

УДК 549.742(477.8)

С.Л.Балабаєва, В.О.Хмелівський
Львів. Національний університет

НОВІ РУДОПРОЯВИ ЗАЛІЗО-МАРГАНЦЕВИХ РУД В УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТАХ

Марганцеві рудопрояви серед еоценових флішових відкладів Карпат описані у низці наукових праць. Уперше ці утворення було знайдено на території Польщі в долині р. Сан (район м. Санок); їх описували Ч.Кузняр (1932), Я.Гемпель (1933) та Р.Краєвський (1936). Марганцеві руди виявлено в зелених глинистих сланцях, які залягають між кременистим горизонтом менлітової серії та червоними сланцями нижнього еоцену [5].

Невеликі рудопрояви марганцевих і залізо-марганцевих руд вивчали О.Ф.Ткаченко [8] в долині р. Тисмениця та В.Ф.Лесняк [6] у районі с. Ямна-Дольня. За мінералогічним складом руди належать головно до родохрозитових із домішкою сидериту. Гальку родохрозиту з алювію верхньої течії р. Дністер та приток р. Прут описав І.Д.Гофштейн [3].

У середині 60-х років М.Д.Петруняк виявив корінні виходи карбонатних та окислених марганцевих руд серед верхньоеоценових відкладів Покутських Карпат. Вперше їх описали в 1971 р. М.Д.Петруняк, Д.П.Бобровник та В.О.Хмелівський [1]. Рудопрояви приурочені до середньої й верхньої частин бистрицької світи верхнього еоцену, яка тягнеться широкою смугою (5–8 км) з північного заходу на південний схід від м. Яблунів до міст Кути, Вижниця й далі в Буковинські Карпати, де також виявлено аналогічні марганцевисті утворення. Марганцевмісні породи, поширені в цій структурній зоні, виповнюють ядра синкліналей і крила антиклінальних складок, характерних для регіону.

Детальний розріз цієї товщі описано біля с. Шешори [1], де рудоносний горизонт складений перешаруванням сірувато-зелених пластичних глин з марганцевистими карбонатними породами, які залягають у вигляді суцільних прошарків та окремих стяжін, витягнутих ланцюжком по напластуванню. Суцільні прошарки розбиті численними тріщинами на окремі уламки, які за формою нагадують плескати конкреції. Потужність горизонту понад 50 м.

Вміст MnO в карбонатних породах становить (%) від 2,26 до 34,95, FeO – 0,72–11,77, CaO – 8,19–22,64 MgO – 0,49–3,34. Усі ці компоненти входять до складу карбонатної частини руд, що зумовлює їхню полікомпонентність.

За даними рентгенометричних і термічних досліджень, карбонатні мінерали представлені майже всіма членами системи $CaCO_3$ – $MnCO_3$ – $FeCO_3$ з помітною, інколи дуже значною домішкою $MgCO_3$ (кальцит, марганцевистий кальцит, кальцієвий родохрозит, мангансидерит, сидерит). Можлива наявність доломіту й фази кутнагоритового (?) складу ($d_{104} = 0,293$ нм).

У зонах інтенсивного дроблення або розмивання відбувається активне окислення карбонатних руд і перетворення їх у вторинні залізо-марганцеві руди. Вони утворюють конкрецієподібні стяжіння й жовна з характерною шкаралупчастою бу-

довою. Оксидна частина стяжінь складена рансьєїтом, бернесітом, вернадитом, манганітом та гідроксидами заліза. Вміст оксидів марганцю, який знаходиться тут у всіх валентностях, коливається від 16,72 до 56,30 %, Fe_2O_3 – 2,0–26,0 %.

Ми вивчали нові рудопрояви залізо-марганцевих руд серед відкладів бистрицької свити біля с. Город Косівського району. Розріз цих відкладів описав і опробував М.Д.Петруняк, який люб'язно надав нам матеріали для подальшого вивчення.

Дослідження засвідчили, що в будові товщі беруть участь глинисті та глинисто-карбонатні уламкові породи та утворення змішаного складу. Глинистим породам властивий полікомпонентний мінеральний та гранулометричний склад; вони складені сумішшю глинистих мінералів (хлорит, гідрослюди, смектит, каолінит) з *Ca–Mg–Fe–Mn* карбонатами і піщано-алевритовим теригенним матеріалом. Вміст карбонатів не перевищує 20 %.

Карбонатні породи – головний компонент розрізу. Це механічна суміш карбонатних сполук *Ca, Mn, Fe* і, частково, *Mg* з глинистим і уламковим матеріалом.

Рентгенометричним аналізом у породах виявлено такі мінерали: майже “чисті” кальцит і родохрозит (d_{104} відповідно 0,302–0,304 та 0,284–0,285 нм); марганцевистий кальцит і кальцієвий родохрозит (d_{104} відповідно 0,297–0,301 і 0,286–0,288 нм); фази кутнагоритового (?) складу ($d_{104} = 0,293$ нм); марганцевистий сидерит (олігоніт) ($d_{104} = 0,280$ –0,282 нм) і сидерит ($d_{104} = 0,279$ нм); доломіт, іноді слабо-залізистий ($d_{104} = 0,288$ –0,289 нм).

Більшість досліджуваних карбонатів не гомогенна, найчастіше вони складаються з декількох (від двох–трьох до шести) фаз, що є типовим для руд осадового походження [9]. Вміст *MnO* у таких породах досягає 21%, *FeO* – 19, *CaO* – 2–7, *MgO* – до 10%. Г.М.Орловський та М.Д.Петруняк [7] визначили в них такі малі елементи: *Ni, Cu, Zn, Ga, As, Ru, Sr, V, Pb, TR* та ін.

Хімічний склад марганецьвмісних порід наведено в таблиці. Вміст *FeO* і *MnO* прямо залежить від карбонатності порід (%): 1,04 і 0,72 відповідно у пісковиках та 19,2 і 20,8 у глинисто-карбонатних породах (див. зр. №№ 71 і 22).

Чіткого зв'язку між концентрацією заліза й марганцю не виявлено, проте часто в породах, які містять підвищені концентрації марганцю, вміст заліза теж високий. Напевно, повністю входить до карбонатної частини і кальцій, концентрація якого, як правило, зворотна до вмісту марганцю й заліза і коливається від 2,0 до 23,8 %.

Досліджувані породи також багаті на магній, форма знаходження якого в рудах ще недостатньо вивчена. Його концентрація становить від слідів в окремих зразках алеврито-глинистих карбонатів до 11,1 % у висококарбонатних породах.

Дуже цікавим, на наш погляд, є випадок, коли карбонатна частина досліджуваних порід складається з $CaCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $MgCO_3$ у майже однаковій кількості (зр. №№ 3, 5, 14, 20, 47). Породи подібного складу описав Є.М.Грибов [4] на Улутеляцькому родовищі. Виходячи з хімізму, їх треба називати полікомпонентними кальцій-магній-залізо-марганцевими глинисто-карбонатними породами змішаного складу. Оскільки номенклатура таких порід практично не розроблена, ми пропонуємо назвати їх “покутськітами”.

У дослідженій товщі достатньо поширені уламкові породи; це фактично різноманітні суміші гравію, піску, алевриту і глинистого матеріалу, зцементованого карбонатами.

Хімічний склад марганценосних порід бистрицької світи Покутських Карпат

Компо- нент	Номер зразка							
	3	4	5	6	13	14	20	22
SiO ₂	24,90	51,25	14,05	56,10	29,60	31,64	17,50	11,70
TiO ₂	0,25	0,46	0,13	0,50	0,21	0,30	0,18	0,14
Al ₂ O ₃	1,67	9,32	1,83	3,90	4,60	4,10	2,45	2,30
Fe ₂ O ₃	15,98	6,49	17,28	1,70	7,70	13,93	19,36	0,30
FeO	–	–	–	6,90	5,20	–	–	19,20
CaO	7,0	10,38	7,61	2,00	3,80	7,30	7,68	3,00
MgO	10,15	2,26	11,10	2,70	5,10	8,84	8,71	5,80
MnO	12,61	2,75	15,70	9,30	17,5	9,36	13,72	20,80
K ₂ O	1,54	3,32	0,73	0,48	0,56	2,11	1,13	0,40
Na ₂ O	0,51	1,26	0,34	0,32	0,10	0,29	0,27	0,10
CO ₂	23,09	10,43	30,35	12,17	20,82	21,35	28,14	30,77
H ₂ O	0,87	0,06	0,41	0,82	1,10	0,10	0,32	0,60
S	0,19	0,27	0,16	0,32	0,06	0,16	0,28	0,28
С орг.	–	–	–	–	–	–	–	0,35
В.п.п.	0,94	2,08	0,50	2,00	3,20	0,64	0,27	3,70
P ₂ O ₅	0,12	0,10	0,13	0,46	0,27	0,15	0,19	0,26
Сума	99,76	100,43	100,32	99,67	99,82	100,27	100,20	99,7
Склад карбонатної частини, обчислений на формульні одиниці								
CaCO ₃	16,6	51,0	15,9	7,6	12,2	19,9	17,2	6,1
MgCO ₃	28,3	13,0	27,3	15,5	19,2	28,5	22,9	13,9
MnCO ₃	27,2	12,3	29,9	4,3	51,0	23,3	27,9	38,6
FeCO ₃	27,9	23,7	26,9	35,6	17,6	28,3	32,0	41,4

Компо- нент	Номер зразка							
	31	32	38	40	41	47	52	71
SiO ₂	14,28	28,20	57,04	36,70	28,0	31,00	21,39	44,58
TiO ₂	0,13	0,36	0,40	0,57	0,22	0,36	0,13	0,24
Al ₂ O ₃	2,67	5,90	9,39	9,20	3,60	7,30	2,50	3,47
Fe ₂ O ₃	17,50	2,00	1,86	2,20	2,40	1,55	0,25	1,04
FeO	–	12,80	2,19	3,20	13,00	6,70	16,40	0,71
CaO	7,00	3,40	10,12	5,80	16,70	4,70	4,40	23,80
MgO	10,02	Сліди	1,95	10,20	5,00	9,00	6,50	1,07
MnO	16,30	17,80	0,64	4,10	10,75	9,50	14,60	0,72
K ₂ O	0,86	1,40	4,18	1,60	0,80	1,70	1,20	2,38
Na ₂ O	0,20	0,10	0,79	0,20	Сліди	0,20	0,20	0,58
CO ₂	29,84	22,52	8,42	16,86	23,98	22,11	28,00	19,70
H ₂ O	0,33	1,20	0,46	2,35	1,00	2,20	0,57	0,78
S	0,17	0,03	0,29	0,22	0,16	0,11	0,08	0,17
С орг.	–	–	–	1,75	0,65	–	–	–
В.п.п.	0,43	3,73	2,56	4,50	3,20	3,00	3,30	1,07
P ₂ O ₅	0,39	0,21	0,13	0,24	0,22	0,22	0,12	0,07
Сума	100,12	99,65	100,42	99,69	99,68	99,65	99,64	100,39
Склад карбонатної частини, обчислений на формульні одиниці								
CaCO ₃	15,0	10,1	70,7	23,3	23,4	15,2	10,3	89,9
MgCO ₃	25,3	–	15,7	48,0	48,1	34,1	17,9	4,7
MnCO ₃	31,9	49,0	3,9	15,4	15,0	27,8	31,2	2,5
FeCO ₃	27,8	40,9	9,7	13,3	13,5	22,9	40,6	2,9

Примітка: аналізи №№ 6, 13, 22, 32, 40, 41, 47, 52 виконані у лабораторії фізико-хімічного аналізу ІГМР НАН України, м. Київ, №№ 3, 4, 5, 14, 20, 31, 38, 71 – у лабораторії хімічних методів аналізу ІТГК НАН України, м. Львів.

Гравеліти більше характерні для верхньої частини розрізу. Вони представлені дрібно-середньозернистими відмінами, складеними, переважно, уламками гірських порід, внаслідок чого їх треба відносити до літоїдних граувак. Наповнювачем слугує погано відсортований алевритно-піщаний матеріал. За результатами дифрактометричного аналізу, цемент гравелітів складений кальцитом, кальцієвим родохрозитом, мангансидеритом і доломітом (?) (див. зр. № 4).

Піщано-алевритові породи (суміш піску й алевриту в різних співвідношеннях) складені уламками кварцу, слюд і зернами аутигенного глауконіту й фосфатів. Цементувальною масою є карбонатний і глинистий матеріал з домішкою гідроксидів *Fe* та *Mn*, подекуди – гіпсу. В карбонатній частині порід звичайно домінує кальцит із домішкою олігоніту, родохрозиту й доломіту (зр. №№ 13, 38, 40, 71).

У поверхневих умовах залізо-марганцеві карбонати нестійкі, вони зазнають оксидації й гідратації. Спочатку ці сіро-зеленкуваті породи темнішають і вкриваються досить міцною бурувато-чорною кірочкою. Згодом вони набувають бурого кольору, стають землистими, перетворюються у вторинні руди. Згідно [7], оксидна частина таких утворень складена манганітом, вернадитом і гідроксидами заліза. Вміст марганцю в них становить 9,31–18,11 %, заліза – 5,24–14,56 %. Проте їхній хімічний та мінеральний склад вивчено ще недостатньо.

Не з'ясовано дотепер залишається генетична й формаційна природа залізо-марганцевого зруденіння Покуття. Породи бистрицької світи є складовою частиною флішової формації [2]. Регіональне поширення зруденіння описуваного типу серед її відкладів дає підстави припускати, що тут, вочевидь, ми маємо справу з новим типом карбонатної залізо-марганцевої формації – флішовим.

Наявність у городському розрізі ознак градаційної шаруватості (гравеліти → пісковики → алевроліти → глинисто-карбонатні породи) дає змогу припускати, що це відклади турбідитових потоків. Комплекс мікрофауни (головно, форамініфери) свідчить про формування товщі в нормально-морських умовах.

Ми вважаємо за доцільне виконання в регіоні детальних геолого-розшукових і науково-дослідних робіт із вивчення будови, речовинного складу, генезису й технологічних властивостей залізо-марганцевих руд, оскільки прояви цих руд виявлені на значній території (від Буковини до м. Санок у Польщі), а вміст заліза й марганцю в них відповідає існуючим кондиціям на залізо-марганцеві руди; крім того, у регіоні не виключена наявність фації окисних *Fe-Mn* руд.

1. 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.
2. Габінет М.П., Кульчицкий Я.О., Матковский О.И., Ясинская А.А. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Львов, 1977. Ч. II.
3. Гофштейн И.Д. Находки родохрозитовой гальки в аллювии карпатских рек // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. 1957. № 11. С. 353–354.
4. Грибов Е.М. Условия образования нижнепермских марганценозных известняков Улутелякского месторождения (Башкирское Приуралье) : Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М., 1974.
5. Лазаренко С.К., Габінет М.П., Сливко О.П. Мінералогія осадочних утворень Прикарпаття. Львів, 1962.

6. *Лесняк В.Ф.* Про типи залізного та залізо-марганцевого оруденіння західних областей УРСР // Геол. журн. 1961. Т. 21, вип. 1. С. 25–34.
7. *Марганцевые руды Украины.* К., 1993.
8. *Ткаченко О.Ф.* Некоторые данные о марганцевых рудах эоцена Восточных Карпат // Тр. УкрНИГРИ. 1959. Вып. 1. С. 73–81.
9. *Янчук Э.А., Ляшенко В.С., Балабаева С.Л.* Об изоморфизме в кальций-марганцевых карбонатах // Минерал. журн. 1991. Т. 13, № 2. С. 29–36.

S.L.Balabayeva, V.O.Khmelivs'ky

**NEW ORE MANIFESTATIONS OF IRON-MANGANESE ORES
IN THE UKRAINIAN CARPATHIANS**

New ore manifestations of iron-manganese ores in the Upper-Eocene deposits of Pokouttya are described. It is offered to carry them to new – flysch type of carbonaceous iron-manganese formation.

Стаття надійшла до редколегії 17.01.2000