

УДК 549 : 553.89 : 553.31 (477.63)

Андрейчак В.О.

ВАРІАТИВНІСТЬ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ СОКОЛИНОГО Й ТИГРОВОГО ОКА КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ

Наведені результати вивчення хімічного складу чотирьох головних колористичних різновидів ока Криворізького басейну: сірого, блакитного й синього соколиного та золотисто-коричневого тигрового. Показано, що утворення, епігенетичні перетворення ока супроводжувались закономірними змінами вмісту в його складі кремнезему й оксидів катіонної групи.

В залізорудній товщі Криворізького басейну виявлені два головні види ока – соколине, представлене трьома мінеральними й колористичними різновидами – сірим кумінгтонітовим, блакитним магнезіорибекітовим та синім рибекітовим, – а також золотисто-коричневе тигрове. Дуже рідко зустрічаються зеленувато-сіре котяче та коричнево-червоне волове око [1-4].

Результати польових і лабораторних досліджень свідчать, що первинним матеріалом найбільш поширеного в Кривбасі *сірого соколиного ока* були утворені на прогресивній стадії динамотермального метаморфізму альпійські жили кумінгтонітового азбесту в мінералогічно споріднених з ними так званих «малорудних» магнетит-кумінгтонітових кварцитах. Термодинамічні умови метаморфізму відповідали епідот-амфіболітовій фації. На регресивній стадії динамотермального метаморфізму паралельно-волокнисті агрегати кумінгтоніту зазнавали псевдоморфного окварцування з утворенням самоцвіту.

Блакитне соколине око утворювалось в результаті прояву трьох різних геологічних процесів: 1) формування альпійських жил магнезіорибекітового азбесту у верствах магнетит-магнезіорибекітових кварцитів з наступним його окварцуванням, тобто аналогічно з утво-

ренням жил сірого соколиного ока; 2) псевдоморфізація кумінгтонітового азбесту магнезіорибекітом на прогресивній стадії постметаморфічного натрієвого метасоматозу залістистих порід з наступним окварцуванням утвореного магнезіорибекітового азбесту на регресивній стадії метасоматозу під впливом «відпрацьованих» кремнезем-вмісних вуглекисло-натрієвих гідротермальних розчинів; 3) метасоматичне перетворення метаморфогенного сірого соколиного ока на блакитне шляхом псевдоморфізації присутніх у його складі реліктових голчастих кристалів кумінгтоніту магнезіорибекітом. Блакитне соколине око першої генерації відрізняється однорідністю забарвлення, другої та третьої – плямистістю.

Досить рідкісне *синє соколине око* утворювалось внаслідок окварцування рибекітового азбесту (крокідоліту), який виповнював нечисленні прожилки в залізорудних натрієвих метасоматитах, що сформувались по первинних залізнослюдко-рибекіт-магнетитових, рибекіт-магнетитових кварцитах четвертого, п'ятого та шостого залістистих горизонтів декількох родовищ Криворізького басейну (Первомайського, Ганнівського, Інгулецького, родовища шахти ім. М.І.Калініна та ін.).

Тигрове око є продуктом вивітрювання сірого, блакитного та синього соколиного ока. В

процесі гіпергенних змін кумінгтоніт, магнезіорибекіт, рибекіт соколиного ока заміщувались агрегатом дисперсного гетиту та кварцу або халцедону, опалу з домішкою монтморилоніту. При цьому зберігалась паралельно-волокниста будова первинних агрегатів ока (рис. 1).

Утворення та епігенетичні зміни різновидів ока супроводжувались змінами його хімічного складу. Первинні кумінгтонітовий і магнезіорибекітовий азбести характеризувались

хімічним складом, який відповідав складу амфіболів вмісних магнетит-силікатних кварцитів. Окварцювання, натрієвий метасоматоз та гіпергенез супроводжувалось міграцією, винесенням і принесенням хімічних компонентів до агрегатів ока. У зв'язку з важливістю хімічних показників ока як типоморфних характеристик самоцвіту, автор статті дослідила основні тренди варіативності вмісту в його складі мінералоутворювальних і другорядних хімічних компонентів.

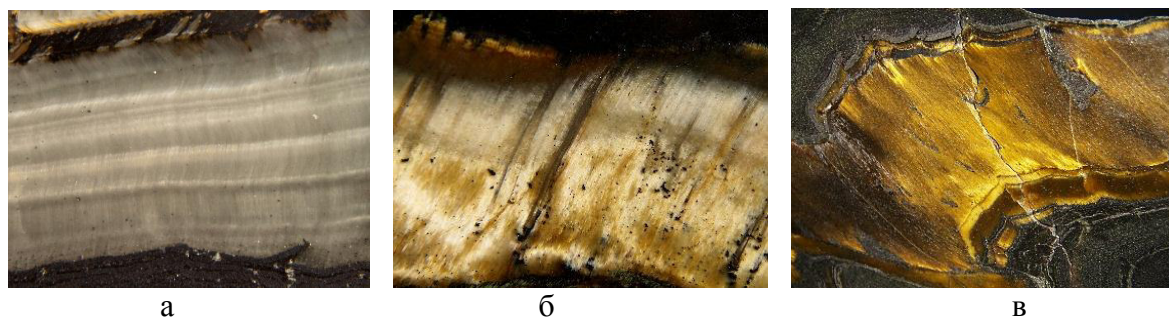


Рис. 1. Послідовні стадії заміщення тигровим оком первинного сірого соколиного ока: а – первинне сіре соколине око; б – проміжна стадія його вивітрювання; в – тигрове око.

Були відібрані проби однорідного за складом і будовою ока головних його різновидів: сірого, блакитного, синього соколиного та тигрового. Зразки відбирались так, щоб ступінь мінералогічних змін ока під впливом епігенетичного окварцювання, гіпергенезу були різними. Наважки для хімічного аналізу компонувались наступним чином. Кожна проба складалась з 25 зразків ока відповідного різновиду масою близько 50 г. Загальна маса проби становила 1200-1300 г. Матеріал кожної проби дробився до крупності частинок менше 1 мм, усереднювався за стандартною методикою, з дробленого матеріалу відбиралась наважка масою 100 г для виконання хімічних аналізів.

Хімічний склад ока визначався методом рентгенофлуоресцентного аналізу (РФЛА) в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П.Семененка НАН України (аналітик Н.О.Дудченко). Для встановлення співвідношення валентних форм заліза в складі ока використовувався метод силікатного аналізу

(хімічна лабораторія Криворізької комплексної геологічної партії, аналітик Н.С.Токман).

Для визначеності закономірностей змін хімічного складу найбільш поширеного сірого соколиного ока були відібрані проби трьох його генетичних і мінеральних різновидів: 1) кумінгтонітовий азбест; 2) сіре соколине око високої якості (з оптимальним проявом окварцювання); 3) надмірно окварцзоване сіре соколине око низької якості. Результати хімічних аналізів (табл. 1) показали такі зміни вмісту хімічних компонентів:

– з наростанням інтенсивності окварцювання первинного кумінгтонітового азбесту вміст у його складі кремнезему суттєво зростає – від 51,89 до 90,81 мас.%;

– одночасно зменшувався вміст оксидів катіонної групи: FeO від 30,56 до 5,25 мас.%; MgO від 12,32 до 1,92 мас.%;

– разом з ними відбувалось винесення всіх другорядних хімічних компонентів: TiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 .

Подібним же чином змінювався вміст хімічних компонентів при утворенні та подальшому окварцюванні блакитного та синього соколиного ока (табл. 2, 3).

Таблиця 1.

Хімічний склад сірого соколиного ока

Хімічні компоненти	Вміст хімічних компонентів, мас.%		
	1	2	3
SiO_2	51,89	70,71	90,81
TiO_2	0,014	0,006	0,003
Al_2O_3	0,84	0,54	0,11
Fe_2O_3	0,71	0,52	0,15
FeO	30,56	19,31	5,25
MnO	0,074	0,021	0,013
MgO	12,32	7,27	1,92
CaO	0,46	0,23	0,08
Na_2O	0,21	0,12	0,02
K_2O	0,09	0,05	0,02
P_2O_5	0,061	0,021	0,008

1 – первинний кумінгтонітовий азбест; 2 – оптимально окварцований різновид кумінгтонітового азбесту – високоякісне сіре соколине око; 3 – надмірно окварцований кумінгтонітовий азбест – низькоякісний самоцвіт.

Таблиця 2.

Хімічний склад блакитного соколиного ока

Хімічні компоненти	Вміст хімічних компонентів, мас.%)		
	1	2	3
SiO_2	51,63	71,08	89,31
TiO_2	0,021	0,012	0,004
Al_2O_3	0,91	0,42	0,13
Fe_2O_3	6,37	3,56	1,14
FeO	25,89	15,51	5,07
MnO	0,087	0,043	0,022
MgO	10,27	6,97	2,24
CaO	0,49	0,28	0,09
Na_2O	1,31	0,49	0,18
K_2O	0,08	0,05	0,02
P_2O_5	0,091	0,042	0,009

1 – первинний магнезіорібекітовий азбест; 2 – оптимально окварцований різновид магнезіорібекітового азбесту – високоякісне блакитне соколине око; 3 – надмірно окварцований магнезіорібекітовий азбест – низькоякісний самоцвіт.

Це можна пояснити однаковим геохімічним спрямуванням окварцювання первинних амфіболових азбестів різного мінерального складу та близьким хімічним складом і будовою кристалічної ґратки кумінгтоніту, магнезіорібекіту, рібекіту [5].

Таблиця 3.

Хімічний склад синього соколиного ока

Хімічні компоненти	Вміст хімічних компонентів, мас.%		
	1	2	3
SiO_2	50,07	70,02	86,49
TiO_2	0,093	0,47	0,23
Al_2O_3	0,47	0,26	0,14
Fe_2O_3	20,67	14,13	6,39
FeO	17,67	9,32	4,47
MnO	0,064	0,038	0,019
MgO	2,78	1,21	0,45
CaO	0,27	0,14	0,06
Na_2O	5,61	2,91	0,95
K_2O	0,07	0,04	0,01
P_2O_5	0,096	0,048	0,016

1 – первинний рібекітовий азбест (крокі-доліт); 2 – оптимально окварцований різновид рібекітового азбесту – високоякісне синє соколине око; 3 – надмірно окварцований рібекітовий азбест – низькоякісний самоцвіт.

Таблиця 4.

Хімічний склад тигрового ока

Хімічні компоненти	Вміст хімічних компонентів, мас.%)		
	1	2	3
SiO_2	70,71	74,76	78,51
TiO_2	0,006	0,003	0,001
Al_2O_3	0,54	0,31	0,18
Fe_2O_3	0,52	10,37	19,03
FeO	19,31	8,89	0,52
MnO	0,021	0,014	0,004
MgO	7,27	3,43	0,69
CaO	0,23	0,11	0,01
Na_2O	0,12	0,07	0,01
K_2O	0,05	0,02	0,01
P_2O_5	0,021	0,015	0,011

1 – сіре соколине око; 2 – оптимально гетитизоване сіре соколине око (високоякісне тигрове око); 3 – надмірно гетитизоване сіре соколине око (тигрове око низької якості).

Тигрове око, як зазначено вище, є продуктом гіпергенних змін сірого, блакитного та синього соколиного ока [4]. Автор статті проаналізувала хімічну спрямованість утворення тигрового ока в процесі вивітрювання найбільш поширеного різновиду самоцвіту – сірого соколиного ока. Для цього були відібрані три проби ока з різним ступенем гіпергенних перетворень: 1) гіпергенно незмінене сіре соколине око; 2) оптимально гетитизоване сіре соколине око (високоякісне тигрове око); 3) надмірно гетитизоване сіре соколине око (тигрове око низької якості). Результати хімічних аналізів наведені в табл. 4. Як видно, вміст хімічно активних катіонів (натрію, калію, магнію, кальцію) у складі ока значно зменшувався з наростанням його гіпергенних змін. Руйнування кристалічної ґратки кумінгтоніту сприяло вивільненню катіонів, винесенню їх гіпергенними розчинами.

Закисне залізо перетворювалось на окисне внаслідок високої фугітивності кисню в метеорних розчинах. Вміст FeO в складі ока дослідженого мінерального ряду зменшився від 19,31 до 0,52 мас.%, натомість кількість Fe₂O₃ підвищилась з 0,52 до 19,03 мас.%. Перерахунок показників вмісту оксидів на загальний вміст заліза свідчить, що гіпергенні зміни ока супроводжувались поступовим винесенням заліза з кристалічної ґратки кумінгтоніту, яка зазнавала руйнування: розрахункова кількість Fe_{заг.} в складі первинного сірого соколиного ока (аналіз 1 табл. 4) становила 15,38 мас.%; в складі високоякісного тигрового ока – 14,16 мас.%; в складі надмірно гетитизованого ока – 13,71 мас.%.

Вміст кремнезему від первинного соколиного ока через тигрове око до його надмірно гетитизованого різновиду незначною мірою зростає, становить, відповідно, 70,71; 74,76 та 78,51 мас.%. Це можна пояснити винесенням активних катіонів і заліза при відносно слабкій розчинності кремнезему.

Висновки

1. Головними різновидами ока в залізорудній товщі Криворізького басейну є: 1) соколине, представлене трьома мінеральними та колористичними відмінами (сірим кумінгтоніто-

вим, блакитним магнезіорибекітовим і синім рибекітовим) та 2) золотисто-коричневе тигрове.

2. Утворення та епігенетичні зміни різновидів ока супроводжувались змінами його хімічного складу. Первинні кумінгтонітовий і магнезіорибекітовий азбести характеризувались хімічним складом, який відповідав складу амфіболів вмісних магнетит-силікатних кварцитів. Окварцювання, натрієвий метасоматоз та гіпергенез супроводжувались міграцією, винесенням і принесенням хімічних компонентів до агрегатів ока.

3. Виділені основні тренди варіативності вмісту в їх складі мінералоутворювальних і другорядних хімічних компонентів. Для сірого, блакитного та синього соколиного ока (від первинного кумінгтонітового, магнезіорибекітового, рибекітового азбесту через оптимально окварцовані до надмірно окварцованих різновидів) одночасно зі зростанням вмісту кремнезему виявлене суттєве зменшення вмісту оксидів катіонної групи (в порядку відповідно до інтенсивності виносу): Na₂O, K₂O, CaO, MgO, FeO, Al₂O₃, TiO₂. Гіпергенне перетворення соколиного ока на тигрове супроводжувалось винесенням оксидів активних катіонів (натрію, калію, кальцію, магнію), перетворенням закисного заліза на окисне та незначним зростанням вмісту кремнезему.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Андрейчак В.О., Євтехова А.В., Євтехов В.Д.** Мінералогія соколиного, котячого й тигрового ока Криворізького басейну / *Записки Українського мінералогічного товариства (Київ)*. – 2012. – №9. – С. 155-158.

1. **Andreychak V.O., Evtekhova A.V., Evtekhov V.D.** [Mineralogia sokolynogo, kotyachogo y tygrovogo oka Kryvorizkogo baseynu (in Ukrainian)] *Mineralogy of hawk's, cat's and tiger's eye of the Kryvyi Rih basin // Commentaries of Ukrainian Mineralogical Society (Kyiv)*. – 2012. – N 9. – P 155-158.

2. **Андрейчак В.О., Євтехов В.Д.** Генетична мінералогія соколиного, котячого й тигрового ока Криворізького басейну / *Сталій розвиток гірничо-металургійної промисловості*.

Геологія, прикладна мінералогія і екологія. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції (Кривий Ріг, 22-25 травня 2012 р.) // Кривий Ріг, 2012.– С. 38-41.

2. **Андрейчак В.О., Евтєхов В.Д.** [Genetychna mineralogya sokolynogo, kotyachogo u tygrovogo oka Kryvorizkogo baseynu (in Ukrainian)] Genetic mineralogy of hawk's, cat's and tiger's eye of Kryvyi Rih basin / Sustainable development of mining and metallurgical industry. Geology, Mineralogy and Applied Ecology. Proceedings of the International scientific-technical conference (Kryvyi Rih, 22-25 May 2012) // Kryvyi Rih, 2012.– P. 38-41.

3. **Андрейчак В.О., Євтєхов В.Д.** Поширення тигрового та соколиного ока у межах Криворізького басейну / Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців. Матеріали X Всеукраїнської науково-

практичної конференції (Кривий Ріг, 21-23 березня 2013 р.) // Кривий Ріг, 2013.– С. 81-84.

3. **Andreychak V.O., Evtexov V.D.** [Poshyrennya tygrovogo ta sokolynogo oka u mejakh Kryvorizkogo baseynu (in Ukrainian)] Tiger's and hawk's eye distribution within Kryvyi Rih basin / Contemporary geological science and practice in students and young specialists researches. Proceedings of X All-Ukrainian science and practice conference (Kryvyi Rih, 21-23 March, 2013) // Kryvyi Rih.– 2013.– P. 81-84.

4. **Лазаренко Е.К., Гершойг Ю.Г., Бучинская Н.И. и др.** Минералогия Криворожского бассейна // Киев: Наукова думка, 1977.– 544 с.

4. **Lazarenko, Ye.K., Hershoyg, Yu.G., Buchinskaya, N.I., et al.** [Mineralogia Krivorozhskogo basseina (in Russian)] Mineralogy of Kryvyi Rih basin // Kiev: Naukova dumka, 1977.– 544 p.

АНДРЕЙЧАК В.О. Варіативність хімічного складу соколиного й тигрового ока Криворізького басейну.

Резюме. Головними мінеральними й колористичними різновидами ока є соколине, представлене сірим кумінгтонітовим, блакитним магнезіорібекітовим і синім рибекітовим, а також золотисто-коричневе тигрове. Дуже рідко зустрічається зеленувато-сере котяче та коричнево-червоне волове око. Вихідним матеріалом при утворенні сірого соколиного ока були метаморфогенні альпійські жили кумінгтонітового азбесту в малорудних магнетит-кумінгтонітових кварцитах. На регресивній стадії динамотермального метаморфізму він зазнавав псевдоморфного окварцювання з утворенням самоцвіту. Жили блакитного соколиного ока формувались аналогічно, але в зв'язку з окварцюванням магнезіорібекітового азбесту. Синє соколине око є продуктом окварцювання рибекіт-азбесту (крокідоліту) з натрієвих метасоматитів у товщах високозалізистих залізнослюдко-магнетитових, магнетитових кварцитів. Тигрове око формувалось внаслідок гіпергенного заміщення сірого, блакитного та синього соколиного ока агрегатом дисперсного гетиту й кварцу з домішкою монтморилоніту; при цьому зберігалась первинна паралельно-волокниста будова агрегатів ока. Утворення й епігенетичні зміни (окварцювання, натрієвий метасоматоз, гіпергенез) ока супроводжувались закономірними змінами його хімічного складу. В ряду амфіболовий азбест – оптимально окварцовані його різновиди (високоякісний самоцвіт) – надмірно окварцоване око (самоцвіт низької якості) одночасно зі зростанням вмісту кремнезему відбувалось винесення катіонів (у порядку зменшення інтенсивності винесення): Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Ti. У зв'язку з гіпергенним перетворенням соколиного ока на тигрове відбувалось винесення оксидів активних катіонів (натрію, калію, кальцію, магнію), окиснення заліза та незначне зростання вмісту кремнезему.

Ключові слова: залізисто-кремниста формація, Криворізький басейн, виробний камінь, соколине око, тигрове око, мінеральний склад, хімічний склад.

АНДРЕЙЧАК В.А. Вариативность химического состава соколиного и тигрового глаза Криворожского бассейна.

Резюме. Главными минеральными и колористическими разновидностями глаза являются соколиный, представленный серым кумингтонитовым, голубым магнезиорибекитовым и синим рибекитовым, а также золотисто-коричневый тигровый. Очень редко встречаются зеленовато-серый кошачий и коричнево-красный бычий глаз. Исходным материалом при образовании серого соколиного глаза были метаморфогенные альпийские жили кумингтонитового асбеста в малорудных магнетит-кумингтонитовых кварцитах. На регрессивной стадии динамотермального метаморфизма он испытал псевдоморфное окварцевание с образованием самоцвета. Жили голубого соколиного глаза формировались аналогично, но в связи с окварцеванием магнезиорибекитового асбеста. Синий соколиный глаз является продуктом окварцевания рибекит-асбеста (кроки долита) из натриевых метасоматитов в толщах высокожелезистых железнослюдко-магнетитовых, магнетитовых кварцитов. Тигровый глаз формировался в результате гипергенного замещения серого, голубого и синего соколиного глаза агрегатом дисперсного гетита и кварца с примесью монтмориллонита; при этом сохранялось первичное параллельно-волокнутое строение агрегатов глаза. Образование и эпигенетические изменения (окварцевание, натриевый метасоматоз, гипергенез) глаза сопровождались закономерными изменениями его химического состава. В ряду амфиболовый асбест – оптимально окварцованные его разновидности (высококачественный самоцвет) – излишне окварцованный глаз (самоцвет низкого качества) одновременно с ростом содержания кремнезема происходил вынос катионов (в порядке снижения интенсивности выноса): Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Ti. В связи с гипергенным преобразованием соколиного глаза в тигровый происходил вынос оксидов активных катионов (натрия, калия, кальция, магния), окисление железа и незначительный рост содержания кремнезема.

Ключевые слова: железисто-кремнистая формация, Криворожский бассейн, поделочный камень, соколиный глаз, тигровый глаз, минеральный состав, химический состав.

ANDREYCHAK V.O. Variability of chemical composition of hawk's and tiger's eye of the Kryvyi Rih basin.

Summary. Hawk's and tiger's eyes are the most common varieties of this ornamental stone of the banded iron formation of the Kryvyi Rih basin. The hawk's eye is represented by three mineral and coloristic varieties: grey cummingtonite, blue magnesioriebeckite and dark-blue riebeckite ones. The tiger's eye differs by its golden-brown colour. Greenish-grey cat's and brown-red ox eye are very rare.

Alpine veins of cummingtonite asbestos in low metallic magnetite-cummingtonite quartzites formed at the progressive stage of dynamothermal metamorphism were the primary material for genesis of the most abundant grey hawk's eye. At the regressive stage of metamorphism, the parallel-fibrous aggregates of cummingtonite underwent pseudomorphic replacement by quartz resulting in gem formation.

The blue hawk's eye was formed in the similar way, but the alpine vein asbestos was represented by magnesioriebeckite. A part of blue hawk's eye manifestations are the product of metasomatic riebeckitization of the earlier formed grey hawk's eye by the action of carbonate-sodium hydrothermal solutions.

The dark-blue hawk's eye was formed as the result of silicification of crocidolite contained in the alpine veins in sodium metasomatites of riebeckite-magnetite, specularite-riebeckite-magnetite composition.

The tiger's eye is the product of hypergene alterations of grey, blue and dark-blue hawk's eye. The weathering was accompanied by pseudomorphisation of acicular crystals of cummingtonite, magnesioriebeckite, riebeckite, aggregate of dispersed goethite and quartz or chalcedony with clayey mineral

ingredients, usually montmorillonite. The parallel-fibrous structure of primary aggregates of the hawk's eye was preserved.

Considerable changes of chemical composition are associated with epigenetic changes of the eye. Primary cummingtonite, magnesioriebeckite, riebeckite asbestos had chemical composition similar to the one of amphiboles contained in enclosing magnetite-silicate quartzites. Silicification, sodium metasomatism, hypergenesis were accompanied by migration of chemical components. Substantial oxides decrease in cationic group (in descending order of withdrawal intensity) Na_2O , K_2O , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , MnO , Al_2O_3 , TiO_2 from primary amphiboles through optimally silicified corresponding varieties of hawk's eye to excessively silicified varieties simultaneously with increase in silica content. Hypergene transformation of hawk's eye into tiger's eye was accompanied by cations withdrawal (sodium, potassium, calcium, magnesium), iron oxidation and negligible increase in silica content.

Key words: banded iron formation, Kryvyi Rih basin, ornamental stone, hawk's eye, tiger's eye, mineral composition, chemical composition.

*Надійшла до редакції 16 липня 2015 р.
Представив до публікації проф. В.Д.Свєтхов.*