

УДК 553.3(477:292.452)

## СТАН ДОСЛІДЖЕНОСТІ ЗАЛІЗО-МАНГАНОВОГО ЗРУДЕНІННЯ У ВІДКЛАДАХ БИСТРИЦЬКОЇ СВІТИ КАРПАТ

**В. Хмелівський, А. В'ялий, М. Петруняк**

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4  
e-mail: geomin@franko.lviv.u*

Детально розглянуто історію відкриття і дослідження манганового зруденіння у верхньоеоценових відкладах (бистрицька світа) Карпат. Проаналізовано праці польських геологів, починаючи з 30-х років ХХ ст., а також когорти українських дослідників. Зроблено висновок, що, незважаючи на досить детальне дослідження цього зруденіння, воно вивчене несистематично і фрагментарно. Наведено конкретні рекомендації щодо подальшого вивчення і можливостей практичного використання цього цікавого утворення природи.

*Ключові слова:* Покутські Карпати, бистрицька світа, карбонатні руди мангану, покутськіти.

Про наявність манганових рудопроявів серед відкладів еоцену, до верхнього відділу якого належить і бистрицька світа, відомо давно. Ще у 30-х роках ХХ ст. польські дослідники [14,16] описали манганові руди серед еоценових відкладів в околицях міст Санок, Кросно, Ясло, Горлице, Трепчі, Глініц та інших, що у басейні р. Сан. Високі вмісти мангану в цих рудах дали змогу вченим рекомендувати їх для промислового використання.

Є неперевірені дані про манганоносність верхньоеоценових відкладів на території Румунії, однак публікацій щодо цього немає.

У Передкарпатті наявність манганових конкрецій у відслоненнях верхньоеоценових порід біля Борислава перше описали Г. Алфер'єв (1946), І. Гофштейн [3] і О. Ткаченко [9], яка висловила думку про значне поширення манганових руд в еоценових відкладах Східних Карпат.

Перші знахідки залізо-манганових руд серед відкладів верхнього еоцену Покутських Карпат належать М. Петруняку [1]. З'ясовано, що ці рудопрояви приурочені до розрізу бистрицької світи верхнього еоцену, досить детально описано розріз світи біля с. Шешори Косівського р-ну Івано-Франківської обл. В основі розрізу залягає строкатий горизонт, складений флішовим перешаруванням сірувато-зелених глин і карбонатних порід, збагачених карбонатами Са, Fe, Mn і менше Mg. Ці карбонати формують механічні й ізоморфні суміші, утворюючи манганокальцит, кальцієвий родохрозит, сидерит і олігоніт (?).

У цих породах є багато форамініфер, які, без сумніву, свідчать про утворення осадів у нормально морських умовах.

У праці досить детально описано головні типи порід, наведено вісім хімічних аналізів, термограми та рентгенометричні характеристики порід. З'ясовано, що в точках подрібнення порід залізо-манганові карбонати інтенсивно окиснюються і перетворюються у вторинні окиснені руди мангану, які на кінцевих стадіях окиснення переходять у бурі (подібні до кави) тонкодисперсні накопичення порошкуватої консистенції. Зазначено, що мінеральний склад цих утворень складніший і недостатньо вивчений. У полірованих шліфах виявлено манганіт, псиломелан і гетит.

Також у праці [1] наведено дані про ізотопний склад вуглецю в карбонатах, який помітно відрізняється від ізотопного складу вуглецю в морських карбонатах і свідчить про їхнє діагенетичне походження.

Автори вважають, що рудоносний горизонт бистрицької світи є двокомпонентним глинисто-мергелевим флішем, у якому переважають тонкозернисті породи – глини, мангановисті мергелі та родохрозити. На їхню думку, це означає, що нагромадження досліджуваної товщі відбувалося в період тектонічного спокою живлячої провінції, яка порівняно невисоко піднімалась над рівнем моря. Таке співвідношення живлячої провінції та басейну седиментації призвело до нагромадження в ньому переважно тонкозернистого алеврито-пелітового матеріалу, живлення яким було пульсівним унаслідок періодичних змін тектонічних і кліматичних чинників. Крім алеврито-глинистого матеріалу, до області седиментації надходила маса органічної речовини, що в осаді розкладалась, формуючи відновне середовище з підвищеним вмістом  $\text{CO}_2$ . Тонкодисперсні оксиди заліза і мангану спочатку відновлювалися до гідратів оксидів, які, реагуючи з  $\text{CO}_2$ , утворювали відповідні бікарбонати, що потім перетворювалися на карбонати й випадали в осад.

Глибше від поверхні в осаді відбувалися досить інтенсивні діагенетичні процеси, які значно змінили його первинний склад, а саме:

- 1) окиснення органіки під дією кисню, двооксиду мангану і заліза;
- 2) паралельне утворення карбонатів мангану і заліза та грануляція черепашок форамініфер, складених  $\text{CaCO}_3$ ;
- 3) перекристалізація карбонатних утворень, які привели до виникнення кальцієвого родохрозиту, мангановистого кальциту і, вірогідно, сидериту.

Польові спостереження авторів засвідчили, що манганоносні відклади бистрицької світи в Покутських Карпатах розвинені й відслонені на значній території широкою (5–8 км) смугою з північного заходу (приблизно від с. Яблунів) на південний схід біля міст Косів, Кути, Вижниця і до Буковинських Карпат. На підставі цього зроблено висновок, що в Покутських Карпатах є великі площинні рудопрояви мангану.

Науковці доводили, що досліджені манганові породи за складом наближаються до карбонатних манганових і залізо-манганових руд, а їхні окиснені відміни – до окиснених залізо-манганових, зрідка манганових руд і за вмістом корисних компонентів відповідають промисловим вимогам, тому потрібно провести на Покутті спеціальні геолого-розшукові та розвідувальні роботи.

На жаль, такі дослідження не проведено і нові публікації про манганові рудопрояви на Покутті опубліковано лише 1993 р. [3]. У праці [3] коротко, з посиланнями на [1], описано карбонатні й більше окиснені руди у бистрицькій світі, наведено декілька нових хімічних і 18 кількісних спектральних аналізів. Автори підтвердили, що в зонах інтенсивного подрібнення або розмиву відбувається окиснення

карбонатних руд і перетворення їх у вторинні окиснені залізо-манганові руди, складені конкреціє- і жовноподібними стяжіннями зі шкаралупчастою будовою. Оксидна частина жовен складена рансьєїтом, бернеситом, вернадитом, манганітом і гідрооксидами заліза. Вміст оксиду мангану в окиснених відмінах коливається від 16,72 до 53,6 %, причому Mn є тут у всіх валентностях (від  $2^+$  до  $4^+$ ). Вміст оксиду заліза – від 2,0 до 26 %, Fe тут переважно у тривалентному стані.

Далі викладено результати досліджень манганоносних відкладів у долині р. Рибниця та її приток. Ці відклади сформовані строкатими пісковиками, інколи скременілими, зрідка – гравелітами. Рудна мінералізація представлена родохрозитом, манганосидеритом, манганітом, вернадитом, гідрооксидами заліза, трапляються також пірит, малахіт і халькопірит. Підвищені вмісти Cr, Cu, Ni, Zn, Ga, Pb є не лише у залізо-манганових стяжіннях, а й у вмісних породах.

Особливу увагу приділено численним залізо-мангановим стяжінням, нерівномірно поширеним серед пісковиків. Хімічний і мінеральний склад, морфологія й особливості розподілу цих утворень у пласті дають підставу, на думку авторів, з певною умовністю говорити про їхню подібність до океанічних залізо-манганових конкрецій. На жаль, ця цікава гіпотеза навряд чи правдива, бо дуже великий вміст у товщі грубого кластичного матеріалу (аж до дрібної гальки) не може бути властивий глибоководним, особливо океанічним, відкладам. Підвищений вміст мангану, за цими ж даними, мають і верхи бистрицької світи, утворені чергуванням аргілітів, мергелів і пісковиків. Вміст оксиду мангану в карбонатному цементі пісковиків варіює від 0,80 до 16,02 %, причому великі концентрації пов'язані з окисненими ділянками, що представлені пухкою чорно-бурою піскуватою масою. Дещо менші його вмісти (0,50–0,75 %) простежено у карбонатному цементі, ще менші – у мергелях, де він є у вигляді  $MnCO_3$ .

Новий етап дослідження залізо-манганових руд у бистрицькій світі розпочався у середині 90-х років XX ст., коли науково-дослідна група Львівського університету ім. Івана Франка під керівництвом проф. О. Матковського (В. Хмелівський, С. Балабаєва, Н. Даценко та ін.) провела тематичні дослідження цих утворень. Головним об'єктом досліджень були породи з відслонення бистрицької світи біля с. Город Косівського району, які вперше описав і детально дослідив М. Петруняк.

Група провела доволі ґрунтовні дослідження літології, мінералогії та геохімії цих порід, результати яких опубліковано у низці праць О. Матковського, В. Хмелівського, С. Балабаєвої, Б. Смірнова та Н. Даценко. Дослідження засвідчили, що ця товща складена глинистими і глинисто-карбонатними уламковими породами та утвореннями дуже змішаного складу. Глинистим породам властивий полікомпонентний мінеральний і гранулометричний склад. Вони утворені сумішшю хлоритів, гідрослюд (глауконіту), смектиту і каолініту з Ca-Mg-Fe-Mn-карбонатами та піщано-алевритовим теригенним матеріалом. Вміст карбонатів не перевищує 20 %.

Карбонатні породи є головним компонентом розрізу. Це механічна суміш карбонатів Ca, Fe, Mn і частково Mg з глинистим і уламковим матеріалами.

Характерно, що карбонатна частина більшості зразків не є мономінеральною, а зазвичай складена з двох–шести фаз. Виконано 16 повних силікатних хімічних аналізів, які засвідчили, що вміст MnO у таких породах досягає 21 %, FeO – 19, CaO – 2–7, MgO – до 10 %. Під час аналізування дифрактограм понад 70 проб у складі цих порід виявлено такі карбонатні мінерали: майже “чисті” каль-

*цит* і *родохрозит* ( $d_{104}$ , відповідно, – 0,302–0,303 та 0,284–0,285 нм); *мангановистий кальцит* і *манганокальцит* та *кальцієвий родохрозит* ( $d_{104}$ , відповідно, – 0,297–0,301 та 0,286–0,288 нм); *кутнагорит* (?), ( $d_{104} = 0,293$  нм); *сидерит* та найчастіше *мангановистий сидерит – олігоніт* ( $d_{104}$ , відповідно, – 0,279 та 0,280–0,282 нм); *доломіт*, іноді *залізистий* ( $d_{104} = 0,286–0,289$  нм). В окремих пробах можна припускати наявність незначних домішок *сидероплезиту* ( $d_{104} = 0,275–0,276$  нм) та *магнезиту* (0,269 нм). Деякі з цих мінералів детально описали О. Матковський, В. Хмелівський та С. Балабаєва у колективній монографії “Мінерали Українських Карпат” (2000) [8].

За переважанням того чи іншого мінералу у зразку В. Хмелівський і С. Балабаєва (2000) виділили п'ять асоціацій карбонатних мінералів у дослідженій товщі:

- 1) кальцитову;
- 2) манганокальцитову;
- 3) родохрозит-кальцієво-родохрозитову;
- 4) сидерит-олігонітову;
- 5) доломітову та доломіт-Са-родохрозитову.

Розглянуто також розподіл цих асоціацій у породах досліджуваного розрізу.

Спектральний аналіз у породах виявив такі малі елементи: Ni, Cu, Zn, Ga, As, Ru, Sr, V, Pb, TR та ін. Дуже цікавим, на думку авторів, є випадок, коли карбонатна частина порід складена з майже однакових кількостей  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$  і  $\text{MgCO}_3$ . Наприклад, карбонатна частина одного зразка містить 19,9 %  $\text{CaCO}_3$ , 28,5 –  $\text{MgCO}_3$ , 23,3 –  $\text{MnCO}_3$ , 28,3 % –  $\text{FeCO}_3$ . Оскільки номенклатура таких утворень у літературі поки що не розроблена, то В. Хмелівський запропонував називати їх “*покутськітами*”.

Уламкові породи розрізу утворені різними сумішами гравію, піску, алевриту і пеліту, зцементованих карбонатними масами. Серед них виділені та коротко схарактеризовані гравеліти і піщано-алевритові породи. Гравеліти характерні переважно для верхньої частини розрізу і представлені дрібно-середньозернистими відмінами, які складені, здебільшого, уламками гірських порід, тобто вони є літоїдними грауваками. Наповнювач – погано відсортований піщано-алевритовий матеріал. За даними рентгенофазового аналізу, цемент гравелітів містить кальцит, кальцієвий родохрозит, мангансидерит і доломіт.

Піщано-алевритові породи – це суміш піску й алевриту в різних співвідношеннях, утворена уламками кварцу, слюд і численними зернами аутигенного глауконіту та, менше, фосфатів. Цемент глинисто-карбонатний з домішкою гідроксидів заліза та мангану, іноді гіпсу. У цементі переважає кальцит з невеликими домішками олігоніту, родохрозиту і доломіту.

Як і в шешорському розрізі, залізо-манганові карбонати нестійкі на поверхні й зазнають окиснення та гідратації, поступово перетворюючись у землісті вторинні окиснені руди мангану, хімічний та мінеральний склад яких вивчено ще недостатньо.

Щодо генетичної та формаційної природи Fe-Mn зруденіння Покуття, то автори зробили припущення, що це новий тип карбонатної залізо-манганової формації – флішовий. Водночас наявність ознак градаційної шаруватості дає підстави припускати, що це відклади турбідитових потоків. Комплекс мікрофауни (головно, форамініфери) свідчить про формування товщі за нормально морських умов.

Зроблено важливе припущення про те, що в розрізі бистрицької світи можлива наявність оксидних залізо-манганових руд.

Цікаві дані отримано під час опрацювання результатів хімічного та спектрального аналізів серії проб з цього розрізу методами математичної статистики [13].

Виразно виділено такі три головні угруповання елементів, що складені декількома асоціаціями і відображають генетичні особливості та склад карбонатних руд: залізо-манганова карбонатна, глиниста і кварц-польовошпатова асоціації.

Магній та група елементів, що з ним асоціює (Cu, Ni, Sn), посідають проміжне становище, очевидно, вони є в складі і карбонатної частини (доломіт), і глинистих мінералів (слюди й гідрослюди).

Відокремленість кальцію свідчить про відмінний від залізо-манганових карбонатів генезис кальциту – мінерал утворився під час сингенезу хемогенним і біогенним шляхом.

У кварц-польовошпатовій групі елементів виявлено характерну сульфідну асоціацію Pb–Zn–S, наявність якої пов'язана, ймовірно, з більшою її проникністю стосовно сульфідних розчинів і відновленням Pb і Zn до PbS і ZnS під час гідротермально-осадового літогенезу.

Окреме місце посідає  $P_2O_5$ , що є в складі фосфатів, зерна яких постійно трапляються в породах. Це може свідчити про наявність у басейні седиментації апвелінгу, що, відповідно, є ознакою утворення досліджуваних відкладів у глибокій частині шельфу або на континентальному схилі морського, можливо, й океанічного басейну, де водночас відбувалася й гідротермальна діяльність.

Отже, залізо-манганове зруденіння бистрицької світи протягом останніх 40 років досліджене доволі детально. Водночас ці дослідження несистемні і фрагментарні.

Уважаємо, що для логічного завершення цих досліджень потрібно виконати таке:

1) провести в регіоні спеціальні геологорозшукові та розвідувальні роботи для оцінення масштабів і промислового значення цього зруденіння, звернувши особливу увагу на шукання фації оксидних руд;

2) вивчити фаціальний склад бистрицької світи і скласти відповідні карти, зокрема, карту поширення манганової фації бистрицької світи;

3) детальніше дослідити сучасними методами вторинні окиснені руди мангану в цій світі;

4) вивчити теригенні, передусім, акцесорні мінерали та їхнє походження;

5) детальніше проаналізувати фауністичні залишки у цих відкладах;

6) визначити умови утворення цього зруденіння і спробувати виявити ймовірні джерела знесення мангану;

7) вивчити постседиментаційні зміни рудоносних осадів і з'ясувати причини полімінерального складу карбонатної частини руд;

8) виконати детальніші геохімічні дослідження руд;

9) дослідити рудоносність флішової формації загалом і карпатської зокрема;

10) узагальнити весь отриманий матеріал.

1. *Бобровник Д.П., Петруняк М.Д., Хмелевский В.А.* О рудопроявлениях марганца в верхнеэоценовых отложениях Покутских Карпат // Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. Киев, 1971. Вып. 1. С. 65–67.
2. *Балабаєва С.Л., Хмелівський В.О.* Нові рудопрояви залізо-марганцевих руд в Українських Карпатах // Мінерал. зб. 2000. № 50. Вип. 1. С. 67–71.
3. *Гофштейн И.Д.* Находки родохрозитовой гальки в аллювии карпатских рек // Минерал. сб. 1957. № 11.
4. *Лазаренко Є.К., Габінет М.П., Сливко О.П.* Мінералогія осадочних утворень Прикарпаття. Львів, 1962.
5. *Марганцевые руды Украины / Под ред. Є.Ф. Шнюкова.* Киев, 1993. С. 147–149.
6. *Матковський О.І., Хмелівський В.О., Балабаєва С.Л.* Марганцево-карбонатна мінералізація Українських Карпат // Геол.-мін. вісн. 1999. № 1. С. 7–13.
7. *Минералы Украинских Карпат. Оксиды, гидроксиды, хлориды, иодиды, фториды.* Киев, 1995.
8. *Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди.* Львів, 2000.
9. *Ткаченко О.Ф.* Некоторые данные о марганцевых рудах еоцена Восточных Карпат // Тр. УкрНИГРИ. 1959. Вып. 1.
10. *Хмелівський В.О.* Про деякі можливості використання марганцевих руд Бурштинського родовища в народному господарстві // Тези доп. наук. конф. ЛОЛДУ ім. Ів. Франка. Львів, 1966. С. 32–34.
11. *Хмелівський В.О., Балабаєва С.Л.* Асоціації карбонатних мінералів у залізо-манганових карбонатних рудопроявах у верхньоеоценовому фліші Покутських Карпат // Мінерал. зб. 2002. № 52. Вип. 1.
12. *Хмелівський В.О., Балабаєва С.Л., Петруняк М.Д.* Нові рудопрояви залізо-марганцевих руд у верхньому ерцені Покуття // Сучасні проблеми літології: Матеріали наук. конф. Львів, 2000. С. 162–164.
13. *Хмелівський В.О., Смірнов Б.І., Балабаєва С.Л.* Літолого-геохімічні особливості залізо-манганового зруденіння флішу Покуття // Сучасні проблеми літології: Матеріали наук. конф. Львів, 2000. С. 74–75.
14. *Hempel I.* Sprawozdanie z badań w.r. 1932 nad złożami rudy manganowej w okolicach Sanoka, Krosna, Jasla // Posiedz. nauk. PIG. 1933. N 33.
15. *Khmelivsky V.O., Datsenko N.M.* To the problem of manganese bearing of the upper-eocene flysin of the Carpatian // International simposium evaporates and carbonate transition. Lviv, 1999. S. 74–78.
16. *Kuzniar Cz., Krajewski R.* Sprawozdanie z badań rud manganowych w.r. 1932 // Posiedz. nauk. PIG, 1932.

**STATE OF RESEARCHES IRON-MANGANESE ORES IN THE SEDIMENTS OF BYSTRYCKA SVITA****V. Khmelivsky, A. Vjalyi, M. Petruniak***Ivan Franko National University of Lviv**Hrushevskij Str. 4, UA-79005 Lviv**e-mail: geomin@franko.lviv.ua*

History of discovery and exploration of manganese ores in the early Eocene sediments (Bystrycka svita) of the Carpathians is considered in detail. Analysis of works of Polish and Ukrainian geologists from 30<sup>th</sup> years of the 20<sup>th</sup> century to the present times has been done. It is concluded that study of manganese ores in this region is unsystematic and fragmentary. Concrete recommendations to the following investigation and possibilities of practical use of this uncommon formation of nature have been proposed.

*Key words:* Pokytski Carpathians, Bystricka suite, carbonate manganese ores, carbomix.

**СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАННОСТИ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВОГО ОРУДЕНЕНИЯ В ОТЛОЖЕНИЯХ БЫСТРИЦКОЙ СВИТЫ КАРПАТ****В. Хмеливский, А. Вялый, М. Петруняк***Львовский национальный университет имени Ивана Франко**79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4**e-mail: geomin@franko.lviv.ua*

Детально рассмотрена история открытия и исследования марганцевого оруденения в верхнеэоценовых отложениях (быстрицкая свита) Карпат. Проанализированы труды польских геологов, начиная с 30-х годов XX ст., а также когорты украинских исследователей. Сделан вывод, что, невзирая на детальное исследование этого оруденения, оно изучено несистематически и фрагментарно. Приведены конкретные рекомендации относительно дальнейшего изучения и возможностей практического использования этого интересного природного образования.

*Ключевые слова:* Покутские Карпаты, быстрицкая свита, карбонатные руды марганца, покутскиты.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2009

Прийнята до друку 28.10.2009