

УДК 549.74:553.32(477)

## ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ КАРБОНАТНИХ МАНГАНОВИХ РУД УКРАЇНИ ОСАДОВОГО ПОХОДЖЕННЯ

С. Балабасва

*Львівський національний університет імені Івана Франка  
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Розглянуто особливості карбонатних манганових руд родовищ Нікопольського басейну, Бурштинського родовища та рудопроявів Покутських Карпат. Виявлено спільні та відмінні риси, зумовлені особливостями їхньої геологічної історії розвитку.

*Ключові слова:* карбонатні манганові руди, осадово-діагенетичний тип, Нікопольський басейн, Бурштинське родовище, Покутські Карпати.

Родовища мангану відомі у 56 країнах світу. Загальні запаси руд у них оцінюють 10,2 млрд т, з них підтвердженими (промисловими) є 5,2 млрд т [10]. Понад 70 % промислових запасів манганових руд розміщені в Україні, ПАР, Казахстані. Україна посідає перше місце в світі за загальними і друге – за розвіданими запасами манганових руд. За даними [2], загальні запаси манганових руд України становлять 2 453 млн т, з них підтверджено 2 283 млн т. Відсотковий вміст Mn в рудах (загальний) становить 23,9.

Родовища та рудопрояви мангану, відомі на території України, згідно з загальноприйнятою класифікаційною схемою манганорудних родовищ, поділяють на п'ять генетичних типів [13]: осадові, осадово-метаморфічні, гіпергенні, інфільтраційні та гідротермальні. Головні запаси манганових руд України пов'язані з родовищами першого типу – седиментаційно-діагенетичними. Це родовища Нікопольського басейну, Бурштинське родовище і рудопрояви Покутських Карпат.

Рудоносні товщі Нікопольського (Південноукраїнського) басейну залягають у нижньооліоценових (харківських) піщано-глинистих відкладах [14], що простягаються вздовж південного схилу Українського щита і на його продовженні – західному схилі Азовського масиву.

Відповідно до комплексів манганових мінералів, руди поділяють на окисні, окисно-карбонатні та карбонатні, які поступово змінюють одні одних у напрямі падіння рудного пласта з півночі на південь. Безпосередньо манганоносний пласт – це піщано-глиниста порода з включеннями рудної речовини у вигляді стяжін (жовен, кусків, конкрецій, пізолітів, оолітів), суцільних прошарків і землистої маси. Руди сірого, ясно-сірого з буруватим відтінком кольору. Карбонати – від яснокристалічних до тонко- і криптозернистих, перебувають у тісному зростанні з пелітоморфним силікатним матеріалом. Карбонатна рудна маса складена з одного або декількох проміжних мінералів ряду  $\text{CaCO}_3\text{--MnCO}_3$  з незначними домішками  $\text{MgCO}_3\text{--FeCO}_3$  [13]. Склад досліджених нами карбонатів такий, молярний вміст:  $\text{MnCO}_3$  – 21,5–33,0 %;  $\text{CaCO}_3$  – 66,0–86,0 %. Природні взірці часто містять домішки

FeCO<sub>3</sub> (до 6,5 %). Крім того, зафіксовано фази з приблизно однаковим вмістом кальцію та мангану (за даними рентгенометричних досліджень). Як зазначено раніше [16, 19], ці карбонати не є гомогенними навіть у межах мікрооб'єму, що підтверджує і пояснює відсутність ізоморфізму за цих умов.

У ранньому неогені на контакті Східноєвропейської платформи і Зовнішньої зони Передкарпатського крайового прогину сформувалось осадове манганорудне Бурштинське родовище [8, 13]. Воно залягає у вербовецьких шарах серед мергелисто-глинистих, мергелистих ритмолітів і вапнякових глин. Головним типом руд Бурштинського родовища є глинисто-карбонатні, представлені мангановмісними вапняками й мергелями. Карбонатні руди Бурштинського родовища – щільні пеліто-морфні породи, складені тонкими світло- і темно-сірими прошарками. Світлі прошарки з підвищеною карбонатністю представлені мергелями, рідше глинистими вапняками і глинистими мергелями (середній вміст карбонатів – 70 %). Вони містять найбільші концентрації Mn. Темні прошарки складені вапняковистими глинами та глинистими мергелями (середня карбонатність – 43,5 %).

Карбонатна частина ритмолітів представлена мінералами ряду кальцит–родохрозит з домішками доломіту й сидериту: кальцит, манганкальцит, манганцевистий кальцит, кальцієвий родохрозит, фаза кутнагоритового складу [12], родохрозит. За даними рентгенометричного аналізу, мономінеральні карбонатні складові трапляються зрідка. В різних пробах вміст карбонатів коливається в широких межах: кальциту – від 0 до 42 %, манганкальциту – від 5–10 до 75, родохрозиту – від 0 до 59 %. Середній вміст Mn у світлих прошарках ритмолітів становить 14,92 %, а в темних – 2,44 %. Загалом у бурштинських рудах вміст мангану змінюється в дуже широких межах (0,5–30,0 %) за середнього 7,67 %. Виявлені також доломіт і арагоніт [3, 11].

Некарбонатна частина ритмолітів складена, головню, пелітовою масою з незначною домішкою піщаних і алевритових часток та бітумоподібної речовини.

Надзвичайно поширена манган-карбонатна мінералізація серед флішових відкладів еоцену в межах Покутських Карпат. Тут виходи карбонатних манганових руд зафіксовано в широкій (5–8 км) смузі, яка простягається з північного заходу (від Яблунева) на південний схід біля Косова, Кутів, Вижниці і входить у Буковинські Карпати [9].

Найцікавішими є рудопрояви Покутських Карпат, приурочені до верхньої частини розрізу бистрицької світи. Рудоносна товща представлена тонкоритмічним двокомпонентним флішем, складеним з прошарків ясно-зелених глин і піщаного вапняку або мергелю. Серед мергелів виявлені суцільні прошарки або окремі конкреційні стяжіння манганових карбонатів, що витягуються вздовж пластів. Потужність рудоносної товщі – понад 50 м. У цих породах вміст MnO коливається від 2,26 до 34,95 %, FeO – 0,72–11,77, MgO – 0,49–3,34, CaO – 8,19–22,64 %. Усі ці компоненти є в складі карбонатної частини руд, що визначає їхню полікомпонентність.

За даними рентгенометричних і термічних досліджень [1, 4, 9], карбонатні мінерали представлені майже всіма членами системи CaCO<sub>3</sub>–MnCO<sub>3</sub>–FeCO<sub>3</sub> з помітними, інколи дуже значними домішками MgCO<sub>3</sub>: кальцит, манганцевистий кальцит, кальцієвий родохрозит, мангансидерит, сидерит. Можливі доломіт і фаза кутнагоритового (?) складу.

Названі вище родовища належать до осадової групи і мають як спільні, так і відмінні риси, зумовлені особливостями їхнього генезису. Це виявляється в будові рудоносних покладів, хімічному та мінеральному складі.

Стосовно будови рудних пластів, то відомо, що нікопольські карбонатні руди розглядають як конкреційні утворення [5]; породи кавернозні, з крупною пористістю. Бурштинські руди – це потужні лінзоподібні пласти тонкоритмічної будови, що виповнюють западини у підстильних відкладах [12]. Рудні поклади Покуття відрізняються і від бурштинських, і від нікопольських руд. Вони представлені стяжіннями різної форми і розмірів, що їх деякі дослідники називають конкреціями, хоча це не конкреції в класичному розумінні. Вони частково набувають шаралупчастої і радіально-променистої будови лише в процесі окиснення.

Значно відрізняються руди досліджуваних родовищ за хімічним і, відповідно, мінеральним складом. Бурштинські руди помітно бідніші на Mn та збагачені Ca: переважає манганкальцит, кальцієвий родохрозит рідкісний. Чистий родохрозит не виявлений. Для нікопольських руд характерніші родохрозит і збагачений манганом манганкальцит. Покутські руди, порівняно з бурштинськими і нікопольськими, сильно збагачені FeCO<sub>3</sub> і, особливо, MgCO<sub>3</sub>. У рудах Покуття широко розвинені також сидерит, олігоніт і доломіт. Близькі вони до руд Бурштину тим, що “чистий” родохрозит тут трапляється зрідка. Характерні карбонати проміжного складу від манганцевистого кальциту до кальцієвого родохрозиту.

Типова теригенна домішка бурштинських руд – глиниста речовина (20–80 %), алевритовий і, особливо, піщаний матеріал для цих руд малохарактерний. У значній кількості наявний пірокластичний матеріал. Для нікопольських руд характерні домішки піску й алевриту.

У карбонатних рудах Південноукраїнського манганорудного басейну досить поширені глауконіт і фосфати типу курськіту (франколіту). В бурштинських і покутських рудах глауконіт трапляється як аутигенний акцесорний мінерал, зафіксовано уламки фосфатів типу колофану.

У рудах Бурштинського родовища й Покуття наявні карбонатні черепашки форамініфер та іншої мікрофауни; макрофауни не виявлено. Органічні рештки в родовищах Нікопольського басейну представлені карбонатизованими спікулами губок, черепашками діатомей, фосфатизованими кістками риб [5].

Дещо відмінний мінеральний склад карбонатів і вмісних порід не міг не позначитись на перебігу окиснювальних процесів, що відбувалися на цих родовищах. Вони досить детально вивчені Е.О. Янчуком та іншими дослідниками. Виявлено певні відмінності у вторинних змінах, що розвиваються в зоні гіпергенезу [5, 14, 15, 17–19].

Карбонатні руди нестійкі в екзогенних умовах і на ділянках, де вони зазнають впливу поверхневих вод, що збагачені киснем і CO<sub>2</sub>, інтенсивно розкладаються й перетворюються у вторинні окиснені руди мангану. На початкових стадіях окиснення нікопольських руд утворюється тодорокіт, інколи – тодорокіт-бернесит. Поряд із тодорокітом у невеликій кількості виникає крипомелан, якого нема на Бурштинському родовищі (тут мінералом початкової стадії окиснення є рансьейт). З подальшим окисненням нікопольських карбонатних руд формується манганіт, а не бернесит, як у Бурштині. Завершується окиснювальний процес піролюзитом, якого зовсім немає у бурштинських рудах, де цей процес закінчується вернадитом.

Отже, порівняння виявило дві різні схеми гіпергенного окиснення карбонатних руд мангану:

манганкальцит → рансьєїт (+ бузерит) → бернесит → вернадит (Бурштин);  
родохрозит → тодорокіт (+ криптомелан) → манганіт → піролюзит (Нікополь).

Мінерали зони окиснення в рудопроявах Покуття [3], що простежуються у зонах дроблення або розмивання, – це конкреціє- або жовноподібні стяжіння з шкаралупчастою будовою. Оксидна частина жовен складена рансьєїтом, бернеситом, вернадитом, можливо, манганітом і гідроксидами заліза, що нагадує схему окиснення карбонатів Бурштинського родовища.

Означені вище подібні та відмінні характеристики родовищ зумовлені особливостями історії їхнього геологічного розвитку. Карбонатні руди Нікопольського басейну утворились у літоральній зоні морського басейну з нормальною солоністю, в області гумідного літогенезу, на глибинах, де в осаді майже не було кисню, однак не бракувало CO<sub>2</sub> й органічної речовини, з якої також могла утворюватися вуглекислота [13]. Тому тут колоїди оксидів і гідроксидів Mn<sup>4+</sup> не утворювали оксидних руд, а перетворювались спочатку у бікарбонати Mn<sup>2+</sup>. Коли мулові розчини насичувались цією сполукою, а доступ CO<sub>2</sub> з деяких причин припинявся, в осад випадав MnCO<sub>3</sub>, який викристалізовувався в родохрозит або кальцієвий родохрозит.

Походження карбонатних руд Бурштину багато в чому подібне до руд Нікополя, проте вони формувались в умовах аридного клімату, про що свідчить їхнє залягання на поверхні верхньобаденських гіпсоангідритів. Первинні манганоносні осадки формувались у западинах дна епіконтинентального моря (вербовецька трансгресія) з дуже розчленованою береговою лінією. Це була тонкодисперсна суміш глинистої та органічної речовини, CaCO<sub>3</sub> й розчинених, тонкодисперсних і колоїдальних оксидно-манганових мас. Джерелом Mn, ймовірно, були потужні кори звітрювання на карбонатних і теригенно-карбонатних утвореннях верхньої крейди та нижнього баденію [8, 15].

На стадії діагенезу аморфний MnO<sub>2</sub> перетворювався в різноманітні кальцій-манганові карбонати. Періодичне надходження з континенту глинистої речовини, що було зумовлене коливаннями вологості клімату, привело до описаної вище ритмічної будови руд родовища. Морський басейн, у якому формувались поклади, був теплим, з солоністю, близькою до нормальної, з нормальними газовим і динамічним режимами. Отже, відклади Бурштинського родовища мають одночасно ознаки і аридного, і гумідного літогенезу.

Щодо генезису залізо-манганових руд Покутських Карпат однозначної думки немає. Відомо, що бистрицька світа, з якою пов'язане це зруденіння, належить до флішової формації. Наявність комплексу мікрофауни, переважно форамініфер, свідчить про утворення товщі в нормально-морських умовах. Однак виявлені у цих відкладах сульфідиди й карбонати міді, підвищений вміст Cr, Ni, Zn, Ga, Pb [13] означають участь у процесі седиментації гідротермальних розчинів. Можливо, це пов'язано з існуванням у Карпатах еоценової фази вулканізму, яку характеризували підводні виділення рудоносних гідротермальних розчинів [7].

Сьогодні серед досліджуваних родовищ найліпше вивчені і мають найважливіше практичне значення руди Нікопольського басейну і, частково, Бурштину. Перспективними є і рудопрояви Покутських Карпат. Створення регіональної манганорудної бази потребує подальшого ґрунтового дослідження відкладів верхнього еоцену Карпат.

1. Балабасва С.Л., Хмелівський В.О. Нові рудопрояви залізо-манганових руд в Українських Карпатах // Мінерал. зб. 2000. № 50. Вип. 1. С. 67–71.
2. Белоус Я.Т. Марганец (геолого-экономический обзор). К., 1998.
3. Бобровник Д.П. К минералогии верхнетортонских отложений юго-западной окраины Русской платформы (Ополе) // Вопр. минералогии осадочных образований. 1958. Кн. 5. С. 67–79.
4. Бобровник Д.П., Петруняк М.Д., Хмелевский В.А. О рудопоявлениях марганца в верхнеэоценовых отложениях Покутских Карпат // Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. К., 1971. Вып. 1. С. 56–67.
5. Варенцов М.М., Рахманов В.П. Месторождения марганца // Рудные месторождения СССР. М., 1974. С. 109–167.
6. Грязнов В.И. К минералогии Токмакского марганцевого месторождения (Украина) // Геология и марганценосность юга Украины. Днепропетровск, 1983. С. 4–9.
7. Ковальчук М.С., Афанасьева Г.М., Кулиш Л.И. Марганец в осадочных та вулканогенно-осадочных комплексах Украинских Карпат // Звіт про науково-дослідну роботу ІН НАН України “Розробка критеріїв локального прогнозу рудоносних фанерозойських формацій України”. К., 2000. Т. 1. С. 167–176.
8. Кулиш Л.И., Кулиш Е.А., Ковалева М.П. Геология и условия формирования Бурштынского марганцевого месторождения // Литология и полезные ископаемые. 1991. № 2. С. 27–36.
9. Матковський О.І., Хмелівський В.О., Балабасва С.Л. Карбонатні і силікат-карбонатні утворення Українських Карпат // Геол.-мінерал. вісник. 2000. № 1–2. С. 31–36.
10. Ожогина Е.Г. Технологическая минералогия труднообогатимых марганцевых руд России: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 2002.
11. Хмелевский В.А. Арагонит из вербовецких мергелей Бурштынского месторождения марганца // Вопр. минералогии осадочных образований. 1970. Кн. 8. С. 143–147.
12. Хмелевский В.А., Янчук Э.А. Бурштынское (Прикарпатье) и Улутеляжское (Приуралье) марганцевые месторождения аридного типа // Бюлл. Москов. об-ва испытателей природы. Отд. геол. 1990. Т. 65. Вып. 1. С. 89–97.
13. Шнюков Е.М., Орловский Г.Н., Панченко В.И. Марганцевые руды Украины. К., 1993.
14. Янчук Э.А., Хмелевский В.А. Минералого-геохимические особенности окисления кальций-марганцевых карбонатных руд (на примере Бурштынского месторождения) // Минерал. сб. 1981. № 35. Вып. 2. С. 38–43.
15. Янчук Э.А., Хмелевский В.А. Марганец в корях выветривания карбонатных пород юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы // Геология и геохимия марганца. М., 1982. С. 205–210.
16. Янчук Э.А., Ляшенко В.С., Балабаева С.Л. Об изоморфизме в кальций-марганцевых карбонатах // Минерал. журн. 1991. Т. 13. № 2. С. 29–36.
17. Янчук Э.А., Хмелевский В.А., Балабаева С.Л. Минералогические и геохимические особенности окисления карбонатных марганцевых руд // Рудоносные формации зоны гипергенеза: Тез. докл. Всесоюз. совещ. Л., 1990. С. 33–34.

18. Янчук Е.О. Мінералогія карбонатних і окислених руд деяких родовищ України // Мінерал. зб. 1992. № 46. Вип. 2. С. 82–90.
19. Янчук Е.О. Мінералогія марганцю зони окислення родовищ карбонатних марганцевих руд: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мін. наук. Львів, 1993.

**SOME PECULIARITIES OF THE UKRAINIAN SEDIMENTARY  
CARBONACEOUS MANGANESE ORES**

**S. Balabayeva**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The features of carbonaceous manganese ores of Nikopol' basin, Burshtyn deposit and Pokutian Carpathians area have been considered. The common and distinctive features of the ores caused by peculiarities of their geological development history have been determined.

*Key words:* carbonaceous manganese ores, sedimentary-diagenetic type, Nikopol' basin, Burshtyn deposit, Pokutian Carpathians.

Стаття надійшла до редколегії 19.10.2005  
Прийнята до друку 24.10.2005