

УДК 549.74: 553.3 (477.86)

**АСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТНИХ МІНЕРАЛІВ
У ЗАЛІЗО-МАНГАНОВИХ КАРБОНАТНИХ РУДОПРОЯВАХ
ВЕРХНЬОЕОЦЕНОВОГО ФЛІШУ ПОКУТСЬКИХ КАРПАТ**

В. Хмелівський, С. Балабаєва

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

Серед глин бистрицької світи верхнього еоцену, що відслонена у руслі р. Рибниця в с. Город біля м. Косів Івано-Франківської області, трапляються прошарки уламкових (гравеліти, пісковики, алевроліти) та глинисто-карбонатних порід (від майже чистих глин до карбонатних порід зі вмістом карбонатів понад 80 %). Їхня карбонатна частина за хімічним аналізом складена CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 та MnCO_3 . У низці проб вміст цих компонентів майже однаковий, тобто це новий тип карбонатних порід, які ми запропонували назвати покутськітами. За рентгенофазовим аналізом у цих породах наявні кальцит, манганокальцит, кальцієвий родохрозит, зрідка родохрозит і кутнагорит(?), доломіт і анкерит, сидерит та олігоніт, іноді сидероплезит. Мономінеральні карбонатні складові трапляються зрідка. Звичайно вони утворюють складні асоціації, до яких іноді входить до шести карбонатних мінералів. Серед досліджених 70 зразків виділено п'ять таких асоціацій: кальцитова, манганокальцитова; родохрозит–кальцій–родохрозитова; сидерит–олігонітова; доломітова.

Ключові слова: верхній еоцен, бистрицька світа, фліш, Покутські Карпати, покутськіти, кальцит, манганокальцит, кальцієвий родохрозит, родохрозит, кутнагорит, доломіт, анкерит, сидерит, олігоніт.

Як уже зазначено [1, 2, 5, 6–9], серед флішових відкладів бистрицької світи верхнього еоцену Покутських Карпат виявлено цікаві рудопрояви залізо-манганових карбонатних та окиснених руд з високим вмістом Fe й Mn. У руслі р. Рибниця (с. Город Косівського району Івано-Франківської обл.) серед досить потужної товщі глин трапляються прошарки різноманітних уламкових та глинисто-карбонатних порід з високим вмістом заліза і мангану. Уламкові породи представлені дрібно-середньозернистими гравелітами, різнозернистими пісковиками й алевролітами та породами змішаного гранулометричного складу. Всі вони досить міцно скріплені глинисто-карбонатним цементом, аналогічним за складом до глинисто-карбонатних порід, які є залізо-мангановими рудами. Ці породи утворюють ряд від слабокарбонатних піщано-алевритових глин до майже чистих карбонатних порід з домішкою глинистого й кластичного матеріалу до 20 %. Хімічний аналіз 16 проб різних типів порід, опублікований раніше [1], засвідчив, що їхня карбонатна частина є сумішшю карбонатних сполук Ca, Mg, Mn та Fe у різноманітних співвідношеннях (див. таблицю).

Хімічний склад карбонатної частини залізо-манганових

Номер проби	Назва породи	Асоціації карбонатних мінералів
3	Покутський алевритно-глинистий	CaR – Ol – D – K*
4	Гравеліт середньозернистий	K – CaR – D – Ol
5	Покутський	Ol – CaR+D – MnK
6	Алевроліт глинистий з карбонатним цементом	Sid – CaR+D
13	Те ж	CaR – D – Ol
14	Покутський алевритно-глинистий	Ol – CaR+D – K
20	Те ж	Ol – CaR+D
22	Карбонатна мангано-залізна руда	Ol – CaR+D – MnK
31	Покутський глинистий	Ol – CaR+D – Sidpl
32	Алевритно-глиниста карбонатна Fe-Mn руда	Ol – CaR
38	Гравеліт середньозернистий	K _{Mg}
40	Мергель доломітистий	K – D – CaR – Ol
41	Анкерит мангановистий глинистий	K – D – CaR – Ol
47	Покутський алевритно-глинистий	K – Ol – CaR – D
52	Алевритно-глиниста карбонатна Fe-Mn руда	Ol – CaR+D – K – MnK
71	Пісковик дрібнозернистий глауконіт-кварцовий з карбонатним цементом	K – Ol

* Умовні позначення: K – кальцит; K_{Mg} – кальцит магнезальний; MnK – манганокальцит; CaR – кальцієвий родохрозит; CaR+D – кальцієвий родохрозит з доломітом ($d_{104} = 0,286$ нм);

На наш погляд, це новий тип змішаних карбонатних порід, які ми запропонували назвати покутськитами [1]. Такий змішаний склад карбонатної частини дуже ускладнює діагностику наявних карбонатних мінералів, і лише рентгенофазовий аналіз дав нам змогу більш-менш повно їх визначити.

Аналіз дифрактограм понад 70 проб виявив у складі цих порід такі карбонатні мінерали: майже “чисті” кальцит 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 залістий (d_{104} , відповідно, 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). За діаграмами [5], вміст MnCO₃ у манганокальциті коливається від 10 до 38 %, в олігоніті – від 20 до 56 %, тобто спостерігаємо поступовий перехід до високозалістих відмін родохрозиту. Вміст CaCO₃ у кальцієвому родохрозиті коливається від 5 до 10 %. Домішка FeCO₃ у доломіті не перевищує 20 %, а MgCO₃ у сидероплезиті становить 20–40 %.

Зазначимо, що рентгенометрична діагностика родохрозиту й доломіту дуже ускладнена тим, що їхні головні рефлекси на рентгенограмах перекриваються, тому потрібно залучати до їхньої діагностики хімічний аналіз. Зокрема, у зразку № 5 вміст MnCO₃ і MgCO₃ майже однаковий – 29,9 та 27,3 % відповідно, однак на дифрактограмі в області рефлексів 104 карбонатних мінералів є три піки: дуже інтенсивний і гострий при 0,280 нм, який відповідає олігоніту; дещо менш інтенсивний і дифузніший при 2,86 нм, який, найвірогідніше, є рефлексом кальцієвого родохрозиту; слабкий розмитий пік мангановистого кальциту при 3,01 нм.

рудопроявів Покуття, обчислений на формульні одиниці

CaCO ₃	MgCO ₃	MnCO ₃	FeCO ₃	Карбонатність породи
16,6	28,3	27,2	27,9	68,83
51,0	13,0	12,3	23,7	32,31
15,9	27,3	29,9	26,9	82,04
7,6	15,5	4,3	35,6	33,07
12,2	19,2	51,0	17,6	39,30
19,9	28,5	23,3	28,3	60,78
17,2	22,9	27,9	32,0	77,61
6,1	13,9	38,6	41,4	79,87
15,0	25,3	31,9	27,8	80,66
10,1	–	49,0	40,9	58,52
70,7	15,7	3,9	9,7	25,18
23,3	48,0	15,4	13,3	36,56
23,4	48,1	15,0	13,5	71,83
15,2	34,1	27,8	22,9	53,56
10,3	17,9	31,2	40,6	70,15
89,9	4,7	2,5	2,9	47,04

Sid – сидерит; Ol – олігоніт (мангановистий сидерит); Sidpl – сидероплезит; R – родохрозит; D – доломіт. Мінерали розміщено в порядку зменшення їхнього вмісту в асоціації.

Отже, у породі, яка містить 11,10 % MgO (а це найвища концентрація магнію серед 16 проаналізованих проб) і 7,67 % CaO, начебто немає доломіту. Немає тут і кутнагориту (присутність якого теоретично можлива згідно хімічного складу породи), бо йому властивий головний рефлекс 104 у ділянці 0,293 нм, якого на цій дифрактограмі немає. Тому найвірогіднішим є припущення, що рефлекси родохрозиту інтерферують з відбиттями доломіту, проте це погано узгоджується з тим, що рефлекс 0,286 нм, який виявлено в багатьох зразках, має вузьку й чітку форму, оскільки цього не повинно було б бути, якби він утворився внаслідок накладання двох відбиттів. Водночас у зразку № 32 за даними хімічного аналізу зовсім немає магнію, а отже – немає доломіту. Вміст же MnO і FeO+Fe₂O₃ становить відповідно 17,80 і 14,80 %. На дифрактограмі цього зразка також простежуються два інтенсивні вузькі піки при 0,281 (без сумніву, олігоніт) і 0,286 нм (кальцієвий родохрозит). Отже, за наявності на рентгенограмі зазначеного рефлексу можна впевнено констатувати наявність у породі лише Ca-родохрозиту. Про наявність доломіту у таких зразках можна судити лише за хімічним аналізом. Тому далі ми будемо позначати таку асоціацію як Ca-родохрозит+доломіт.

За допомогою уважного аналізу значної кількості дифрактограм нам вдалося виділити (за переважанням того чи іншого мінералу) п'ять груп асоціацій карбонатних мінералів у дослідженій товщі:

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

Серед виділених родин асоціацій трапляються мономінеральні (зрідка), бімінеральні і, найчастіше, полікомпонентні асоціації. Зокрема, чистий кальцит (іноді з незначною домішкою олігоніту) наявний лише у трьох зразках, де його вміст коливається в межах 18,4–48,4 %. У двокомпонентних системах, окрім панівного кальциту, були Са-родохрозит+доломіт; доломіт з незначною домішкою олігоніту (один зразок); родохрозит (також один зразок). У полікомпонентних суттєво кальцитових пробах, які переважають, друге місце посідають Са-родохрозит+доломіт, олігоніт, манганокальцит, доломіт, сидерит. Усі зазначені мінерали трапляються як менш суттєві (аж до слідів) домішки, утворюючи три-, чотири- і навіть шестикомпонентні карбонатні асоціації. Шестикомпонентну асоціацію виявлено у зразку № 11, де вона складається (у міру зменшення вмісту) з кальциту, манганокальциту, кутнагориту(?), Са-родохрозиту, доломіту, олігоніту й сидериту.

Манганокальцит як головний мінерал трапляється зрідка, і лише у пробі № 19, складеній піщано-глинистим алевролітом з карбонатним цементом (вміст якого становить лише 14,4 %), це єдиний карбонатний мінерал. На дифрактограмі цього зразка простежується слабкий чіткий рефлекс 0,299 нм, який належить манганокальциту зі вмістом $MnCO_3$ близько 22–23 %. Двокомпонентних манганокальцитових асоціацій не виявлено взагалі. У двох зразках відзначено полікомпонентні суміші, в яких друге місце посідає кальцит або доломіт. У вигляді незначних домішок визначено Са-родохрозит+доломіт, олігоніт та сидерит.

Серед суттєво родохрозитових проб також не виявлено мономінеральних карбонатних складових, і лише у двох є бімінеральні асоціації: Са-родохрозит–сидерит і родохрозит–олігоніт. У трьох зразках зафіксовано такі полімінеральні асоціації: Мп-кальцит–кутнагорит–сидерит–Са-родохрозит; кальцит–доломіт–олігоніт–Са-родохрозит і доломіт–олігоніт–Са-родохрозит. Дуже часто трапляється описана вище асоціація Са-родохрозиту й доломіту, виражена на дифрактограмах спільним піком 0,286 нм. Кількісне співвідношення цих мінералів без хімічного аналізу визначити неможливо.

“Чистий” сидерит виявлено в одному зразку, складеному піщано-алевритовою породою з глинисто-карбонатним цементом (20,8 %). На його дифрактограмі є дуже слабкий дифузний пік у ділянці 0,280 нм. У згаданому вище зразку № 32 відшукана асоціація Са-родохрозит–олігоніт. Серед полімінеральних асоціацій в 11-ти з 12-ти проб домінує олігоніт, і лише в одній – сидерит. Друге місце в цих асоціаціях найчастіше посідають доломіт і манганокальцит, значно рідше – кальцит. Всі інші мінерали трапляються у вигляді незначних домішок.

Лише у трьох зразках на першому місці є доломіт. В одному зразку він перебуває в асоціації з олігонітом, а у двох утворює суміші з Са-родохрозитом, олігонітом і кальцитом. Дуже часто трапляється вже згадувана асоціація Са-родохрозит+доломіт.

В одній пробі (№ 35) на дифрактограмі є слабкий рефлекс близько 0,269 нм, що може свідчити про наявність невеликої домішки магнетиту.

Такий дуже різноманітний і строкатий склад карбонатних мінералів у порівняно малопотужній товщі викликає значний інтерес і потребує пояснення, що буде темою наших подальших досліджень. На цьому етапі можна лише стверджувати, що в породах триває процес перерозподілу речовини й аутигенного мінералоутворення, який розпочався ще на стадії діагенезу і продовжується на стадії раннього катагенезу.

1. Балабаєва С.Л., Хмелівський В.О. Нові рудопрояви залізо-марганцевих руд в Українських Карпатах // Мінерал. зб. 2000. № 50. Вип. 1. С. 67–71.
2. Бобровник Д.П., Петруняк М.Д., Хмелівський В.А. О рудопроявлениях марганца в верхнеэоценовых отложениях Покутских Карпат // Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. К., 1971. Вып. 1. С. 56–67.
3. Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель карбонатов. Новосибирск, 1980.
4. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., 1953.
5. Марганцевые руды Украины. К., 1993. С. 147–149.
6. Матковський О.І., Хмелівський В.О., Балабаєва С.Л. Марганцево-карбонатна мінералізація Українських Карпат // Геол.-мін. вісник. 1999. № 1. С. 7–13.
7. Хмелівський В.О., Балабаєва С.Л. Карбонатні мінерали залізо-марганцевих рудопояв бистрицької свити Українських Карпат // Геологічна наука та освіта в Україні на межі тисячоліть: стан, проблеми, перспективи. Львів, 2000. С. 101–102.
8. Хмелівський В.О., Смирнов Б.І., Балабаєва С.Л. Літолого-геохімічні особливості залізо-манганового зруденіння флішу Покуття // Сучасні проблеми літології: Матеріали наук. конф. Львів, 2000. С. 74–75.
9. Khmelevsky V.O., Datsenko N.M. To the problem of manganese bearing of the Upper Eocene flysch of the Carpathians // Intern. Symp. "Evaporates and carbonate evaporite transition". Lviv, 1999. P. 74–78.

**CARBONATE MINERALS ASSOCIATIONS IN IRON-MANGANESE
CARBONATE ORE-MANIFESTATIONS WITHIN POKUTIAN CARPATHIANS
UPPER-EOCENE FLYSCH**

V. Khmelivs'kyi, S. Balabayeva

*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskogo st. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine*

Among Upper Eocene bystryts'ka suite clays exposed in the Rybnitsia riverbed (Ivano-Frankivs'k region) layers of clastic (gritstones, sandstones and aleurolites) and clayey-carbonate rocks were met. Carbonate part of these rocks consists of Ca, Mg, Fe and Mn-carbonates. In some samples component contents are almost equal that is why it is the new carbonate rocks type with proposed name as pokutskite. According to X-ray analysis these rocks consist of calcite, Mn-calcite, Ca-rhodochrosite, dolomite and ankerite, siderite and oligonite, sometimes sideroplesite. Monomineral carbonate components are rare. As a rule they form complex associations of six carbonates. Five associations have been revealed among more than 70 investigated samples: calcite, Mn-calcite, rhodochrosite+Ca-rhodochrosite, siderite–oligonite and dolomite.

Key words: Upper Eocene, bystryts'ka suite, flysch, Pokutian Carpathians, pokutskites, calcite, Mn-calcite, Ca-rhodochrosite, rhodochrosite, ankerite, siderite, oligonite.

Стаття надійшла до редколегії 06.08.2002
Прийнята до друку 19.09.2002