фиксировался только в шлаках Мариинского передельного [5] и Режского никелевого [15] предприятий.

**Стекло** является редкой фазой для данного шлака, содержание которой не превышает 5 об.%. Стекло встречается исключительно совместно с магнетитом (см. рис. 1-4), выполняя интерстиции в фаялит-лайхунитовом агрегате. При этом на контакте с оливинами местами фиксируются участки чистого стекла (без включений магнетита), вполне пригодные для микронзондового анализа, размером до 15-20 мкм. Химический состав стекла неоднородный (в мас. %): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,78-5,54; SiO<sub>2</sub> – 43,72-46,03; TiO<sub>2</sub> – 0,29-0,47; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15,21-16,08; FeO – 29,40-32,76; MnO – 0,58-0,95; CaO – 0,86-2,20; Na<sub>2</sub>O – 0-0,49; K<sub>2</sub>O – 0,30-0,98; сумма 96,28-98,81. Судя по недостатку суммы анализов, вещество содержит небольшое количество воды. На петрохимической диаграмме TAS для вулканических пород [16] данное стекло попадет в поле низкощелочных базальтов.

**Меррихьюит** ((K,Na)<sub>2</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>5</sub>[Si<sub>12</sub>O<sub>30</sub>]) слагает крайне редкие изометричные и удлинённые индивиды размером до 5 мкм среди стекла, которое образует

включения в фаялите. По данным микронзондового анализа минерал имеет следующий состав (в мас.%, среднее из 2-х анализов): SiO<sub>2</sub> – 60,15; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,04; FeO – 30,42; MnO – 0,38; Na<sub>2</sub>O – 1,97; K<sub>2</sub>O – 5,02; сумма 98,98, что хорошо соответствует меррихьюиту из группы миларита-осумилита. Кристаллохимический пересчет на эмпирическую формулу это подтверждает: (K<sub>1,25</sub>Na<sub>0,74</sub>)<sub>1,99</sub>(Fe<sub>4,96</sub>Mn<sub>0,06</sub>)<sub>5,02</sub>[(Si<sub>11,74</sub>Al<sub>0,25</sub>)<sub>11,99</sub>O<sub>30</sub>]. Образование такого интересного и специфического минерала, возможно, связано с попаданием в железистый расплав кварцевых песчинок (дело в том, что иногда поддоны для пудлингового процесса делали из песка [3]). В природе меррихьюит встречается редко, обычно как минерал метеоритов (хондритов), где он, собственно, и был впервые открыт [17], и реже – базальтоидов [18]. В шлаках меррихьюит до данного момента не описывался, при этом сам осумилит отмечался в горелых отвалах угольных месторождений [8].

Исследованная минералогия шлаков Верхнесыертского завода указывает на то, что рудами для получения железа являлись бурые железняки из кор выветривания по ультраосновным породам. Об этом говорит обогащение практически всех минералов хромом и никелем, вплоть до появления собственного минерала хрома – хромита. То есть сначала апоультраосновные бурые железняки доменным процессом переплавлялись на Сыертском заводе в чугуны, который уже в смеси с железистыми шлаками на Верхнесыертском заводе с помощью пудлингового процесса очищался до железа. По литературным данным температура плавления чугуна в пудлинговом процессе составляла 1200-1400°C, причем чем больше в чугуне выгорало углерода, тем выше становилась температура расплава [3].

Находка лайхунита в изученных шлаках позволяет нам сделать интересные выводы. Во-первых, этот оливин, по всей видимости, является типоморфным минералом шлаков пудлингового производства, так как при постоянном помешивании расплава происходит его насыщение кислородом и образование в шла-

ках сильно окисленных фаз. Во-вторых, взаимоотношения минералов в данном шлаке показывают, что лайхунит может сразу кристаллизоваться в виде самостоятельного минерала, а не только замещать, как считалось ранее [6], уже имеющуюся матрицу фаялита. В-третьих, распространение лайхунита в металлургических шлаках может быть гораздо более широким, так как его путают с похожим фаялитом. Особенно это касается сильножелезистых шлаков, получаемых в резко окислительных условиях.

Изученный шлак можно использовать во вторичной переработке. В нем в больших количествах находится магнетит, который сам по себе является рудой на железо, причем с ценными примесями хрома, ванадия и никеля. При этом магнетит легко можно выделить, применяя магнитную сепарацию. Верхнесысертский шлак в виде породы вполне можно использовать как огнеупорный материал. Он прочный, массивный (практически не содержит поры) и часто формованный (почти все образцы имеют форму плитняка).

### Заключение

Таким образом, впервые изучена минералогия железистых шлаков Верхнесысертского железоделательного завода. Установлено, что изученные шлаки сложены агрегатом фаялита и лайхунита и содержат обильную вкрапленность магнетита. Кроме того, в них присутствуют хромит, меррихьюит и нераскристаллизованное стекло. Лайхунит, возможно, является типоморфным минералом шлаков пудлингового процесса, так как постоянное технологическое перемешивание расплава приводит к его насыщению кислородом и окислению. Изученные шлаки являются отходами пудлингового производства железа, а температура их образования 1200-1400°C.

### Список источников

1. Металлургические заводы Урала XVII – XX вв. Энциклопедия / под ред. В.В. Алексева. Екатеринбург: Изд-во Академкнига, 2001. 536 с.
2. Савичев А.А. Архитектурное достояние Сысерти. Ч. 1. Исторический центр. Екатеринбург: Изд-во «Уральский рабочий», 2018. 200 с.
3. Металлургия и время. Энциклопедия. В 4 т. Т. 2. Фундамент индустриальной цивилизации. Возрождение и Новое время / Карабасов Ю.С., Черноусов П.И., Коротченко Н.А., Голубев О.В. М.: Изд-во «Дом МИСиС», 2011. 216 с.
4. Frisch T., Herd R.K. Highly metamorphosed iron formation on Arcedeckne Island, Boothia Peninsula, Arctic Canada, and the paragenesis of harrisonite,  $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})_6(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$  // *Canadian Mineralogist*. 2010, vol. 48, no. 4, pp. 1005-1024. DOI: 10.3749/canmin.48.4.1005
5. Козлов П.С., Ерохин Ю.В. Новые данные по фаялитовому шлаку Маринского передельного завода // *Минералогия техногенеза*. 2013. №14. С. 67-76.
6. Laihunitization as a mechanism of olivine oxidation / Khisina N.R., Khranov D.A., Kleschev A.A., Lang-

- er K. // *European Journal of Mineralogy*. 1998, vol. 10, pp. 229-238.
7. Fayalite oxidation processes in Obsidian Cliffs rhyolite flow, Oregon / Martin A.M., Medard M., Devovard B., Keller L.P., Richter K., Devidal J.-L., Rahman Z. // *American Mineralogist*. 2015, vol. 100, pp. 1153-1164. DOI: 10.2138/am-2014-5042
8. Чесноков Б.В., Щербакова Е.П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.
9. Tzankova N., Stavrakeva D. Mineralogical study of archaeological cooper slags found in the area of Krushevets Village, SE Bulgaria // *Geologica Balcanica*. 2020, vol. 49, no. 2, pp. 3-23.
10. Mineralogical characterization of slags from the Oiola Site (Biscay, Spain) to assess the development in bloomery iron smelting technology from the Roman Period to the Middle Ages / Portillo-Blanco H., Zuluaga M.C., Ortega L.A., Alonso-Olazabal A., Cepeda-Ocampo J.J., Salcedo A.M. // *Minerals*. 2020, vol. 10, article 321. DOI: 10.3390/min10040321
11. Береговский В.И., Кистяковский Б.Б. Металлургия меди и никеля. М.: Металлургия, 1971. 456 с.
12. Piatak N.M., Seal II R.R. Mineralogy and environmental geochemistry of historical iron slag, Hopewell Furnace National Historic Site, Pennsylvania, USA // *Applied Geochemistry*. 2012, vol. 27, no. 3, pp. 623-643. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.12.011
13. Минералогия медных шлаков Сысертского железоделательного завода, Средний Урал / Ерохин Ю.В., Пономарев В.С., Захаров А.В., Леонова Л.В. // *Минералогия*. 2023. Т. 9. №2. С. 30-40. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-3
14. Петрология и хромитоносность ультраосновного массива Рай-Из (Полярный Урал) / Вахрушева Н.В., Ширяев П.Б., Степанов А.Е., Богданова А.Р. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2017. 265 с.
15. Ерохин Ю.В. Минералогия шлаков Режевского никелевого завода // *Минералогия техногенеза*. 2012. №13. С. 50-64.
16. A chemical classification of volcanic rocks based on the Total-Alkali-Silica diagram / Bas M.J.L., Maitre R.W.L., Streckeisen A., Zanettin B. // *Journal of Petrology*. 1986, vol. 27, no. 3, pp. 745-750. DOI: 10.1093/petrology/27.3.745
17. Dodd R.T., Van Schmus W.R., Marvin U.B. Merrihueite, a new alkali-ferromagnesian silicate from the Mezö-Madaras chondrite // *Science*. 1965, vol. 149, pp. 972-974. DOI: 10.1126/science.149.3687.972
18. Neue mineralfunde im oststeirischen Vulkangebiet / Postl W., Taucher J., Moser B. // *Mitteilungen der Abteilung Mineralogie am Landesmuseum Joanneum*. 1996, vol. 60-61, pp. 3-76.

### References

1. Alekseev V.V. *Metallurgicheskie zavody Urala XVII – XX vv. Entsiklopediya* [Metallurgical plants of the Urals in the 17<sup>th</sup> – 20<sup>th</sup> centuries. Encyclopedia]. Yekaterin-

- burg: Academic Book Publishing House, 2001, 536 p. (In Russ.)
- Savichev A.A. *Arkhitekturnoe dostoyanie Syserti. Chast 1. Istoricheskiy tsentr* [Architectural heritage of Sysert. Part 1. Historical center]. Yekaterinburg: Ural Worker Publishing House, 2018, 200 p. (In Russ.)
  - Karabasov Yu.S., Chernousov P.I., Korotchenko N.A., Golubev O.V. *Metallurgiya i vremya. Entsiklopediya. V 4 t. T. 2. Fundament industrialnoy tsivilizatsii. Vozrozhdenie i Novoe vremya.* [Metallurgy and time. Encyclopedia. In 4 volumes. Vol. 2. Foundation of the industrial civilization. The Renaissance and Modern Period]. Moscow: Moscow Institute of Steel and Alloys, 2011, 216 p. (In Russ.)
  - Frisch T., Herd R.K. Highly metamorphosed iron-formation on Arcedekne Island, Boothia Peninsula, Arctic Canada, and the paragenesis of harrisonite,  $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})_6(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)_2$ . *Canad. Miner.* 2010;48(4): 1005-1024. DOI:10.3749/canmin.48.4.1005
  - Kozlov P.S., Erokhin Yu.V. New data on fayalite slag from of the Mariinsky Processing Plant. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Technogenesis Mineralogy]. 2013;(14): 67-76. (In Russ.)
  - Khisina N.R., Khramov D.A., Kleshev A.A., Langer K. Laihunitization as a mechanism of olivine oxidation. *European Journal of Mineralogy.* 1998;10:229-238.
  - Martin A.M., Medard M., Devovard B., Keller L.P., Righter K., Devidal J.-L., Rahman Z. Fayalite oxidation processes in Obsidian Cliffs rhyolite flow, Oregon. *American Mineralogist.* 2015;100:1153-1164. DOI:10.2138/am-2014-5042
  - Chesnokov B.V., Shcherbakova E.P. *Mineralogiya gorelykh otvalov Chelyabinskogo ugolnogo basseyna (opyt mineralogii tekhnogeneza)* [Mineralogy of burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin (the experience of technogenesis mineralogy)]. Moscow: Science, 1991, 152 p. (In Russ.)
  - Tzankova N., Stavrakeva D. Mineralogical study of archaeological cooper slags found in the area of Krushevets Village, SE Bulgaria. *Geologica Balcanica.* 2020;49(2):3-23.
  - Portillo-Blanco H., Zuluaga M.C., Ortega L.A., Alonso-Olazabal A., Cepeda-Ocampo J.J., Salcedo A.M. Mineralogical characterization of slags from the Oiola Site (Biscay, Spain) to assess the development in bloomery iron smelting technology from the Roman Period to the Middle Ages. *Minerals.* 2020;10:321. DOI: 10.3390/min10040321
  - Beregovsky V.I., Kistyakovskiy B.B. *Metallurgiya medi i nikelya* [Metallurgy of copper and nickel]. Moscow: Metallurgy Publishing House, 1971, 456 p. (In Russ.)
  - Piatak N.M., Seal II R.R. Mineralogy and environmental geochemistry of historical iron slag, Hopewell Furnace National Historic Site, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry.* 2012;27(3):623-643. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2011.12.011
  - Erokhin Yu.V., Ponomarev V.S., Zakharov A.V., Leonova L.V. Mineralogy of copper slags of the Sysert iron-working plant, the Middle Urals. *Mineralogiya* [Mineralogy]. 2023;9(2):30-40. (In Russ.) DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-3
  - Vakhrusheva N.V., Shiryaev P.B., Stepanov A.E., Bogdanova A.R. *Petrologiya i khromitonosnost ultraosnovnogo massiva Rai-Iz (Polyarnyi Ural)* [Petrology and chromite content of the Rai-Iz ultramafic massif (the Polar Urals)]. Yekaterinburg: Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2017, 265 p. (In Russ.)
  - Erokhin Yu.V. Mineralogy of slags from the Rezhvesky Nickel Plant. *Mineralogiya tekhnogeneza* [Technogenesis Mineralogy]. 2012;(13):50-64. (In Russ.)
  - Bas M.J.L., Maitre R.W.L., Streckeisen A., Zanettin B. A chemical classification of volcanic rocks based on the Total-Alkali-Silica diagram. *Journal of Petrology.* 1986;27(3):745-750. DOI: 10.1093/petrology/27.3.745
  - Dodd R.T., Van Schmus W.R., Marvin U.B. Merrihueite, a new alkali-ferromagnesian silicate from the Mezö-Madaras chondrite. *Science.* 1965;149:972-974. DOI:10.1126/science.149.3687.972
  - Postl W., Taucher J., Moser B. Neue Mineralfunde im oststeirischen Vulkangebiet. *Mitteilungen der Abteilung Mineralogie am Landesmuseum Joanneum.* 1996;60-61:3-76.

Поступила 16.01.2024; принята к публикации 14.02.2024; опубликована 27.06.2024  
Submitted 16/01/2024; revised 14/02/2024; published 27/06/2024

**Ерохин Юрий Викторович** – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия.  
Email: erokhin-yu@yandex.ru. ORCID 0000-0002-0577-5898

**Пonomarev Владимир Сергеевич** – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия. Email: p123v@yandex.ru. ORCID 0000-0002-1651-1281

**Захаров Анатолий Владимирович** – научный сотрудник, Институт геологии и геохимии имени академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Екатеринбург, Россия.  
Email: zakharov-zav@yandex.ru. ORCID 0000-0001-8790-7892



**Yury V. Erokhin** – PhD (Geology and Mineralogy), Lead Researcher, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia.  
Email: erokhin-yu@yandex.ru. ORCID 0000-0002-0577-5898

**Vladimir S. Ponomarev** – PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia.  
Email: p123v@yandex.ru. ORCID 0000-0002-1651-1281

**Anatoly V. Zakharov** – Researcher, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia.  
Email: zakharov-zav@yandex.ru. ORCID 0000-0001-8790-7892