

Technology of inorganic substances

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

<https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.103>

Volume 6, Number 444 (2020), 95 – 101

UDC: 541.13;

IRSTI: 31.15.33; 61.31.59

А.Б. Маханбетов¹, Э.М. Ли², Т.Э. Гаипов¹, Б.Э. Мырзабеков³

¹ТОО «Alcorlabs», Алматы, Казахстан;

²Филиал РГП «НЦ КПМС РК» ГНПОПЭ «Казмеханобр», Алматы, Казахстан;

³АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казахстан

ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПРОБЫ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КАРАМОЛА»

Аннотация. В данной работе изучены вещественный состав руды месторождения «Карамола». На исследования по изучению вещественного состава поступила пробы марганцевой руды месторождения «Карамола» крупностью 0-120 мм.

Марганцевая минерализация пробы представлена минеральными рядами полианиита-пиролюзита и вадапсиломелана. Минеральные выделения представляют собой кристаллические землистые структуры и смешанные образования.

Оксиды марганца распространены практически по всей массе породы. Представлены раскристаллизованными гелевыми образованиями, сажистыми, скелетными структурами.

Рудные гели пропитывают породу по трещинам, просечкам, пустотам выщелачивания, по порам, плоскостям спайности и проникают между чешуйками слоистых минералов и образуют в массе породы самые разнообразные формы: отдельные штрихи, нитевидные просечки, прожилки, каемки, прослойки, гнезда.

Замещающие растворы носят кремнистый или марганцово-кремнистый характер и окрашивают породу в соответствующий цвет минеральными микрочастицами: черными – марганец, красными и рыжими – железо. Породообразующие минералы представлены в основном кварцем.

Определен гранулометрический состав пробы руды, дробленной до класса минус 2,0+0 мм.

Ключевые слова: руда, марганец, минералогия, вещественный состав, гранулометрический состав.

Основным потребителем – до 95% производимого товарного марганца – является черная металлургия [1].

Прежде всего, марганец служит десульфуризатором, способным переводить в шлак серу. Другое важное свойство марганца – способствовать образованию жидких шлаков, что позволяет отделять металлы в конце плавки. Не менее важное свойство марганца – способность восстанавливать окислы железа и связывать почти весь находящийся в расплаве кислород, тем самым значительно повышая физические свойства стали. Кроме того, марганец обладает легирующими свойствами - незначительная (1-2%) его присадка к стали заметно повышает ее физические свойства (ковкость, твердость, износостойкость). Марганец применяется также при производстве сплавов с другими металлами. Так сплав манганин, содержащий 83% меди, 4% никеля и 8-13% марганца обладает большим электрическим сопротивлением и применяется в электротехнике. Медно-марганцевые сплавы с содержанием 4-5% марганца применяются для изготовления лопастей турбин. Ряд марганцевых сплавов применяется при изготовлении оборудования для химической и пищевой промышленности [2-5].

В черной металлургии марганец применяется преимущественно в виде ферромарганца. Другой марганцевый сплав – силикомарганец – используется как комплексный раскислитель при плавке малоуглеродистого и среднеуглеродистого ферромарганца [6-10]. Металлический марганец (95-99% марганца) используют в основном при выплавке нержавеющей и других специальных сталей. Значительно реже для легирования чугуна и стали используются концентраты и товарная марганцевая руда [11-15]. Около 10% марганца используется для изготовления сухих электрических батарей, в стекольном деле для обесцвечивания стекла, в медицинских препаратах, в пищевой промышленности [16-20].

Проба руды месторождения «Карамола» представляет зону выветривания по толще метаморфизованных силикатных черноцветных марганецсодержащих пород. Проба представлена кусковым материалом черного цвета размером кусков 70-120 мм.

С поверхности руды представлены марганцевыми шляпами. Минералы первичных руд - браунит, гаусманит, менее развиты мanganит и псиломелан, встречаются родонит, бустамит, гематит, мanganокальцит, тифроит. Широко развит кварц. Присутствуют также пирит, в незначительном количестве – халькопирит.

На рисунке 1 - приведен образец, составляющий пробу руды.



Рисунок 1 – Минералы марганца

Среднее содержание марганца 26,0%, железа 0,90-1,71%, фосфора 0,60%, серы 0,41%, кварца 53,20%, глинозема 0,44-7,66%, окиси титана 0,04-0,16%, извести 1,0-5,72%, свинца и цинка до 0,04%.

В марганцевых прожилках наблюдаются вкрапления зерен пирита размером от 0,1 мм и 1,5 мм (преобладают 0,25-0,6 мм) и гнезда марганцевых минералов величиной 2,0-5,0 мм, приуроченные к областям раздувов и растресканий. Оксиды марганца распространены практически по всей массе породы, представлены раскристаллизованными гелевыми образованиями, сажистыми, скелетными структурами.

Непосредственно в массеrudовмещающей толщи присутствуют отдельные аморфные вкрапления марганцевых минералов и сульфидов железа (пирит). Величина вкрапленников от 1,0-2,0 мм до 0,01 мм, преобладают 0,05-0,13 мм.

Около 9,0% от оксидов марганца в пробе приходится на кристаллически-зернистые соединения, 15,0% – на землистые структуры, а 12,0% составляют примазки и налеты.

В выделениях величиной 0,001-0,002 мм по границам оксидов наблюдались единичные точечные выделения куприта.

Из таблицы 1 следует, что при дроблении исходной руды крупностью 120 мм до минус 2,0+0 мм 73,03% представлен классом минус 2,0+0,2 мм, 26,97% - классом минус 0,2+0 мм.

Основные капитальные и эксплуатационные затраты на обогатительных фабриках связаны с процессами дробления и измельчения. Главными характеристиками, на основании которых рассчитываются параметры (размеры, мощность) промышленных дробилок являются пределы прочности руды, а также индексы дробимости, определяемые по методике Бонда.

Таблица 1 – Результаты гранулометрического состава пробы руды

Крупность класса, мм	Выход, %
-2+1	27,04
-1+0,5	20,27
-0,5+0,2	25,72
-0,2+0,1	5,97
-0,1+0,071	3,81
-0,071+0,044	5,23
-0,044+0,030	2,22
-0,030+0	9,74
Итого	100,0

По методике Бонда дробимость и измельчаемость характеризуется «индексом чистой работы» Wi ($\text{kBt}\cdot\text{ч}/\text{т}$), то есть количеством электроэнергии необходимой для дробления одной тонны руды до определенной крупности.

С учетом полученных значений «индексов чистой работы» определяется схема рудоподготовки и производится выбор дробильно-измельчительного оборудования.

Для определения коэффициента «чистой работы» при дроблении (индекс Бонда) проведен ситовой анализ пробы исходной руды в количестве 81,6 кг. По ширине разгрузочной щели выделен класс 25 мм.

Индекс «чистой работы» определялся по формуле Бонда:

$$\frac{(N_3 - N_{xx})}{Q} = \frac{10 \times Wi \times \left(\sqrt{\frac{F_{80}}{P_{80}}} - 1 \right)}{\sqrt{F_{80}}},$$

где N_3 – мощность, потребляемая дробилкой при дроблении, кВт; N_{x-x} – мощность холостого хода дробилки, кВт; Q – производительность дробилки, т/ч; Wi – индекс «чистой работы» дробления, $\text{kBt}\cdot\text{ч}^0,5/\text{т}$; F_{80} , P_{80} – размеры квадратных отверстий сит, через которые проходит 80% соответственно исходного питания и разгрузки дробилки, мкм.

Опыт по определению коэффициента «чистой работы» проводился на дробилке ЩДС – 2,5×4, на которой установлен двигатель АОП 2 – 72 с техническими характеристиками:

- мощностью - 22 кВт;
- $\cos \alpha$ - 0,77;
- U - 380 V.

Для определения мощности холостого хода произведен замер тока холостого хода прибором Ц 4505М, $I_{x-x} = 28,7\text{A}$.

В таблице 2 и 3 приведены гранулометрическая характеристика исходной и дробленой руды.

Таблица 2 - Гранулометрическая характеристика исходной руды

Размер сита, мм	Выход классов, оставшихся на сите, %		Суммарный выход классов, пропущенных через сито, %
	частный	суммарный	
120	-	-	100,0
80	67,15	67,15	32,85
45	22,55	89,70	10,30
30	6,13	95,83	4,17
25	4,17	100,0	-
Итого	100,0	-	-

Таблица 3 - Гранулометрическая характеристика дробленой руды

Размер сита, мм	Выход классов, оставшихся на сите, %		Суммарный выход классов, прошедших через сито, %
	частный	суммарный	
25	-	-	100,0
20	7,05	7,05	92,95
12	24,94	31,99	68,01
6	28,98	60,97	39,03
3	15,38	76,35	23,65
0,5	15,63	91,98	8,02
-0,5	8,02	100,0	-
Итого	100,0	-	-

Таблица 4 - Показатели дробления пробы руды

Наименование показателей	Единица измерения	Значения
Производительность, Q	т/ч	3,58
Мощность, потребляемая при дроблении, N	кВт	16,81
Мощность холостого хода, N _{х-х}	кВт	14,53
F ₈₀ – размеры отверстий сита, через которые проходит 80 % исходного продукта	мкм	108000
P ₈₀ – размеры отверстий сита, через которые проходит 80 % дробленого продукта	мкм	15500
Индекс Бонда	кВт·ч/т мкм ^{0,5}	12,76

В таблице 4 приведены показатели дробления, определенные по методу Бонда. Тест на измельчаемость руды по методике Бонда служит для определения в лабораторных условиях показателей, на основании которых можно рассчитать параметры (размеры, мощность) промышленной шаровой мельницы для измельчения данной руды на обогатительной фабрике. По методике Бонда измельчаемость характеризуется «индексом чистой работы» BWi. Индекс чистой работы по Бонду определялся по результатам мокрого измельчения исследуемой руды в лабораторной шаровой мельнице.

На средней пробе были определены плотность пробы и ее гранулометрическая характеристика.

Исследования измельчаемости проводили на пробе руды, дробленой до крупности минус 2,0+0 мм в шаровой мельнице типа МЛ-40 объемом 9,0 дм³, общий вес шаровой загрузки составляет 9,83 кг, диаметры шаров от 16 до 40 мм.

Отсев измельченного продукта проводили на сите с ячейками 0,071 × 0,071 мм, затем продукт + 0,071 мм сушили, взвешивали и по разности с первоначальной навеской определяли выход класса минус 0,071 мм.

Продолжительность измельчения измерялась количеством оборотов вращения барабана мельницы. Частота вращения барабана 70 мин⁻¹. После стабилизации показателей измельчения определяли гранулометрическую характеристику исходного и готового продуктов (таблица 5).

Таблица 5 - Гранулометрическая характеристика исходного и готового продуктов измельчения

Размер сита, мм	Исходный продукт		Готовый продукт		
	выход классов, оставшихся на сите, %		суммарный выход классов, прошедших через сито, %	выход классов, оставшихся на сите, %	
	частный	суммарный		частный	суммарный
2,0	-	-	100,0	-	-
1,0	27,04	27,04	72,96	-	-
0,50	20,27	47,31	52,69	-	-
0,20	25,72	73,03	26,97	-	-
0,10	5,97	79,00	21,00	-	-
0,071	3,81	82,81	17,19	-	-
0,040	5,23	88,24	11,96	45,05	45,05
0,030	2,22	90,26	9,74	13,91	58,96
-0,030	9,74	100,0	-	41,04	100,0
Итого	100,0	-	-	100,0	-

Индекс чистой работы измельчения в шаровой мельнице по Бонду определялся по формуле:

$$W_{\text{чист.изм.}} = \frac{E \times \sqrt{F_{80}}}{10 \times \left(\sqrt{\frac{F_{80}}{P_{80}}} - 1 \right)}, \frac{\text{kBt ч}}{\text{т}} \cdot \text{мкм}^{0,5}$$

В таблице 6 приведены показатели измельчения пробы руды в шаровой мельнице в периодически замкнутом цикле с циркулирующей нагрузкой 255%.

Таблица 6 - Показатели измельчения пробы руды

Наименование показателей	Единица измерения	Значения
Производительность, Q	т/ч	0,00215
Мощность, потребляемая при измельчении, N	кВт	0,320
Мощность холостого хода мельницы без измельчающей среды, N _{х-х}	кВт	0,266
Удельный расход электроэнергии, Е	кВтч/т	25,12
Циркуляционная нагрузка, С	%	255
F ₈₀ – размеры отверстий сит, через которые проходит 80 % исходного продукта	мкм	1250
P ₈₀ – размеры отверстий сит, через которые проходит 80 % готового продукта измельчения	мкм	57
Индекс Бонда	кВт·ч/т·мкм ^{0,5}	24,11

На основании проведенной работы получены результаты минералогической характеристики марганцевой руды месторождения «Карамола».

Марганцевая минерализация пробы представлена минеральными рядами полианиита-пиролюзита и вада-псиломелана. Минеральные выделения представляют собой кристаллические землистые структуры и смешанные образования.

Замещающие растворы носят кремнистый или марганцово-кремнистый характер и окрашивают породу в соответствующий цвет минеральными микрочастицами: черными – марганец, красными и рыжими – железо. Породообразующие минералы представлены в основном кварцем.

- индекс Бонда при дроблении - 12,76 кВт·ч/т мкм^{0,5};
- индекс Бонда шарового измельчения - 24,11 кВт·ч/т мкм^{0,5}.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного заказа на реализацию научного и (или) научно-технического проекта по бюджетной программе Министерством образования и науки Республики Казахстан (AP08052565).

А.Б. Маханбетов¹, Э.М. Ли², Т.Э. Гаипов¹, Б.Э. Мырзабеков³

«Alcorlabs» ЖШС, Алматы, Қазақстан;

«Казмеханобр» МӘӘФӘБ ҚР МШКҚӨ ҮО» РМК филиалы Алматы, Қазақстан;

«Д.В. Сокольский атындағы Жанаармай, катализ және электрохимия институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

«ҚАРАМОЛА» КЕН ОРНЫНЫң МАРГАНЕЦ ҚҰРАМДЫ КЕН ҮЛГІЛЕРІНІң ЗАТТЫҚ ҚҰРАМЫН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Жұмыста «Қарамола» кен орны марганец кенінің материалдық құрамы зерттелді. Кеннің материалдық құрамын анықтау үшін «Қарамола» кен орны марганец кенінің 0-120 мм ірі үлгісі алынды. Үлгінің марганецті минералдануы полианиитті-пиролюзитті және вада-псиломеланды минералдық қатар бойынша таралған. Минералды бөлініс кристалды жер құрылымды және аралас түзілімді көрсетеді. Марганец оксидтері жыныстың бүкіл массасына таралған. Олар кристалданған гельдік түзілім, қопсытқыш, қаңқалақ құрылымдар арқылы ұсынылған.

Кеңді гель тау жынысын жарық, ойық, шаймалау қуысы, кеуек, адгезия жазықтығы бойымен сіндіреді және қабатты минералдарды қабыршақтар арасына еніп, тау жынысы массасында жеке соққы, жіп тәрізді ойық, тамыр, жиек, қабат, ұя сынды түрлі формаларды құрайды.

Ауыстыру ерітінділері табигатта кремнийлі немесе марганец-кремнийлі және минералды микробөлшектермен сыйкес түске, атап айтқанда, қара-марганец, қызыл және қызыл-темірге боялған. Тау жыныстарын құрайтын минералдар негізінен кварц негізінде ұсынылған.

Минус 2,0+0 мм класқа дейін ұнтақталған кен сынамасының гранулометриялық құрамы анықталды.

Түйін сөздер: кен, марганец, минералдану, материалдық құрам, грануламетриялық құрам.

A.B. Makhanbetov¹, E.M. Li², T.E. Gaipov¹, B.E. Myrzabekov³

¹ LLP “Arcorlabs” Almaty, Republic of Kazakhstan;

² Branch “NC CPMRM RK” SSIAIE “KAZMEKHANOBR”, Almaty, Kazakhstan;

³“D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry” JSC, Almaty, Kazakhstan

STUDY OF THE MATERIAL COMPOSITION OF THE SAMPLE MANGANESE-CONTAINING ORE DEPOSITS “KARAMOLA”

Abstract. In this work, the material composition of the ore of the Karamola Deposit is studied. A sample of manganese ore from the Karamola Deposit with a size of 0-120 mm was received for research on the material composition.

The manganese mineralization of the sample is represented by the mineral series polyanite-pyrolusite and WADA-psilomelane. Mineral secretions are crystalline earthy structures and mixed formations.

Manganese oxides are distributed almost throughout the entire mass of the rock. They are represented by crystallized gel formations, soot, and skeletal structures.

Ore gels permeate the rock through cracks, cleavages, leaching voids, pores, cleavage planes and penetrate between the scales of layered minerals and form a variety of forms in the mass of the rock: individual strokes, thread-like cuts, veins, edges, layers, nests.

Replacement solutions are siliceous or manganese-siliceous in nature and color the rock in the corresponding color with mineral microparticles: black – manganese, red and red – iron. Rock-forming minerals are mainly represented by quartz.

The granulometric composition of an ore sample crushed to the minus 2.0+0 mm class was determined.

Key words. Ore, manganese, mineralogy, material composition, granulometric composition.

Information about the authors:

Myrzabekov Begzat, PhD, Senior Researcher of laboratory of electrochemical technologies of JCS “D.V. Sokolsky Institute of fuel, catalysis and electrochemistry”, Almaty, Kazakhstan. e-mail: myrzabekbegzat@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7321-2782>;

Makhanbetov Arman, PhD, Senior Researcher. LLP “Arcorlabs”, Almaty, Kazakhstan. e-mail: armanmab@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7700-3304>;

Tulkinzhon Gaipov, Candidate of Chemical Sciences,” LLP “Arcorlabs”, Almaty, Kazakhstan.e-mail: tolya77784@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3702-1716>;

Li Era Mengukovna, Head of mineral processing Department raw materials and semi-industrial testing.

REFERENCES

- [1] Zhuchkov V., Sirotin D.. (2013) Efficiency of manganese ore application in Ural metallurgical industry, Economy of region, (2 (34)), 102-105. DOI: <https://doi.org/10.17059/2013-2-10> (In Russ.).
- [2] Dmitrienko A.V., Protopopov E.V., Dmitrienko V.I., Yakushevich N.F., Goryushkin V.F. (2018) Direct steel alloying by manganese under recent conditions of electric steel-making. Izvestiya. Ferrous Metallurgy, 61(12):933-938. DOI: <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2018-12-933-938> (In Russ.).
- [3] Makhanbetov A.B., Bayeshov A.B., Myrzabekov B.E., Tabylganova A.N.. (2015) Studying the effect of compounds in the manganese electrolysis by voltmeter-ammeter method. Int. J. Chem. Sci. (13(1)), 115-122. ISSN: 0972-768X (In Eng.).
- [4] Dashevskiy V.Y., Zhuchkov V.I., Zhdanov A.V., Leontyev L.I. (2017). Production of Manganese Ferroalloys from Russian Manganese Ores, In: Syngellakis S., Connor J. (eds) Advanced Methods and Technologies in Metallurgy in Russia. Innovation and Discovery in Russian Science and Engineering. Springer, Cham., 103-111. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-66354-8_13 (In Eng.).
- [5] Tleuov A.S., Tleuova S.T., Iskakova S.K., Beisenbayev O.K., Altybayev Zh.M., Nazarbek U. (2016). Joint Agglomeration of Phosphate Fines and Manganese Ore with Coal Mining Waste. Oriental Journal of Chemistry, (32(2)), 993-1001. DOI: <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/320225> (In Eng.).
- [6] Akylbekov S.A. (2006) Manganese of Kazakhstan. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, series of chemistry and technology sciences, (1) 42-53 (In Russ.).

- [7] Makhanbetov A.B., Zharmenov A., Bayeshov A., Mishra B., Baigenzhenov O. (2015) Production of electrolytic manganese from sulfate Solutions. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. (56(6)), 606-610. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1067821215060061>(In Eng.).
- [8] Rylnikova M.V., Ryzhov S.V., Esina E.N. (2020) Geological and mining features of gold deposits development in Nizhneyakokitsks ore field. Mining Industry Journal. (2), 115-120. DOI: <http://dx.doi.org/10.30686/1609-9192-2020-2-115-120> (in Russ.).
- [9] Abdyldaev K.K., Kuvakov S.Zh., Kurmanbek uulu T. (2017) Research into physical and mechanical properties and anisotropy of the Makmal deposit rocks at different depths Mining Industry Journal [Zhurnal Gornaya Promyshlennost'] (131(1)): 93 (in Russ.).
- [10] Zelberg A.S., Zyrianov I.V., Bondarenko I.F. (2019) Current. And emerging technologies in development of diamond deposits. Mining Industry Journal. (145(3)), 26-31. DOI: <http://dx.doi.org/10.30686/1609-9192-2019-3-145-26-31> (in Russ.).
- [11] Makhanbetov A. B., Zharmenov A.A., Baeshov A. B. (2015) Electrolytic manganese obtaining from product solution of manganeseiferous ore of deposit "Karamola" Metallurgical and Mining Industry. (10), 30-34 (In Eng.).
- [12] Avdeeva A. N., Sosnovskiy E. L., Boltneva A. Y., Batjargal Dolgorsuren. (2019) Features of the study of physical and mechanical properties permafrost massifs of rocks when assessing geomechanical conditions of ore deposits. (42(2)), 240-253. DOI: <https://doi.org/10.21285/2541-9455-2019-42-2-240-253> (in Russ.).
- [13] Marchevskaya V.V., Mukhina T.N. (2011) Studying the physical and mechanical properties of rocks deposits of low-sulfide ore of the kola peninsula. Bulletin of the Kola scientific center [Vestnik Kol'skogo nauchnogo tsentra] 2: 35-39. (in Russ.).
- [14] Semenov Yu.S., Gorupakha V.V., Kuznetsov A.M., Semion I.Yu., Schumelchik E.I., Vashchenko S.V., Khudyakov A.Yu. (2020) Experience of Using Manganese-Containing Materials in Blast-Furnace Charge (63(10)), 1013-1023 DOI: [10.1007/s11015-020-00920-1](https://doi.org/10.1007/s11015-020-00920-1) (in Eng.).
- [15] Rylnikova M.V., Aynbinder G.I., Esina E.N. (2020) Systematization of technological methods for prevention, containment and elimination of sulfides fire sources. Mining Industry Journal. (2), 82-87. DOI:<http://dx.doi.org/10.30686/1609-9192-2020-2-82-87> (in Russ.).
- [16] Boon M. (2001)The mechanism of 'direct' and 'indirect' bacterial oxidation of sulphide minerals. Hydrometallurgy. (62(1)), 67-70. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00182-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00182-7) (in Eng.).
- [17] Kolesnik O.N., Kolesnik A.N. (2013) Features of chemical and mineral composition ferromanganese nominations of the Chukchi sea. Scientific journal geology and geophysics [Nauchnyy zhurnal geologiya i geofizika] 54-7: 853-866. (in Russ.).
- [18] Belkovsky A. I., Nesterov A. R. (2018) Mineralogy of manganese skarns, genetically related to alkaline granites (on the example of the Ufa mine, Southern Urals). Lithosphere. (18(1)), 127-132. DOI: <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-1-127-132> (in Russ.).
- [19] Vodyanitsky Yu.N. (2009) Mineralogy and geochemistry of manganese (literature review). Soil scince [Pochvovedeniye] 10: 1256-1265 (in Russ.).
- [20] Jena E. Johnson, Samuel M. Webb, Chi Ma, Woodward W. Fischer. (2015) Manganese mineralogy and diagenesis in the sedimentary rock record. Geochimica et Cosmochimica Acta. (173), 210-231. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.10.027>