

УДК 549 (553.2.31)

В.І. Павлишин

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34
E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com

**ОНТОГЕНЕЗ ГРАТКОПОДІБНИХ АГРЕГАТІВ ГЕТИТУ
КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ (УКРАЇНА)**

Граткоподібний агрегат гетиту виник у зоні гіпергенезу внаслідок прояву складних процесів фізичного та хімічного вивітрювання (окиснення) магнетитових руд. Потужна гідратація, великі значення рН і Eh, а також кристалохімічні чинники призвели до руйнації магнетиту та переходу його в колоїдний розчин, з якого у тріщинній системі формувався граткоподібний агрегат.

Ключові слова: онтогенез, граткоподібні агрегати, гетит, Криворізький басейн.

Вступ. Гетит у Криворізькому басейні — широко і різноманітний представлений мінерал [1, 2]. Він є практично у всіх ділянках басейну, де проявилися процеси низькотемпературного окиснення й руйнації залізозмісних мінералів. Окрім того, гетит тут ідентифікований як гідротермальний мінерал, здебільшого у кварцових жилах, де утворює невеликого розміру кристали-багатогранники. Основна маса мінералу утворює форми, типоморфні для гіпергенного мінералоутворення (рудоутворення), — землясті, променисті, волокнисті, дендрито-, ооліто-, сталактитоподібні, коломорфні та інші агрегати або успадковує форму мінералів (гематиту, амфіболів, карбонатів, сульфідів заліза), які псевдоморфно заміщує.

З усіх відомих у Криворізькому басейні форм гетиту найбільш схожими (але не ідентичними) з агрегатами, що характеризуються у цій статті, є так звані дрогоподібні форми, виявлені у порожнинах і тріщинах багатих руд інгулецького типу [2].

Охарактеризований у цій статті зразок передав для дослідження В.В. Індутний. Стислий опис зразка, здебільшого морфологічний, опубліковано вперше у німецькій статті, присвяченій 250-річчю Й.В. фон Гете [5].

Макрохарактеристика зразка. Цілком зрозуміло, що нас, насамперед, цікавило таке пи-

тання: за яким механізмом виникли ці рідкісні у природі граткоподібні форми? Ми не знайшли відповіді на нього у літературі. Але спочатку стисло охарактеризуємо зразок, фотознімок якого наведено на рис. 1. За даними рентгенофазового аналізу, виконаного у рентгенівській лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України (аналітик О.Є. Гречановська), він являє собою гетит-кварц-гідрогетитовий агрегат із дуже незначною домішкою, ймовірно, реліктових зерняток магнетиту. Гратчаста частина зразка — основний його декор — збудована досить щільним темно-бурым (коричневим) гетитом, покритим зверху тоненькою рудою плівкою (вохрою) гідрогетиту, яка товстішим шаром покриває міжгратковий простір (тло гратки) і частково проникає у неї по тріщинах.

У розрізі, перпендикулярному поширенню гратки, зразок має таку, на загал, шарувату будову (рис. 2):

1 — 1' — вивітрілі шари сірого сланцюватого кварцу, розбиті горизонтальними й вертикальними тріщинками, заповненими гетитом, який місцями вилугуваний. Гетит вертикальних тріщин, наче провідник, єднає шари 3 — 3' з граткою і гетитовим шаром 2;

2 — темно-бурий шар тонкозернистого гетиту (~7 мм) з невеликою домішкою гідрогетиту;

3 — 3' — напівколісні форми гратки, кожна з яких має у розрізі слабко виражену сфероліто-

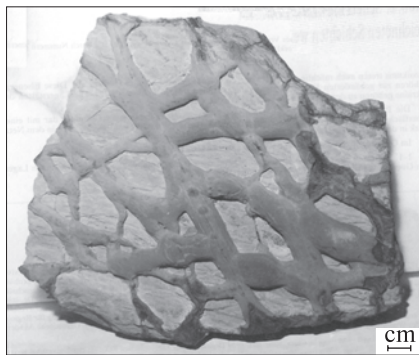


Рис. 1. Загальний вигляд зразка з ґратчастими виділеннями гетиту. Фотознімок

Fig. 1. Appearance of sample with lattice-like segregations of goethite. Photo

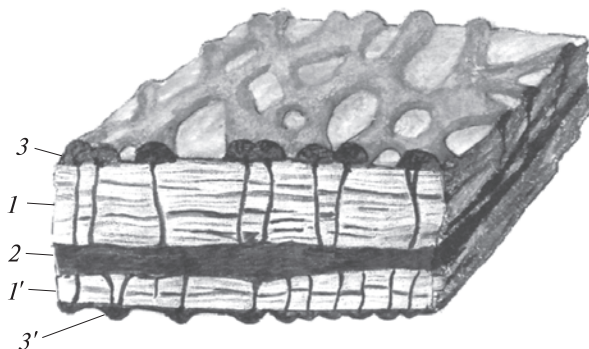


Рис. 2. Будова зразка на розрізі, перпендикулярному розташуванню ґратки гетиту. Фрагмент, замальовка. Пояснення у тексті

Fig. 2. Sample structure along section perpendicular to goethite lattice orientation. Fragment, sketch. Explanatory notes in the text

ву будову і різні розміри, які відповідають різному розвитку ґратчастих агрегатів — кращому на одному та гіршому на протилежному боці зразка.

Наведений опис і загальна морфологія зразка дають змогу зробити такий висновок: його будова дещо симетрична — через середину шару 2 можна провести площину симетрії, яка поділить зразок на дві схожі за набором будівельних елементів частини, але з різним масштабом прояву мінералоутворення, передусім ґратчастих агрегатів. Отже, напевно, коли формувалась ґратка, зразок не був орієнтований вертикально. Вікове співвідношення мінералів у зразку свідчить, що утворенню ґратчастих агрегатів передували інтенсивні процеси фізико-хімічного перетворення породи, у тому числі повна руйнація силікатних і карбонатних мінералів, на місці яких виріс гетит.

Розглянемо механізм виникнення ґраткоподібних форм. Його основу складає уявлення про те, що первісним мінералом, який зазнав перетворення у зоні окиснення (вивітрювання), був магнетит. Його залізо, потрапивши в розчин, згодом використовувалося для росту гетиту.

Кристалохімічні аспекти формування ґратчастих агрегатів. Перше, що спадає на думку стосовно утворення цієї ґратки, — це виникнення її внаслідок заміщення магнетиту гетитом ще й тому, що у породі рентгеновським аналізом зафіксовано магнетитову фазу. Ця думка підсилюється загальними вказівками з літературних джерел про можливість такого заміщення, хоча ніде ми не знайшли його конкретного фактографічного опису. Оскільки щільна структура (у магнетиті середні міжатомні відстані $< 2,0 \text{ \AA}$) заміщується менш щільною (у гетиті вони $> 2,0 \text{ \AA}$), то можна очікувати на псевдоморфозу з перевідкладенням, тобто надлишком стосовно топомічної реакції речовини. Така псевдоморфізація не реалізується у щільних мінеральних агрегатах. Торкнемося цього питання ґрунтовніше.

Заміщення формально можна зобразити такою реакцією: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 + 1,5\text{H}_2 \rightarrow 3\text{FeO}(\text{OH})$. Зіставимо параметри елементарної комірки мінералів.

Магнетит — FeFe_2O_4 : $a = 8,37 \text{ \AA}$, $V = 586,4 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, звідси склад комірки $\text{Fe}_8\text{Fe}_{16}\text{O}_{32}$.

Гетит — $\text{FeO}(\text{OH})$: $a = 4,65 \text{ \AA}$, $b = 10,02 \text{ \AA}$, $c = 3,04 \text{ \AA}$, $V = 141,6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, комірка $\text{Fe}_4 \times \text{O}_4(\text{OH})_4$.

Щоб об'єми комірок стали однаковими, як цього вимагає логіка питання, необхідно V гетиту помножити на 4,14 (отримаємо $586,2 \text{ \AA}^3$), що автоматично збільшує число атомів у його "новій" комірці до $\text{Fe}_{16,6}\text{O}_{16,6}(\text{OH})_{16,6}$.

Зіставляючи склад однакових за об'ємом комірок обох мінералів, бачимо, що псевдоморфоза гетиту по магнетиту неможлива, оскільки більше семи атомів Fe у комірці магнетиту залишаються "незадіяними" процесом заміщення. Коли ж припустимо, що реакція заміщення, приклад наведено вище, буде відбуватися топомічно і компоненти гетиту заселять об'єм лише у межах кристала магнетиту, то для виникнення повної псевдоморфози гетиту по магнетиту необхідно винести у середовище орієнтовно 30 % об'єму протомангнетитової речовини.

Отже, наведена схема заміщення магнетиту гетитом передбачає наявність будівельного ма-

теріалу, який може бути використаним для формування гратчастих агрегатів, але йому в умовах низькотемпературного вивітрювання перешкоджає реалізуватись інший, стисло викладений нижче кристалохімічний чинник.

Магнетит характеризується оберненою (інверсійною) шпінелевою структурою, в якій (елементарній комірці) вісім тетраедричних позицій зайнято атомами Fe^{3+} , а з 16 октаедричних позицій половина заселена Fe^{2+} , друга половина — Fe^{3+} . Так ось, щоб відбулося твердофазове заміщення магнетиту гетитом, необхідно здійснити перший акт — окиснити у кожній комірці вісім атомів Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$) або вилучити їх із гратки, що мало ймовірно. Окиснення заліза неминуче спровокує енергетично вигідний процес мартитизації, який у нашому випадку, внаслідок дії зовнішніх чинників, не реалізувався (див. нижче).

Фізико-хімічні умови формування гратчастих агрегатів. Рушійною силою мартитизації — поширеного гіпергенного процесу у Криворізькому басейні — є епітаксія: пластинки $\{0001\}$ гематиту енергійно розвиваються паралельно октаедричним граням $\{111\}$ магнетиту, іноді навіть за межами поля своєї стійкості. Тому мартитизація, у порівнянні з гетитизацією магнетиту, є енергетично вигідним процесом і тому мартит — дуже поширений вторинний мінерал родовищ з первісним магнетитом.

Отже, описуваний гетит є наче винятком у цій закономірності. Проблема стає зрозумілішою, якщо її розглянути з фізико-хімічного боку. Поведінка заліза в зоні гіпергенезу взаємопов'язана зі стійкістю його мінералів у цих умовах — магнетиту, гематиту, гетиту [3, 4]. Високі значення Eh і рН сприяють осадженню заліза у вигляді гідроксидів, низькі — його переходу у розчин і міграції.

Принципове питання — співвідношення між магнетитом і продуктами його зміни (гетитом і гематитом), а також між гетитом і гематитом — ілюструється відповідними діаграмами стійкості мінералів (рис. 3–5). З їх аналізу випливає, що гематит стійкий у окисних умовах, але за незначного, пропорційного температурі тиску $P_{\text{H}_2\text{O}}$. У комплексах, аналогічних криворізьким, він може бути продуктом порівняно низькотемпературної (до 200 °С) дегідратації аморфних гідроксидів або дегідроксилізації гетиту $2\text{FeO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ця реакція і діаграма (рис. 4) пояснюють також, чому зі збільшенням $P_{\text{H}_2\text{O}}$, тобто в умовах сильного

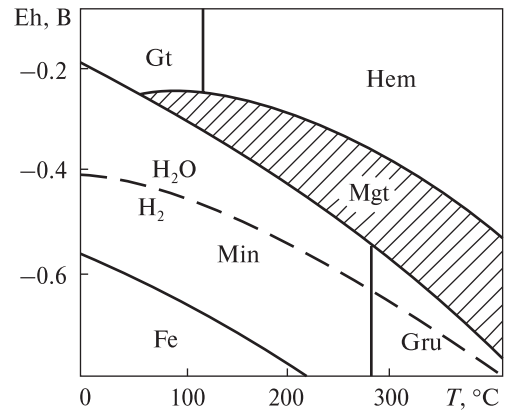


Рис. 3. Діаграма стійкості мінералів заліза у гідротермальних умовах ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ бар, безкарбонатні розчини, нейтральне середовище). За Ю.П. Мельником (1977)

Fig. 3. Stability diagram of iron minerals in hydrothermal conditions ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ bar, non-carbonate solutions, neutral environment). On Yu.P. Melnik (1977)

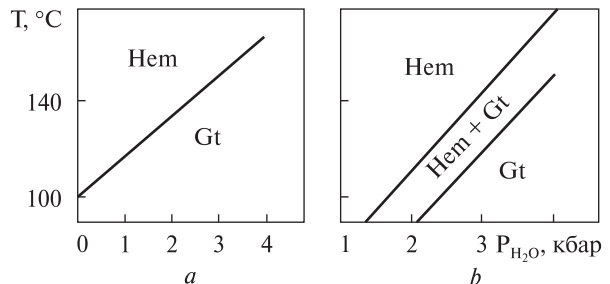


Рис. 4. Діаграма стійкості гематиту (Hem) та гетиту (Gt): a — розраховано з узгоджених термодинамічних констант, b — експериментальні дані. За Ю.П. Мельником (1977)

Fig. 4. Stability diagram of hematite (Hem) and goethite (Gt): a — estimated from concordant thermodynamic constants, b — experimental data. On Yu.P. Melnik (1977)

обводнення, гематит стає нестійким, поступаючись місцем гетиту $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeO} \times (\text{OH})$.

Магнетит утворюється у порівняно відновних умовах, але стійкий у досить широкому діапазоні параметрів середовища, тому його кристали потрапляють у розсипи. З цієї ж причини у сучасних умовах, попри високий вміст кисню в атмосфері, магнетит у мартит не переходить. Однак, як свідчить діаграма (рис. 5), поле стійкості магнетиту зі збільшенням кислотності (зменшенням рН) і Eh різко звужується, він покидає поле своєї стійкості, зникає і йому на зміну приходиться гетит.

Отже, з аналізу мінералогії зразка і діаграм стійкості мінералів заліза випливає такий висновок: геохімічні умови вивітрювання, яке,

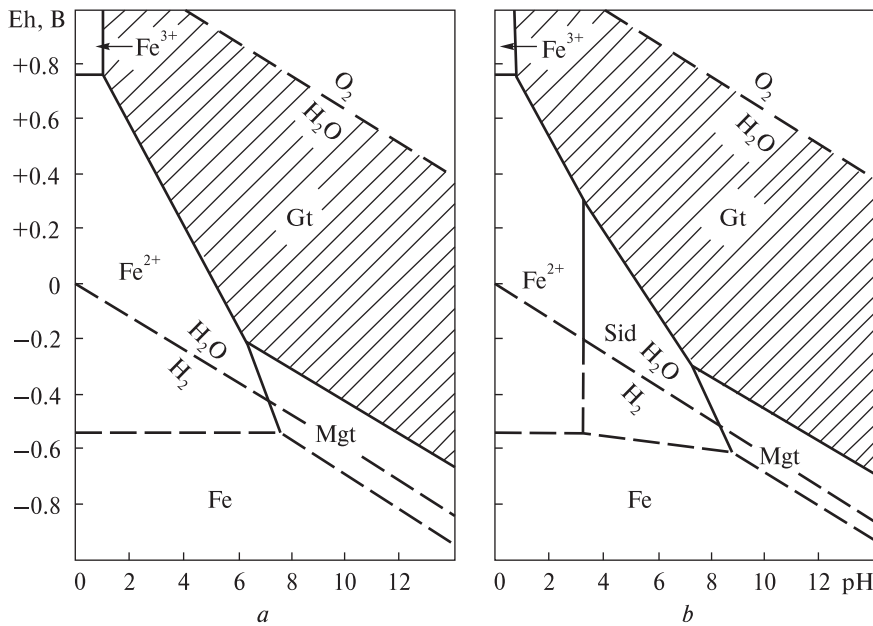


Рис. 5. Діаграма стійкості магнетиту (Mgt) та гетиту (Gt) в окисних (а) і карбонатних (б) осадах за 25 °С і атмосферному тиску ($C_{\text{Fe}} = 10^{-1}$ г-іон/л). За Ю.П. Мельником (1977)

Fig. 5. Stability diagram of magnetite (Mgt) and goethite (Gt) in oxidizing (a) and carbonaceous (b) sediments at 25 °C and atmospheric pressure ($C_{\text{Fe}} = 10^{-1}$ gram, ion/l). On Yu.P. Melnik (1977)

ймовірно, було давнім (дочетвертинним), не сприяли реалізації поширеного у Кривбасі процесу мартитизації магнетиту. Зокрема, йому заварило те, що магнетит потрапив в умови "рясної" води (потужна зона гідратації), великих значень Eh і підвищеної кислотності. Остання, ймовірно, була наслідком розкладу силікатів і карбонатів, на місці яких виникли порожнини, що згодом заповнювались продуктами вивітрювання, у тому числі гетитом.

За таких умов магнетит і гематит перестають бути стійкими, водночас розширюється поле стійкості гетиту. Оскільки твердофазовий перехід магнетиту в гетит і з кристалохімічних причин (див. вище) був утруднений, то магнетит, потрапивши за межі поля своєї стійкості, вимушено руйнував свій кристалічний стан і переходив у колоїдний розчин.

Отже, онтогенез граткоподібних агрегатів гетиту можна представити у вигляді таких стадій мінералоутворення і мінералоперетворення:

1. Виникнення тріщин, які відкрили шлях для проникнення розчинів і хімічної дії. Підтверджуємо тезу, що в природі спочатку діє фізика, потім — хімія.

2. Інтенсивне перетворення силікатів і карбонатів, яке завершилось повною руйнацією,

вилуговуванням і виникненням на їхньому місці порожнин. З часом розчини ставали кислішими і це врятувало кварц від розчинення, оскільки він розчиняється у лужному середовищі.

3. В умовах потужної гідратації, високої активності кисню й підвищеної кислотності розчинів, завдяки яким не реалізувалась мартитизація, магнетит вимушено втрачає кристалічний стан і переходить із певною часткою агентів вивітрювання у колоїдний розчин.

4. Перехід магнетит → колоїд щонайменше на 30 % збільшив об'єм первісної маси.

5. Зростання об'єму призвело до збільшення тиску на стінки вмісного кварцу і виникнення тріщин-провідників (за умови замкнутої системи, хоча причина виникнення цих тріщин може бути і іншою), через які колоїд витискувався у навколишні порожнини. Оскільки тріщини виникли за законом "гратки", то і колоїдна маса, протиснувшись крізь них, сформувала гратчастий агрегат. На виході з тріщин колоїдні частинки формували ледь помітні сферолітові форми, встановлені О.В. Шубніковим в експериментах з перегородкою.

6. Вивітрювання гетиту, яке призвело до утворення плівок і прошарків гідрогетиту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Железисто-кремнистые формации докембрия Европейской части СССР. Минералогия / Под ред. Я.Н. Белевцева; Отв. ред. Б.И. Пирогов. — Киев: Наук. думка, 1989. — 168 с.
2. Лазаренко Е.К., Гершойг Ю.Г., Бучинская Н.И., Белевцев Р.Я., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Галий С.А., Квасница В.Н., Кульчицкая А.А., Мельник Ю.П., Мельников В.С., Павлишин В.И., Пирогов Б.И., Туркевич Г.И. Минералогия Криворожского бассейна. — Киев: Наук. думка, 1977. — 543 с.

3. Мельник Ю.П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. — Киев : Наук. думка, 1973. — 234 с.
4. Мельник Ю.П. Физико-химические условия образования минералов // Минералогия Криворожского бассейна. — Киев : Наук. думка, 1977. — С. 453—475.
5. Pavlyshyn V.I., Platonov A.N., Indutny V.V. Zum Goethe Jahr 1999 // Ein interessante Beispiel eines Goethit-Aggregates aus dem Eisenerzbecken von Krivoy Rog // Der Aufschluss. — 2000. — No 51. — P. 365—367.

Надійшла 03.03.2017

REFERENCES

1. Belevtsev, Ya.N. and Pirogov, B.I. (eds) (1989), *Ferruginous-siliceous Precambrian formations of the European part of the USSR. Mineralogy*, Nauk. dumka, Kiev, UA, 168 p.
2. Lazarenko, E.K., Gershoyg, Yu.G., Buchynska, N.I., Belevtsev, R.Ya., Voznyak, D.K., Galaburda, Yu.A., Galiy, S.A., Kvasnytsya, V.N., Kulchytska, H.O., Melnik, Yu.P., Melnikov, V.S., Pavlyshyn, V.I., Pirogov, B.I. and Turkevich, G.I. (1977), *Mineralogy Krivoy Rog Basin*, Nauk. dumka, Kiev, UA, 542 p.
3. Melnik, Yu.P. (1973), *Physico-chemical conditions of the Precambrian ferruginous quartzites*, Nauk. dumka, Kiev, UA, 234 p.
4. Melnik, Yu.P. (1977), *Mineralogy Krivoy Rog Basin*, Nauk. dumka, Kiev, UA, pp. 453-475.
5. Pavlyshyn, V.I., Platonov, A.N. and Indutny, V.V. (2000), *Ein interessante Beispiel eines Goethit-Aggregates aus dem Eisenerzbecken von Krivoy Rog*, Der Aufschluss, No 51, pp. 365-367.

Received 03.03.2017

В.И. Павлышин

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com

ОНТОГЕНЕЗ РЕШЕТКОПОДОБНЫХ АГРЕГАТОВ ГЕТИТА КРИВОРОЖСКОГО БАСЕЙНА (УКРАИНА)

Решеткоподобный агрегат гетита возник в зоне гипергенеза вследствие проявления сложных процессов физического и химического выветривания (окисления) магнетитовых руд. Сильная гидратация, высокие значения pH и Eh, а также кристаллохимические критерии благоприятствовали разрушению магнетита и переходу его в коллоидный раствор, из которого в трещинной системе формировался решеткоподобный агрегат.

Ключевые слова: онтогенез, решеткоподобные агрегаты, гетит, Криворожский бассейн.

V.I. Pavlyshyn

M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com

ONTOGENESIS OF LATTICE-LIKE AGGREGATES OF GOETHITE, KRYVYI RIH BASIN (UKRAINE)

Lattice-like aggregate goethite originated in the hypergenesis zone due to the manifestation of complex processes of physical and chemical weathering (oxidation) of magnetite ores. Strong hydration, high pH and Eh values, as well as crystal-chemical criteria favored the destruction of magnetite and its transition to a colloidal solution, from which a lattice-like aggregate was formed in the fissure system.

Keywords: ontogenesis, lattice-like aggregate, goethite, Kryvyi Rih basin.