

<https://doi.org/10.15407/grimo2024.01.050>

В.В. Скворцов, канд. геол.-мін. наук, старш. наук. співроб.

e-mail: skvortsov.v@ukr.net

ORCID: 0009-0008-1324-676X

МорГеоЕкоЦентр НАН України

01054, м. Київ, вул. Олеся Гончара, 55 б

В.В. Пермяков, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.

e-mail: 0673866227@ukr.net

ORCID: 0000-0002-5339-2269

Інститут геологічних наук НАН України

01054, м. Київ, вул. Олеся Гончара, 55 б

ОКСИДИ ЗАЛІЗА В ПЛЯЖЕВИХ ВІДКЛАДАХ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ АЗОВСЬКОГО МОРЯ

Морфологічні особливості та хімічний склад оксидів заліза в пляжевих відкладах північно-західної частини Азовського моря вивчено на матеріалах досліджень 2016—2020 рр., з використанням сканувального електронного мікроскопу з інтегрованою системою електронно-зондового аналізу. Хімічний склад оксидів заліза варіює від $Fe_{39}O_{86}$ до $Fe_{17}O_8$. Більшість досліджених індивідів є стехіометричним оксидом заліза (III) Fe_2O_3 , але лише деякі з них мають морфологічні ознаки природного гематиту — як правило, мартиту. Переважна більшість індивідів Fe_2O_3 та решта індивідів усього діапазону хімічного складу мають специфічні морфологічні особливості техногенних сполук і в основному представляють частки окалини, що утворюється в процесі сталевих прокатів. Різке домінування техногенної складової оксидів заліза в пляжевих відкладах є важливим фактом, який свідчить про потужний техногенний тиск на екосистеми Азовського моря.

Ключові слова: пляжеві відклади, Азовське море, оксиди заліза, мінерал, техногенна речовина, електронно-зондовий аналіз.

Вступ

Оксиди заліза не відіграють суттєвої ролі у теригенно-кластогенній складовій пляжевих відкладів, яка представлена так званими чорними пісками, широко розповсюдженими на азовському узбережжі. Оксиди заліза звичайно присутні в чорних пісках як другорядні, або навіть рідкісні мінерали. Першими дослідженнями чорних пісків майже сторіччя тому [21] було відзначено присутність в їх складі магнетиту. З розвитком досліджень чорних пісків на кінець 30-х років було встановлено присутність у них близько 20 «важких мінералів», у тому числі

Цитування: Скворцов В.В., Пермяков В.В. Оксиди заліза в пляжевих відкладах північно-західної частини Азовського моря. *Геологія і корисні копалини Світового океану*. 2024. **20**, № 1: 50—62. <https://doi.org/10.15407/grimo2024.01.050>

магнетиту [13, 16, 20]. Тоді ж було висловлено думку, що первісними джерелами надходження теригенних мінералів до прибережних відкладів Азовського моря є Приазовський масив [16]. З підвищенням практичного інтересу до чорних пісків на кінець 1940-х — початок 1950-х рр. було проведено досить детальні літолого-мінералогічні дослідження деяких берегових ділянок азовського узбережжя, де що поповнено список теригенних мінералів чорних пісків, в якому оксиди заліза були представлені лише магнетитом (і титаномагнетитом) [6].

У 1960—1970-ті роки було проведено низку досліджень мінералогії чорних пісків в рамках вивчення різних аспектів геології Азовського моря та закономірностей літогенезу, формування і розповсюдження розсипів [1, 10, 24, 26], в тому числі, золота й алмазів [5, 7, 17, 27]. У результаті було значно розширено уявлення щодо мінерального складу чорних пісків, зокрема виявлено присутність у чорних пісках, окрім магнетиту, також гематиту [4, 24]. Були запропоновані варіанти мінералогічного районування прибережних відкладів Азовського моря [4, 10, 24], а також підтверджено роль докембрійських утворень Приазовського масиву як головних джерел надходження теригенних мінералів до прибрежно-морських осадків Азовського моря [23].

Мінералогічними дослідженнями, проведеними протягом 2016—2020 рр., кількість відомих у чорних пісках мінералів було збільшено майже до 70, в тому числі, окрім магнетиту і гематиту відзначено наявність вюститу [25]. При цьому саме гематит, часто у псевдоморфозах по магнетиту — мартит, виявився переважаючим оксидом заліза в чорних пісках азовського узбережжя. Разом з тим, у багатьох індивідах оксидів заліза помічалися відхилення співвідношень кількостей заліза й кисню від стехіометричних, притаманних природним оксидам заліза, що викликало припущення, що якась частина оксидів заліза представляє техногенні утворення. Це спонукало до проведення цілеспрямованого вивчення колекційних матеріалів, зібраних у попередні роки, з метою дослідження хімічного складу, морфології та походження оксидів заліза азовського узбережжя, що є змістом даної роботи.

Робота базується на результатах вивчення оксидів заліза у важких фракціях чорних пісків північно-західного узбережжя Азовського моря. Сумарний вміст оксидів заліза у важких фракціях чорних пісків у цьому районі не перевищує 0,3 % [4]. Майже всі вони представляють магнітні фракції проб розмірністю <0,3мм. Дослідження здійснено за допомогою сканувального електронного мікроскопу SEM JSM-6490 LV з інтегрованою системою електронно-зондового аналізу INCA Energy⁺. Склад оксиду заліза визначається розрахованим співвідношенням атомних відсоткових кількостей заліза й зв'язаного з ним кисню Fe/O(Fe). При визначенні складу певного індивіду, як правило, він не ідентифікується за назвою мінералу на наступних підставах. По-перше, склад речовини за електронно-зондовим аналізом визначається лише в точці сканування, а не в індивіді в цілому, що принципово важливо для неоднорідних за складом техногенних оксидів заліза. По-друге, оксиди заліза (III), що складають більшість досліджуваного матеріалу, можуть бути представлені в точці сканування не лише гематитом, а й магемітом.

Результати

Дослідження проведено на 50 індивідах оксидів заліза. Нижче викладено дані про морфологічні особливості та хімічний склад найбільш типових або показо-

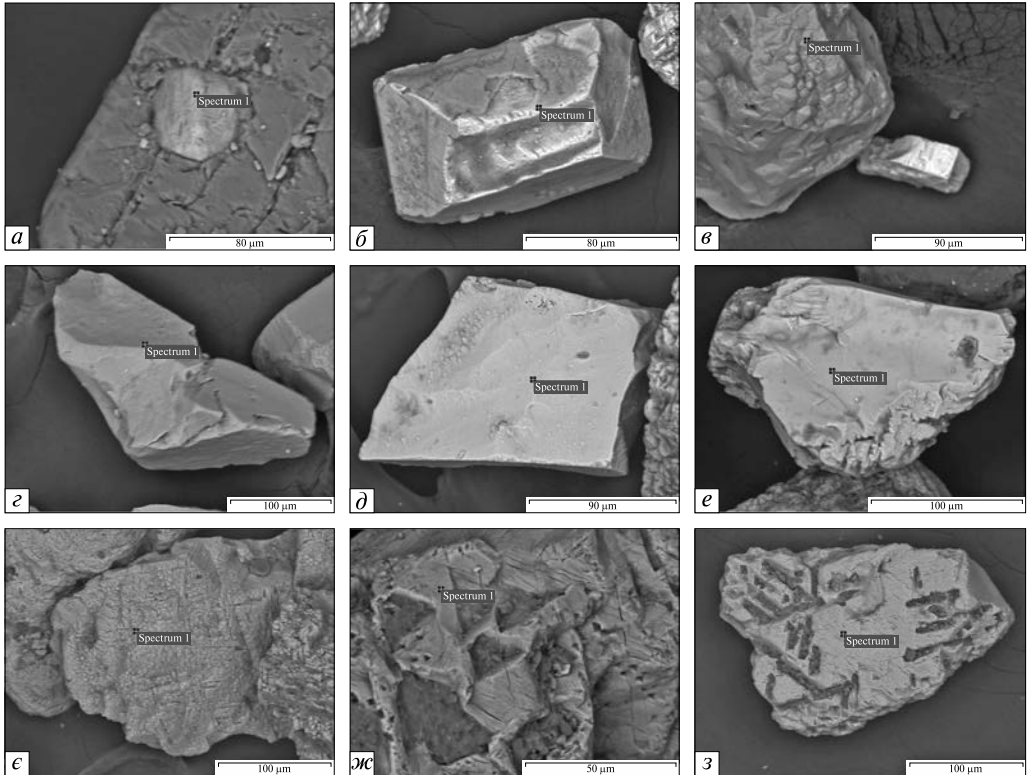


Рис. 1. Оксиди заліза (III) Fe_2O_3

вих індивідів. В тому числі представлено всі індивіди, що мають більш-менш очевидне природне походження.

Індивід, що має подобу кристалу магнетиту, розміром $40 \times 50 \mu m$ (тут і далі вказано розмір зображення в плані), який виріс на кристалі рогової обманки (рис. 1, а). Хімічний склад, визначений на ребрі кристала (в атомних %): Fe — 36,66; O — 60,56; Ti — 2,78; Fe/O(Fe) = 0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe_2O_3 , очевидно, мартит.

Кристал октаедричного габітусу, розміром $90 \times 150 \mu m$, з відколотими вершиною та частиною грані, слабообкатаний (рис. 1, б). На зламах видно наявність у кристала тонкого (1–3 μm) поверхневого шару, який видається щільнішим за тіло кристала і місцями відлущений від останнього; вірогідно він представляє пізнішу генерацію мінералу. Злам у тілі кристала землистий, помітно увігнуто-вигнутий, із проявами тріщинуватості (окремоті?). Грані кристала суцільно вкриті неглибокими тригранними пірамідальними лунками розмірами до 5 μm . Подібні утворення також де-інде спостерігаються на зламі під поверхневим шаром. Хімічний склад, визначений на зламі кристала (в атомних %): Fe — 37,51; O — 59,91; Si — 0,71; Al — 1,48; Cl — 0,39; Fe/O(Fe) = 0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe_2O_3 , очевидно, мартит.

Індивід, що має нечітко виражену форму кристала, вірогідно, октаедричного габітусу (в полі зору лише половина індивіду), розміром приблизно $200 \times 200 \mu m$ (рис. 1, в). Кристал майже необкатаний, мабуть, завдяки його природній округлій формі; він багатий на різні за характером віцінали. Три з видимих граней криста-

ла ускладнені грубими ступінчастими формами; тут же спостерігаються відносно дрібні — до 10 μm , тригранні пірамідальні лунки. Поверхня іншої грані покрита дрібними голівками розмірами до 20 μm , у яких проглядаються як октаедричні, так і гексаедричні форми. Хімічний склад, визначений на віціналі (в атомних %): Fe — 40,00; O — 60,00; Fe/O(Fe) = 0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe₂O₃, вірогідно, мартит.

Індивід, вірогідно уламок кристала, розміром близько 150 × 300 μm , слабо-обкатаний (рис. 1, з). Він має ознаки заживленого зламу: дві частини верхньої грані знаходяться під невеликим кутом одна до одної. Вздовж уявної поверхні зламу існує система субпаралельних щілиноподібних порожнин. Хімічний склад, визначений на зламі грані кристала (в атомних %): Fe — 27,83; O — 60,33; Ca — 0,92; Mg — 1,97; Si — 4,54; Al — 4,41; Fe/O(Fe) = 0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe₂O₃.

Індивід таблитчастої подоби, розміром 110 × 150 μm , кутастий, необкатаний (рис. 1, д). Можливо, він є фрагментом кристала; таке припущення викликає присутність на фронтальній поверхні (вірогідно, паралельній до грані октаедра) слабконтрастних зон росту у вигляді вкладених один в одного трьох трикутників. Внутрішній трикутник суцільний, найяскравіший, розміром близько 50 μm ; середній — трохи темніший, представлений смугою близько 10 μm шириною; зовнішній відзначається наявністю неясних дефектів у вигляді раковистих нерівностей. Хімічний склад, визначений на границі між внутрішньою та середньою зонами росту (в атомних %): Fe—40,00; O—60,00; Fe/O(Fe) = 0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe₂O₃.

Індивід сплющеної форми, розміром 130 × 200 μm (рис. 1, е), кутастий необкатаний, із дещо ввігнутою, трохи завилькуватою поверхнею. В частині індивіду чітко проявлені дві системи лінійних пустот клиноподібного профілю, що взаємно пересікаються під кутом близько 60°. Стінки лінійних пустот, у свою чергу, ускладнені клиноподібними «врізами», узгоджено орієнтованими під косим кутом до напрямків щілин. Напевне, ці утворення в цілому являють собою антискелетний кристал, що є комбінацією вершинних і реберних форм. Хімічний склад, визначений у середній частині поверхні індивіду (в атомних %): Fe — 40,00; O — 60,00; Fe/O(Fe)=0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe₂O₃.

Індивід округлої форми з нерівними краями, розміром більше 250 × 250 μm (рис. 1, є). Фронтальна поверхня хвилясто-опукла, майже цілком щільно покрита дрібними (до декількох μm) округлими бугорками, внаслідок чого виглядає шагреневою. Частина поверхні індивіда рівна і представляє фрагменти граней з окремістю у двох напрямках. Окремість ясно простежується по всій фронтальній шагреновій поверхні, підкреслюючи її опуклості. Хімічний склад, визначений на поверхні індивіду (в атомних %): Fe—40,00; O—60,00; Fe/O(Fe) = 0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe₂O₃.

Унікальний індивід, вірогідно, цілісний кристал (рис. 1, ж), розміром не менше 200 × 200 μm (в полі зору лише його частина), фронтальна поверхня якого нагадує бджолині соти, складені з крупних тригранних пірамідальних порожнин — очевидно, гранних скелетних кристалів. На дні порожнин видно скупчення дрібного матеріалу. Індивід, разом із скелетними кристалами, січеться трьома системами окремісті, з напрямками яких співпадає орієнтація скелетних кристалів. На поверхні індивіду, в тому числі на скелетних кристалах, розташовані

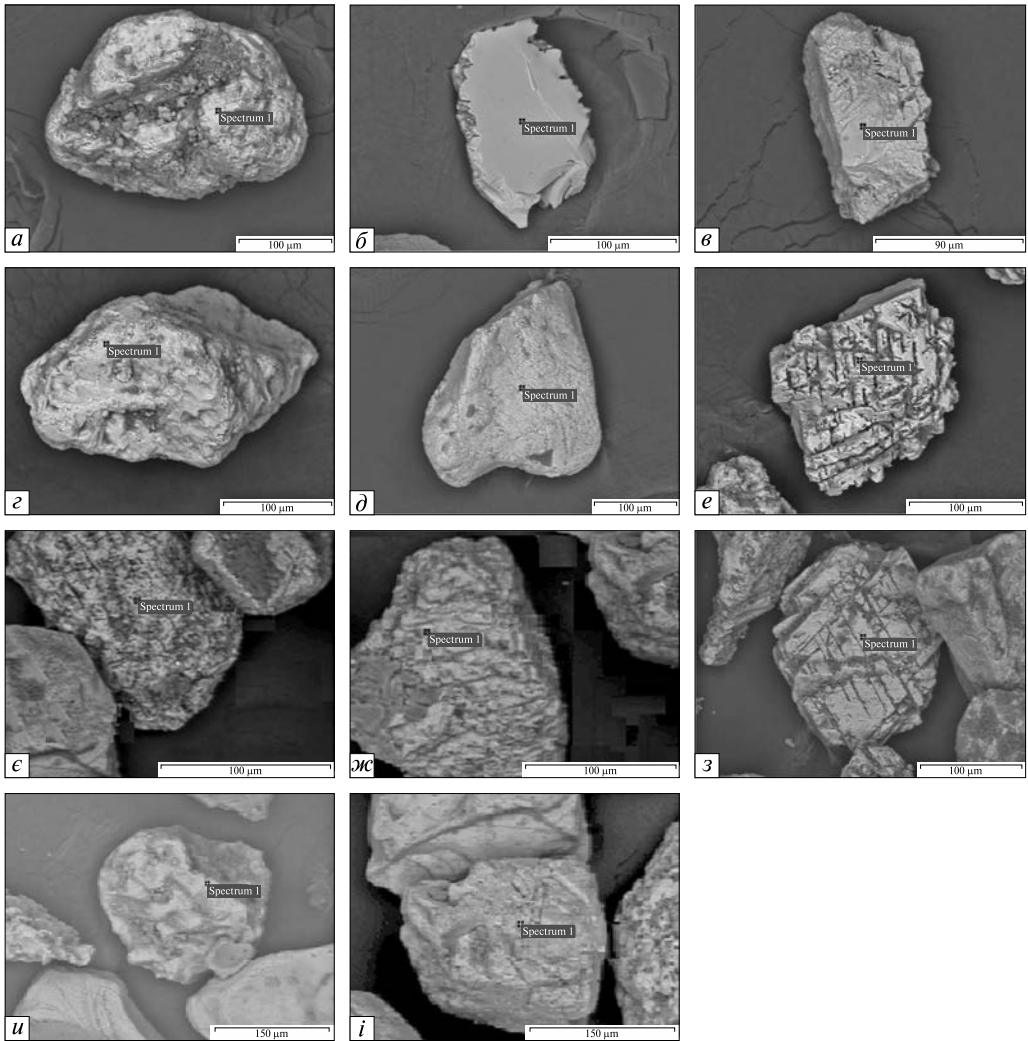


Рис. 2. Оксиди заліза нестехіометричного складу: *a* – $\text{Fe}_{201}\text{O}_{299}$ ($\sim\text{Fe}_2\text{O}_3$); *б* – $\text{Fe}_{54}\text{O}_{71}$ ($\sim\text{Fe}_3\text{O}_4$); *в* – $\text{Fe}_{63}\text{O}_{62}$ ($\sim\text{FeO}$); *г* – $\text{Fe}_{51}\text{O}_{49}$ ($\sim\text{FeO}$); *д* – $\text{Fe}_{563}\text{O}_{437}$; *е* – $\text{Fe}_{153}\text{O}_{97}$; *є* – Fe_{17}O_8 ; *ж* – оксид заліза з наявністю вільного заліза; *з* – $\text{Fe}_{199}\text{O}_{301}$ ($\sim\text{Fe}_2\text{O}_3$); *и* – $\text{Fe}_{61}\text{O}_{106}$; *і* – $\text{Fe}_{39}\text{O}_{86}$ ($\sim\text{FeO}$)

дрібні тригранні пірамідальні лунки розмірами 2–3 μm , які також орієнтовані згідно напрямків окремості. Індивід має явні ознаки пластичних деформацій, такі як загальна хвилястість його поверхні, звивистість ліній окремості, нерівність країв скелетних кристалів. Хімічний склад, визначений на поверхні індивіду (в атомних %): Fe – 40,00; O – 60,00; Fe/O(Fe)=0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe_2O_3 .

Фрагмент кристала трикутної форми, розміром 170 × 250 μm , не обкатаний (рис. 1, з), примітний наявністю на його майже рівній поверхні антискелетних кристалів. Останні проявлені як гілчасті системи жолобків на поверхні основного кристала, пов'язані єдиною орієнтацією у двох напрямках, що косо перетинаються і співпадають із напрямками тонкої переривчастої окремості. Ширина елементів антискелетних кристалів 7–10 μm . Характерною особливістю є напов-

неність жолобків антискелетних кристалів дрібними уламочками. Серед останніх присутні чорного кольору дрібні частинки, вірогідно металевого заліза, розміром порядку 1 μm . Хімічний склад, визначений на поверхні індивіду (в атомних %): Fe—40,00; O—60,00; Fe/O(Fe) = 0,667; відповідає оксиду заліза (III) Fe₂O₃.

Індивід майже округлої форми розміром 200 × 300 μm (рис. 2, а), з нерівною дрібно-бугорчатою поверхнею, на якій проглядається окремість у двох напрямках. Значна частина поверхні зайнята гілчастим фрагментом відносно крупного антискелетного кристала, орієнтація якого співпадає з напрямками окремоостей індивіда. Краї жолобків антискелетного кристала, ширина яких сягає 50 μm , нерівні з ознаками деструкції, самі жолобки заповнені дрібними уламочками, з присутністю дуже дрібних — порядку 1 μm , чорних частинок, вірогідно, металевого заліза. Хімічний склад, визначений на поверхні індивіду (в атомних %): Fe — 40,24; O — 59,76; Fe/O(Fe) = 0,673; формула Fe₂₀₁O₂₉₉. Він відрізняється від стехіометричного оксиду заліза (III) Fe₂O₃ дуже незначним дефіцитом кисню.

Фрагмент кристала плитчастої форми, однорідного світло-сірого до білого кольору, розміром 100 × 160 μm , не обкатаний, із дуже нерівними скалкуватими краями (рис. 2, б). На рівній поверхні індивіда спостерігається своєрідний дефект у вигляді каналу шириною до 4 μm і довжиною 25 μm , який подовжується в обох напрямках світлими смугами. Хімічний склад, визначений на поверхні індивіду (в атомних %): Fe — 43,13; O — 56,87; Fe/O(Fe) = 0,758; формула Fe₅₄O₇₁. Він не є стехіометричним, проте дуже близький до оксиду заліза (II, III) Fe₃O₄, відрізняючись від останнього незначним дефіцитом кисню.

Фрагмент кристала у формі близької до косокутного паралелепіпеду, розміром 60 × 130 μm (рис. 2, в), не обкатаний, з переважно рівними ребрами, з переривчастою тонкою окремістю у двох (трьох?) напрямках. На світло-сірій поверхні спостерігаються щілиноподібні порожнини довжиною до 10 μm і шириною порядку 1 μm , що переважно співпадають із напрямками окремості і мають чорне або темно-сіре заповнення (вірогідно, металеве залізо). Хімічний склад визначено на поверхні індивіду (в атомних %): Fe — 50,41; O — 49,59; Fe/O(Fe) = 1,02; формула Fe₆₃O₆₂. Він не є стехіометричним, але дуже близький до оксиду заліза (II) FeO — стехіометричного вюститу, відрізняючись від останнього незначним дефіцитом кисню.

Індивід округлено-кутастий світло-сірого кольору, розміром 160 × 200 μm (рис. 2, г). Злам повсюдно нерівний, за фактурою та відтінками фарфороподібний, місцями раковистий. На фронтальній поверхні проглядаються неглибокі прямокутні коробчасті поглиблення, що нагадують відбитки граней гексаедра. Вірогідно, вони являють собою гексаедричні гранні скелетні утворення. Хімічний склад, визначений на поверхні індивіду (в атомних %): Fe — 51,04; O — 48,96; Fe/O(Fe)=1,04; формула Fe₅₁O₄₉. Він не є стехіометричним, але близький до оксиду заліза (II) FeO — стехіометричного вюститу, відрізняючись від останнього невеликим дефіцитом кисню.

Індивід грушоподібної форми з округлими краями, розміром 200 × 250 μm , обкатаний, вірогідно фрагмент кристала (рис. 2, д). Має місце тонка окремість у двох напрямках; в одному з яких проявлена досить чітко, у другому — нечаста і переривчаста. На лінях окремості, особливо на їх перетинах, спостерігаються численні кутасті поглиблення, які місцями групуються у суцільні борозни, схожі на форми вилуговування. Внаслідок цього поверхня індивіда загалом виглядає

шорсткою. Хімічний склад визначено на поверхні (в атомних %): Fe — 56,30; O — 43,70; Fe/O(Fe) = 1,29; формула $\text{Fe}_{563}\text{O}_{437}$. У зіставленні з усіма існуючими оксидами заліза він є найближчим до оксиду заліза (II) FeO — стехіометричного вюститу, але він суттєво відрізняється від останнього значним дефіцитом кисню.

Індивід у формі косокутного паралелепіпеду розміром $130 \times 130 \mu\text{m}$ (рис. 2, е), із грубою косокутною окремістю у двох напрямках, сколювання по яких і визначає форму індивіда. Груба окремість, вірогідно, є проявом розщепленості кристала. У порожнинах окремісті видно значну кількість дрібних чорних частинок, імовірно, металевого заліза. Хімічний склад визначено на поверхні індивіду (в атомних %): Fe — 58,11; O — 40,00; Si — 0,78; Al — 1,12; Fe/O(Fe) = 1,58; формула $\text{Fe}_{153}\text{O}_{97}$. Він не ототожнюється із жодним з існуючих у природі стехіометричних оксидів заліза.

Індивід близької до циліндричної форми, із закругленими кутами й ребрами, розміром близько $150 \times 230 \mu\text{m}$, із суцільно осколчастою поверхнею (рис. 2, є). На поверхні проявлені тонкі переривчасті сліди косокутної окремісті, яка набагато сильніше проявлена у подовжньому напрямку, ніж у поперечному. На поверхні індивіду спостерігаються текстурні неоднорідності — як видовжені, так і округлі ділянки темного кольору розмірами до $30 \mu\text{m}$ з більш-менш чіткими обрисами. До цих ділянок, а також до порожнин окремісті приурочені численні дрібні чорні частинки, вірогідно, металевого заліза. Хімічний склад, визначений на поверхні індивіду (в атомних %): Fe — 68,00; O — 32,00; Fe/O(Fe) = 2,12; формула Fe_{17}O_8 . Він не ототожнюється із жодним із існуючих у природі стехіометричних оксидів заліза.

Індивід грушоподібної форми, розміром $180 \times 200 \mu\text{m}$, із суцільно осколчастою поверхнею (рис. 2, ж). На світло-сірій поверхні індивіду спостерігаються текстурні неоднорідності у вигляді групи ізометричних ділянок сірого кольору із скритою структурою. Ці ділянки окреслюються чіткими темними облямівкою з ланцюжків дрібненьких чорних частинок, вірогідно, металевого заліза. Подібні чорні виділення спостерігаються у заглибленнях на поверхні індивіда. У точці сканування на поверхні індивіду зафіксовано хімічний склад: Fe — 100,00, тобто вільне залізо.

Уламок кристала, за формою близький до косокутного паралелепіпеду, розміром $170 \times 180 \mu\text{m}$, не обкатаний (рис. 2, з), із косокутною окремістю у трьох напрямках, яка й визначає форму індивіду. Даний індивід схожий із вище описаним (див. рис. 2, е), але відрізняється від нього менш грубою окремістю та відсутністю характерних дрібних чорних частинок. Хімічний склад, визначений на поверхні індивіду (в атомних %): Fe — 38,06; O — 60,24; Si — 0,92; Al — 0,51; Ti — 0,28; Fe/O(Fe) = 0,661; формула $\text{Fe}_{199}\text{O}_{301}$. Він є дуже близьким до оксиду заліза (III) Fe_2O_3 , відрізняючись від нього незначним надлишком кисню.

Індивід округлої подоби, діаметром близько $180 \mu\text{m}$, із грубо осколчастою ямчастою поверхнею (рис. 2, и). Заглиблення на поверхні мають різноманітні, переважно зигзагоподібні, вірогідно, антискелетні форми, що виділяються сірими кольорами на світло-сірому тлі. У заглибленнях присутні скупчення дрібних чорних частинок, імовірно, металевого заліза. Хімічний склад, визначений на поверхні (в атомних %): Fe — 36,65; O — 63,35; Fe/O(Fe) = 0,579; формула $\text{Fe}_{61}\text{O}_{106}$. Він не ототожнюється із жодним з відомих у природі оксидів заліза.

Індивід округло-трикутної подоби, до $230 \mu\text{m}$ у перетині, із дрібно-skalкуватою поверхнею (рис. 2, і), з нечастою тонкою переривчастою окремістю у двох

напрямакх під косим кутом. На поверхні виділяється темним кольором, вірогідно, гілчастий фрагмент антискелетного кристала. У заглибленнях поверхні, що також виділяються темним кольором, у тріщинках і на гілчастому фрагменті спостерігаються дрібні чорні частинки, імовірно, металєвого заліза, що утворюють більш-менш компактні скупчення та ланцюжки. Хімічний склад, визначений на поверхні індивіда (в атомних %): Fe — 31,25; O — 68,75; Fe/O(Fe) = 0,455; формула $\text{Fe}_{39}\text{O}_{86}$. Він не ототожнюється із жодним з відомих у природі оксидів заліза, проте він дещо наближається до відомого в техніці оксиду заліза (IV) — пероксиду заліза FeO_2 , відрізняючись від останнього надлишком кисню.

Обговорення

Все викладене є свідченням вельми широкої мінливості оксидів заліза, що виявлені у чорних пісках азовського узбережжя — як за хімічним складом, так і за морфологічними й текстурними особливостями індивідів. Хімічний склад оксидів заліза, в отриманих даних, змінюється у доволі широкому діапазоні співвідношень атомних відсоткових кількостей заліза й зв'язаного з ним кисню Fe/O(Fe) — від 0,455 до 2,12, тобто відповідно — від $\text{Fe}_{39}\text{O}_{86}$ до Fe_{17}O_8 . Перший з цих індивідів дещо близький за складом до відомого в техніці пероксиду заліза (IV) FeO_2 , відрізняючись від останнього надлишком кисню. Другий індивід близький до гіпотетичного оксиду заліза (I) Fe_2O , що як такий невідомий ані в природі, ані в техніці, хоча взагалі залізо (I) існує в деяких більш складних сполуках [4]. Важливо відзначити, що при такому різноманітті складу вивчених індивідів більше половини їх представлено виключно стехіометричним оксидом заліза (III) Fe_2O_3 .

Різноманіття оксидів заліза зумовлено властивістю заліза мати різні ступені окислення (валентності) у сполуках із киснем. У природі існує чотири мінерали, що є оксидами заліза — оксид заліза (III) Fe_2O_3 гематит, оксид заліза (III) Fe_2O_3 магеміт, оксид заліза (II, III) Fe_3O_4 магнетит та оксид заліза (II) $\text{Fe}1-x\text{O}$ ($0,05 < x < 0,11$) вюстит. Перші три мінерали є стехіометричними сполуками, а вюстит — нестехіометричний, оскільки в ньому деяка і непостійна кількість атомів заліза (II) заміщена атомами заліза (III) [19]. У науці й техніці, окрім аналогів зазначених мінералів, відомі оксид заліза (IV) FeO_2 і навіть оксид заліза (VIII) FeO_4 [3, 19]. Більше того, відома ще низка маловивчених оксидів заліза Fe_5O_6 , Fe_4O_5 , $\text{Fe}_{25}\text{O}_{32}$, Fe_5O_7 , $\text{Fe}_{13}\text{O}_{19}$ [12]. Існування подібних оксидів заліза не цілочислового середнього ступеня окислення, очевидно, зумовлено наявністю в їх складі одночасно атомів заліза різних ступенів окислення. Зокрема, таке відзначається стосовно до оксидів заліза у сталеплавильних шлаках [3].

Як зазначено вище, було розглянуто всі без винятку індивіди, природне походження яких видається більш-менш вірогідним; на наш погляд, це перші п'ять індивідів у наведених даних (див. рис. 1, *a—d*). Усі вони є стехіометричним оксидом заліза (III) Fe_2O_3 . Вони здебільшого є цілими кристалами або більш-менш явними фрагментами кристалів октаєдричного габітусу, притаманного магнетиту (див. рис. 1, *a—e*), іноді з віціналями, що мають ознаки того ж габітусу (див. рис. 1, *a, б*). Природне походження одного з індивідів сумнівне (див. рис. 1, *d*); він має ознаки природного кристала — прояви зони росту, вірогідно, грані октаєдра, проте у нього зовсім не проявлені кристалографічні форми і присутня

значна кількість структурно неузгоджених дефектів. Ознаки октаедричного габітусу, притаманного магнетиту, дозволяють ідентифікувати ці індивіди як мартит. Втім, внутрішні області індивідів мартиту можуть мати останці неокисленого магнетиту, що спостерігалось у шліфах зразків мартиту з чорних пісків азовського узбережжя [25]. Більшість індивідів, природне походження яких є вірогідним, відзначається присутністю елементів-домішок Ca, Mg, Si, Al, Ti в різних комбінаціях.

Відсутність неокисленого магнетиту в пробах чорних пісків азовського узбережжя, на нашу думку, пояснюється наступним. Безпосередніми джерелами надходження теригенного матеріалу, зокрема оксидів заліза до басейну Азовського моря були, в основному, річковий стік та абразія берегів, складених четвертинними відкладами [24]. Останні сформувалися внаслідок перевідкладання раніше утворених осадових товщ, первісними джерелами яких є докембрійські породні комплекси Приазовського масиву. Одним з найпоширеніших мінералів Приазов'я є магнетит; він є головним породоутворюючим мінералом порід залізистих формацій, а також важливим акцесорним мінералом багатьох породних комплексів, тоді як гематит досить рідкісний у докембрійських утвореннях Приазов'я [9].

Магнетит є стійким у зоні гіпергенезу і взагалі є провідним мінералом багатьох розсипів [2], але з іншого боку, явище окислення магнетиту є типовим для зон прояву епігенетичних гідротермально-метасоматичних процесів [2, 9], зокрема так званих глибинних зон окислення залізистих формацій західного Приазов'я. Такі зони звичайно є тектонічно послабленими, найбільш піддатливими до процесів вивітрювання та дезінтеграції порід із надходженням до шляхів мотогенезу кластичного матеріалу, отже і мартиту. Очевидно, це і є причиною того, що не магнетит, а мартит представляє оксиди заліза у чорних пісках узбережжя Азовського моря.

Решта досліджених індивідів оксидів заліза, в тому числі й стехіометричні оксиди заліза (III) Fe_2O_3 , що не ідентифіковані як природний гематит, при всій різноманітності їх морфології та складу, мають деякі більш-менш загальні особливості. Частині індивідів властиві певні морфологічні ознаки, притаманні природним мінералам — плоскі поверхні, обмежені прямолінійними ребрами, віцінали, а також окремі по певних напрямках (див. рис. 1, *ε*; 2, *в*, *е*, *з*). Але характерною особливістю багатьох індивідів є наявність скелетних, в основному антискелетних кристалів або їх фрагментів. При цьому, більшість індивідів має невизначену форму і переважно неоднорідну текстуру, часто з окремими ділянками темніших відтінків із скритою структурою. Досить специфічною рисою багатьох індивідів є присутність згрупованих дрібних часток чорного кольору — очевидно, виділень металевого заліза (див. рис. 2, *е*, *ε*, *ж*, *и*, *і*), які часто асоціюють із темнішими ділянками, але іноді приурочені до інших неоднорідностей, зокрема тріщинок або фрагментів скелетних кристалів.

Зазначимо, що якоїсь взаємозалежності між морфологічними відмінностями і хімічним складом індивідів не виявляється. Яскравим прикладом цього є пара індивідів дуже близької подоби (див. рис. 2, *е*, *з*), що кардинально відрізняються за складом — $Fe_{153}O_{97}$ та $Fe_{17}O_8$ відповідно; перший з них не ототожнюється із жодним з відомих оксидів заліза, а другий близький до стехіометричного оксиду заліза (III) Fe_2O_3 . Втім зазначимо, що в обох присутні домішки Si та Al, на відміну від решти індивідів, що тут розглядались.

З огляду на надзвичайно широкий діапазон складу оксидів чорних пісків, найбільш вірогідно, що вони представляють собою так звану прокатну окалину, яка є продуктом прокатного виробництва. Як відомо, окалина утворюється на поверхні металу на всіх етапах виробництва — при нагріванні заготовок до температури вище 1000 °С перед прокаткою (первинна окалина), в процесі прокатки при технологічних або аварійних паузах, та по завершенні прокатки протягом усього часу охолодження прокату. На останньому етапі утворюється основна маса окалини. Характер окалини, зокрема її кількість, структура та склад, залежить від типу сталі, виду прокату, температури, стану середовища, швидкості та способу охолодження прокату тощо [11, 14, 15, 19, 22].

Прокатна окалина, за загальними уявленнями, складається з трьох шарів, представлених у напрямку від поверхні металу оксидом заліза (II) FeO, оксидом заліза (II, III) Fe₃O₄ та оксидом заліза (III) Fe₂O₃. Механізмом утворення окалини є дифузія іонів кисню й заліза назустріч одне одному крізь шари окалини [11, 14, 22]. У процесі нарощування окалини в кожній точці постійно відбуваються зміни її хімічного складу. Отже очевидно, що насправді хімічний склад окалини є поступово мінливим від дуже збідненого киснем близько поверхні металу до дуже збагаченого киснем на контакт з атмосферою, і границі шарів окалини є досить умовними. Це і є поясненням поширення в чорних пісках не стехіометричних оксидів заліза, зокрема присутності таких «екстремальних» оксидів заліза як Fe₁₇O₈, збіднений киснем відносно оксиду заліза (II) FeO (й навіть віртуального оксиду заліза (I) Fe₂O та Fe₃₉O₈₆, збагачений киснем порівняно з оксидом заліза (III) Fe₂O₃ (див. рис. 2, e, i).

Дана зональність ускладнюється з пониженням температури менше 570 °С, коли відбувається частковий розпад оксиду заліза (II) FeO на оксид заліза (II, III) Fe₃O₄ і вільне залізо [14]. Крім того, зі зниженням температури утворюється новий оксид заліза (III) Fe₂O₃ в результаті розпаду оксиду заліза (II, III) Fe₃O₄, знову ж таки з виділенням вільного заліза [11]. В процесі кристалізації окалини кожен окремих кристаліт знаходиться в насиченому середовищі змінного складу. При цьому виникають локальні умови перенасичення середовища кристалізації, що спричиняє утворення скелетних кристалів [8, 18]. Особливе значення має тенденція зниження температури, зокрема в разі застосування швидкого охолодження прокату. Саме швидким охолодженням насиченого середовища кристалізації, напевне, зумовлюється утворення антискелетних кристалів [19]. З цієї причини антискелетні кристали та їх фрагменти визначають подібність переважної більшості досліджених індивідів окалини.

Окалина за гранулометричним складом представлена в основному частками менше 0,2—0,4 мм; вихід окалини становить в середньому 1—3% від маси готової прокатної продукції; подальша обробка прокату включає в себе його очистку від окалини, яка далі частково має повертатися до використання у виробництві [15, 22]. Проте переважні обсяги окалини надходять до навколишнього середовища унаслідок розтріскування й осипання окалини з поверхні металу у процесі поводження з прокатом, а також унаслідок неконтрольованого зберігання мас самої окалини.

Висновки

Оксиди заліза, при їх дуже незначній кількості в чорних пісках узбережжя Азовського моря, відзначаються великою різноманітністю. Хімічний склад оксидів заліза, що визначається співвідношенням атомних відсоткових кількостей заліза і зв'язаного із ним кисню $Fe/O(Fe)$, є вкрай мінливим у широкому діапазоні значень; за нашими даними — від 0,455 до 2,12, тобто від $Fe_{39}O_{86}$ до $Fe_{17}O_8$ відповідно. Більше 50% досліджених індивідів є стехіометричним оксидом заліза (III) Fe_2O_3 , який може ідентифікуватися як гематит або магеміт. Решта індивідів не ідентифікуються ані з відомими у природі оксидами заліза магнетитом і вюститом, ані з будь-якими іншими оксидами заліза, відомими в техніці й дослідництві.

Лише близько 10 % досліджених індивідів, що представляють стехіометричний оксид заліза (III) — Fe_2O_3 , ідентифікуються за певними морфологічними ознаками як гематит природного походження, причому здебільшого як псевдоморфоза по магнетиту — мартит. Всупереч донедавна існуючим уявленням про наявність власне магнетиту в чорних пісках азовського узбережжя, цей мінерал в результатах дослідження не виявлений. Це пояснюється тим, що безпосередніми джерелами постачання теригенного матеріалу до областей седиментації та, кінець кінцем, до азовського морського басейну є найбільш піддатливі до вивітрювання та дезінтеграції породи тектонічно послаблених зон Приазовського масиву, де широко проявлені глибинні гідротермально-метасоматичні процеси, одним з яких є окиснення магнетиту.

Оксиди заліза чорних пісків азовського узбережжя є переважно (до 90 % їх загальної кількості) техногенними утвореннями, яким властиві певні специфічні особливості — відсутність звичайних для природних мінералів кристалографічних форм, часта присутність скелетних, переважно антискелетних кристалів, текстурна й структурна неоднорідність, непостійність хімічного складу, наявність у них дрібних виділень вільного заліза. Масове утворення оксидів заліза з надходженням їх у доквілля, очевидно, є наслідком функціонування металургічних виробництв. Частки оксидів заліза представляють прокатну окалину, яка утворюється на поверхні металу в процесі прокатки. Окаліні, що покриває метал, притаманна шаруватість з поступовою зміною хімічного складу в дуже широкому діапазоні — від оксидів заліза, вкрай збіднених киснем на контакті з металом, до оксидів заліза, збагачених киснем на контакті з атмосферою.

Наявність прокатної окаліни, вельми неоднорідної за хімічним складом, є домінуючою закономірністю поширення оксидів заліза в чорних пісках азовського узбережжя. Різке переважання техногенної компоненти оксидів заліза в пляжевих відкладах північно-західної частини Азовського моря є важливим фактом, який свідчить про потужний техногенний вплив діяльності металургічних підприємств на екосистеми регіону.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Аксенов А.А. О рудном процессе в верхней зоне шельфа. Москва: Наука, 1972. 158 с.
2. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Москва: КДУ, 2007. 720 с.
3. Еланский Г.Н. Железо в неживой и живой природе. *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. 2017. Т. 17, № 1. С. 5—15. <https://doi.org/10.14529/met170101>

4. Иноземцев Ю.И. Литолого-минералогические особенности прибрежно-морских осадков Азовского моря. Киев, 1974. 56 с. (Препринт ИГФМ).
5. Кардаш В.Т., Лебедь Н.И., Яценко Ю.Г. Золотоносность донных осадков Азовского моря. *Мінеральні ресурси України*. 1966. № 3. С. 10—11.
6. Карякин Л.И. Минералогический состав песков побережья Азовского моря между косами Бердянской и Обиточной. *Минералогический сборник Львовского геологического общества*. 1948. № 2. С. 161 — 174.
7. Кравченко Г.Л., Сахацький І.І. Особливості видимого і тонкого золота Приазов'я. *Доповіді АН УРСР*. 1986. Сер. Б, №1. С. 13—17.
8. Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. С.-Петербург: Невский курьер, 1997. 228 с. URL: <https://www.geokniga.org/books/5498>
9. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Приазовья. Киев: Наук. думка, 1980. 432 с.
10. Логвиненко Н.В., Ремизов И.Н., Бергер М.Г. Некоторые особенности накопления и терригенно-минералогическое районирование современных отложений береговой зоны Азовского моря. *Докл. СССР*. 1964. 159, №3. С. 568—571.
11. Луценко В.А. Влияние параметров высокоскоростной термомеханической обработки на процессы окалинообразования углеродистой стали. *Литье и металлургия*. 2005. 2 (34). С. 96—98.
12. Оксид заліза. URL: https://uk.wikipedia.org/wiki/Оксид_заліза
13. Пантелеев П.Г. Ильменитовые пески Приазовья. *Геологический журнал Академии наук УССР*. 1935. Вып. 3. №1. С. 132—138.
14. Парусов Э.В., Сычков А.Б., Губенко С.И., Чуйко И.Н. Перспективы использования экологически чистого способа подготовки поверхности бунтового проката к волочению. *Проблеми трибології (Problems of Tribology)*. 2016, № 2. С. 74—82.
15. Окалина на стєлевих виробах. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D0%BD%D0%B0>
16. Савич-Заблоцький К.Н. Ільменітові піски з північного узбережжя Азовського моря. *Учені записки Харківського державного університету*. 1937. Кн.10. С.173—181.
17. Сиденко О.Г., Полканов В.А., Яловенко И.П. Алмазы и минералы титана в прибрежных осадках северной части Черного и Азовского морей. *Литолого-геохимические условия формирования донных отложений*. Киев: Наук. думка, 1976. С. 142—147.
18. Спиридонов Э.М. Генетическая минералогия. URL: <https://www.youtube.com/watch?v=VkJbSe9Rz5U&list=PLcsjsqLLSfNCz51oApHOocQeOMHn-Nk96&index=9>
19. Ворошилов Ю.В., Павлишин В.И. Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов. Киев: КНТ, 2011. 568 с.
20. Сулоев А.И. Россыпь Белосарайской косы как возможный источник получения цирконового и ильменитового сырья. *Советская геология*. 1938. № 8—9. С. 132—138.
21. Чирвинский П.И. Петрографические исследования темных песков северо-западного побережья Азовского моря. *Записки Российского минералогического общества*. 1925. Ч. 54, № 1. С. 65—82.
22. Шаталов Р.Л. и др. Инженерная экология, рециклинг металлов и деформированных сплавов. Москва — Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. 460 с.
23. Шнюков Е.Ф., Иноземцев Ю.И. Источники сноса и абсолютный возраст терригенных минералов современных прибрежно-морских осадков Азовского моря. *Литология и полезные ископаемые*. 1975. №1. С. 120—124.
24. Шнюков Е.Ф., Орловский Г.Н., Усенко В.П., Григорьев А.В., Гордиевич В.А. *Геология Азовского моря*. Киев: Наук. думка, 1974. 247 с.
25. Шнюков Е.Ф., Скворцов В.В., Пермяков В.В. К минералогии темных песков северо-западного побережья Азовского моря. *Геологія і корисні копалини Світового океану*. 2019. 15. № 2. С. 67—80.
26. Щербаков Ф.А. Особенности литологии и строения прибрежных отложений северной части Азовского моря. *Литология и полезные ископаемые*. 1966. №2. С. 105—115.
27. Юрк Ю.Ю., Кашкаров И.Ф., Полканов Ю.А. Алмазы песчаных отложений. Киев: Наук. думка. 1973. 106 с.

Стаття надійшла 28.03.2024

V.V. Skvortsov, PhD (Geol. & Mineral.), Senior Researcher

e-mail: skvortsov.v@ukr.net

ORCID: 0009-0008-1324-676X

MorGeoEkoCenter of NAS of Ukraine

55 b st. Oles Gonchar, Kyiv, 01054, Ukraine

V.V. Permyakov, PhD (Tech. Sci.), Senior Researcher

e-mail: 0673866227@ukr.net

ORCID: 0000-0002-5339-2269

Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine

55 b st. Oles Gonchar, Kyiv, 01054, Ukraine

IRON OXIDES IN THE BEACH SEDIMENTS OF THE NORTH-WESTERN PART OF THE SEA OF AZOV

The morphological features and chemical composition of iron oxides in the beach deposits of the northwestern part of the Sea of Azov were studied on the basis of research materials of 2016-2020, using a scanning electron microscope with an integrated electron-probe analysis system. The chemical composition of iron oxides varies from $Fe_{39}O_{86}$ to $Fe_{17}O_8$. Most of the individuals surveyed are stoichiometric iron (III) oxide Fe_2O_3 , but only a few of them have morphological features of the natural hematite, usually martite. The vast majority of Fe_2O_3 individuals and other individuals in the whole range of the chemical composition have specific morphological features of technogenic compounds and generally are ferrous dross particles formed during the rolled steel process. The sharp predominance of the technogenetic component of iron oxides in the black sands is an important fact that witnesses the powerful man-made pressure on the ecosystems of the Azov Sea.

Keywords: black sands, Sea of Azov, iron oxide, mineral, technogenic substance, electron probe analysis.