

УДК 551.353.1+552.5+553.27+553.434 (477.8)

## МІНЕРАЛИ МІДІ Й МАНГАНУ В ОСАДОВИХ ПОРОДАХ КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ

М. Петруняк

*Івано-Франківська обл., Косівський р-н,  
с. Старі Кути*

У розрізі крейда-палеогенової осадової товщі Карпатського регіону мідно-манганова мінералізація контрольована строкато- й червоноколірними утвореннями. Головні мідні мінерали – самородна мідь, халькозин, халькопїрит і гіпергенний малахіт, яких нема в карбонатних стяхінях, складених манганокальцитом, родохрозитом, олігонітом. Цікаві виділення дендритів самородної міді в карбонатному цементі пісковиків та в центральних частинах глауконітових глобул, а також губчасті виділення міді в радіоляритах.

Глибина басейну седиментації, можливо, не перевищувала 80 м. А за умов, які задовольняли  $P = f(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon)$ , за М. Страховим, мідисті пісковики й алевроліти збагачені акцесорними мінералами аж до природного шліху.

Аналіз сучасного мінералоутворення свідчить про те, що кожний окремий прошарок – це полікомпонентна система, в якій відбуваються геохімічні процеси, розділені складною поверхнею  $Eh^0$ . Вже за незначної зміни фізико-хімічних показників на значення  $\pm \Delta X$  вони визначають напрям утворення мінералів і рівноваги між ними. Це має значення не тільки в разі розрахунку складу суміші з присадками порошкової міді й оксиду кадмію (наприклад, під час засипання ядерних реакторів, незалежно від того, за якою схемою відбулася там ланцюгова реакція), а й у вирішенні інших практично важливих технічних проблем.

*Ключові слова:* мінерали міді, мінерали мангану, сучасне мінералоутворення, осадові породи, Карпати.

Мідно-манганова мінералізація Карпатського регіону приурочена винятково до строкатих відкладів осадової товщі, які розвинені в структурно-фаціальних зонах тектонічного районування. Загалом їх трактують як кореляційні горизонти. Їхнє формування приурочене до окремих періодів між загасанням і зростанням градієнтів потужностей ритмів зі збереженням рис осциляційного характеру накопичення осадів у загально спокійних гідродинамічних умовах седиментації Карпатської геосинклінали з деякими оновленнями в ділянках живлення.

Найхарактерніші прояви мідної та манганової мінералізації пов'язані зі строкато- й червоноколірними відкладами яловецької світи (верхня крейда), яремчанським горизонтом (палеоцен) та бистрицькою світою (верхній еоцен). Головний компонент цих відкладів – глини, які є другим елементом ритму, а до першого елемента ритму належать конгломерати, гравеліти і брекчії, пісковики, форамініферові прошарки, алевроліти, радіолярити, конкреції. Морфологічні й текстурні особливості цих порід відмінні від вмісних товщ, а розподіл уламкового матеріалу невпорядкований, іноді пенсиметричний.

Глинисті породи мають червоне, вишнево-червоне, зеленкувато-сіре, сіре забарвлення. Вишнево-червоні й червоні глини тонкошаруваті, грудкуваті, стрічкуваті, в нижній частині зеленкувато-сірі, піскуваті; фактично, це один прошарок. На контактах з перекривними породами вони зеленкувато-сірі, з нерівними або нечіткими поверхнями розділу або у вигляді невеликих лінзочок та плямистих виділень у червоних різновидах.

Забарвлення глин зумовлене сполуками  $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$ , серед яких, імовірно, є гідрогетит. Догори за розрізом співвідношення потужностей прошарків різного кольору збільшується, а з появою в розрізі конкрецій червоне забарвлення зникає зовсім.

Мінеральний склад глин ілітовий з домішкою монтморилоніту і кластичного матеріалу (кварц, польові шпати, мусковіт, хлорит).

Загальний об'єм глин у розрізах стратотипів – від 60 до 83 %.

Мідно-манганова мінералізація сконцентрована в прошарках порід, які містяться у глинистій товщі. Її фіксують з появою перших тоненьких червоноколірних прошарків глин над першим елементом ритму. Еволюція розвитку мінералізації має певні закономірності за стратиграфічним розрізом, віковим і структурним положенням.

**Яловецька світа (Чорногірська зона).** Гравеліти потужністю 0,04–0,25 м темно-сірі з зеленкуватим відтінком, з рожеуватими вкрапленнями, дрібногравійні, з різкими переходами в межах пласта (прошарку) у крупнозернистий гравійний пісковик. Текстура неясношарувата, псефітова, псамо-псефітова. Складені з уламків кварциту, кварцу, плагіоклазу, мергелю, уламків фауни. Органогенні уламки представлені фрагментами округлих у перерізі криноїдей, виповнених кристалічним манганокальцитом, і зірчастих п'ятикутних члеників криноїдей, цілком заміщених піритом. Літолого-петрографічний склад уламків свідчить, що басейн седиментації був споріднений з якоюсь іншою ділянкою живлення, ніяк не корелює з Чивчинським кристалічним виступом і не має нічого спільного з тими утвореннями, які почали матеріал у палеоценові відклади Скибової зони. Мінералів міді нема.

Пісковики й алевроліти (0,30–12 см) буруваті, темно-сірі з зеленкуватим відтінком, з пошаровими скупченнями слюди, мікрошаруватої текстури, поблизу тектонічних розривів – з плейчистою текстурою. Структура псаміто-алевритова, нерівномірностерниста. Склад полімінеральний: кварц, плагіоклази, мусковіт, хлорит, глауконіт, який подекуди заміщує карбонатну мікрофауну. Акцесорні мінерали (0,20–3,62 % від маси породи) розсіяні в масі породи або утворюють природні шліхи за мікрошаруватістю й представлені блідо-рожевим і слабко фіолетовим гранатом, титанітом, монацитом, рутилом, лейкоксомом, турмаліном, магнетитом, мартитом, цирконом, зрідка – апатитом. Цемент пісковиків і алевролітів карбонатний, порово-базальний з переходами в пойкилітовий і типу Фонтенбло. Карбонатність порід змінюється за розрізом від 11,5 до 37,2 %.

Мідисті пісковики зеленкувато-сірі, подекуди цілком зелені завдяки гіпергенному малахіту. Кластичний матеріал за складом відповідає звичайним пісковикам розрізу, відрізняється лише за високим вмістом акцесорних мінералів. Мінерали міді представлені халькозином, походження якого остаточно не з'ясоване.

Форамініферові вапняки (0,01–0,05 м) з поверхні чорні, в середині рожево-сірі, псевдоолітові, складені зі сферичних відособлень родохрозиту (70–80 %) розміром 0,5–0,8 мм, переважно з реліктами прольокулінів глобігеринід (?) з включеннями халькопіриту (від 0,002 до 0,1 мм) та субмікроскопічних включень чорно-

бурого рудного мінералу з високою відбивною здатністю. Цементувальна маса складена з хлориту (тип II) з вкрапленнями піриту, халькопіриту й борніту (0,05–0,20 мм). У поверхневих умовах прошарки інтенсивно окиснюються, покриваються щільною плівкою оксидів мангану, в якій завуальовані вторинні мінерали міді. Спектральним аналізом, виконаним у Закарпатській геологорозвідувальній експедиції, виявлено такі мікроелементи, %: Ва – 0,03, Рb – 0,004, Сг – 0,01, Мо – 0,0001, Сu – > 1, Аg – 0,0001, Zn – 0,01, Ni – 0,003, V – 0,05 та ін.

За простяганням у форамініферових вапняків зникають ознаки рудної мінералізації, їхній склад стає цілковито кальцитовий.

Вапняки (0,015–0,04 м) ритмолітові, що виявляється в чергуванні міліметрових червоноколірних і зеленкуватих смужок. Зеленкуваті різновиди дещо піскуваті з більшою розкристалізацією карбонатної маси. В гіпергенних умовах породи покриває щільна кірка гідроксидів мангану. Карбонатність – 75–92 %.

Радіолярити наявні серед червоних глин у вигляді прошарків потужністю до 40 см, мають блідо-кремовий колір, містять губчастоподібні виділення самородної міді. Звичайно радіолярити деформовані внаслідок тектонічних рухів, які привели спочатку до деформації первинної структури породи та утворення системи тріщин, які заповнилися прожилками кварцу, а згодом – до утворення порожніх тріщин, на стінках яких фіксують глобулярні скупчення мінералів мангану, а в місцях скупчень самородної міді – малахіту.

Карбонатні залізоманганові конкреції залягають пошарово, мають хлібиноподібну форму, ясно-сірі, за простяганням змінного розміру (5–25 см). Конкреції однорідні, пелітоморфні, складені з карбонату кальцію, манганокальциту, олігоніту. На денній поверхні покриваються кірками гідроксидів мангану й заліза. Вміст у них заліза становить 5,4–15,3 %, мангану – 1,6–8,2 %.

**Яремчанський горизонт (Скибова зона).** Конгломерати складені галькою філітових сланців, заокругленими уламками піриту й халькопіриту, уламками розкристалізованих детритових вапняків з халькопірит-борнітовою мінералізацією. Подібні конгломерати відшукали в багатьох місцях, і скрізь вони містять уламки халькозину й мідистих сланців, а з поверхні покриті густими висипками малахіту. За простяганням конгломерати переходять у гравеліти, в яких у районі Яремчі виявлено революційну знахідку *Nummulites solitarius* de la Harpe, що дало змогу розчленувати осадову товщу Карпат на крейдові й палеоценові відклади.

Польові спостереження засвідчили, що мідна мінералізація приурочена до ритмів, у яких наявні два чинники: строкатість петрографічного складу конгломератів, гравелітів, паттумів і наявність окисно-відновної межі розділу в ритмі (вище від підшови першого елемента ритму).

У гравелітах мідна мінералізація представлена уламками халькозину з борнітом і халькопіритом, реліктами катаклазованого арсенопіриту, зростками галеніту, халькопіриту з кварцом. Подекуди халькопірит відіграє роль порового цементу. Гравеліти з урочища Облаз трухляві, містять уламки криноїдей, центральні канали яких виповнені халькозином і борнітом, а також зуби риб (до 12 мм) колофанового складу. Про безпосередній зв'язок міденосних осадових порід з ділянкою живлення під Крконошою зазначав Ч. Гавел, а З. Рот [9] під час опису пермо-карбонівих руд Врхлаби наголошував на важливості перетворень їх у седиментогенних процесах.

У пісковиках мідисті мінерали утворюють густі вкраплення, які створюють враження тінювих ділянок. У с. Ямна в таких пісковиках (0,45 м) виявлено халькопі-

ритуву мінералізацію у вигляді тонких вкраплень халькопїриту, борніту й піриту. Аналізами, виконаними під керівництвом А. Сивкової, визначено вміст міді до 1,24 %. У підшві яремчанського горизонту в Яремчі виявлено зеленкувато-сірий кременистий алевроліт з дисперсними вкрапленнями халькопїриту в цементі, у кліважних тріщинах – з халькантитом.

**Бистрицька світа (Покутсько-Бориславська зона).** Відклади цієї світи суттєво глинисті лише в Покутсько-Бориславській зоні. З різнокольорових різновидів глин ми виділили мікрофауну, яку люб'язно визначила Н. Дабагян (1968–1969).

Червоні глини: *Hyperamina lineiformis* M j a t l., *Cyclamina rotunsidorsata* H a n t k., *Cyclamina amplexites* G r z., *Haplophragmoides Walteri* G r z., *Lituola plana* D a b., *Cystaminella pseudopancilloclata* M j a t l., *Ammodiscus grabratus* C u s h . et G a r v., *Reophax duplex* G r z., *Reophax splendides* G r z., *Haplophragmoides* sp., *Trochamminoides* sp., *Ammodiscus* sp., *Bogdanovichia robusta* G r z.

Зелені глини: *Hyperamina lineariformis* M a t l., *Bogdanovichia robusta* G r z., *Cyclamina amplexites* G r z., *Haplophragmoides Walteri* G r z., *Ammodiscus grabratus* C u s h . et G a r v., *Recurvoides retruseptus* G r z., *Subbotina eocenica*, *Parella* sp.

На підставі визначеного Н. Дабагян зачислила описувані відклади до верхів еоцену. Однак не наведений тут перелік мікрофауністичних комплексів з різних розрізів і стратиграфічних рівнів цієї світи (визначення Н. Дабагян) потрібно спеціально вивчати для палеогеографічних реконструкцій та дослідження геохімії літогенезу. Ініціювальним прикладом може слугувати заміщення у червоних глинах *Cyclamina amplexites* G r z. кварцином, а в зелених – неначе без змін. Окремі форамініфери з зелених різновидів глин у прольокулюмі виповнені баритом. Заслужують на увагу сліди повзання брахіопод по намулистому червоноколірному дні за повної відсутності у відкладах їхніх домівок; сліди поверхневого повзання намулоїдів, що оточені густими скупченнями карбонатних панцирів остракодів; знахідки поодиноких коралів і фрагментів тіл ракоподібних, замішених фосфатами, кремнеземом або карбонатами кальцію й мангану.

Історію вивчення манганосності бистрицької світи та головні мінералогічні й геохімічні особливості її відкладів наведено в праці [1].

Гравеліти (0,04–0,30 м) зелені, дрібногравійні, інколи переходять у конгломерати, часто містять крупнозернисті мангановмісні пісковики. Текстура неясношарувата, структура невпорядкована, псефітова. У складі порід виявлено екзотичний матеріал, корінні виходи якого відшукати не вдалося. Він представлений філітовими, кварц-хлоритовими сланцями, хлорит-серицитовими кварцитами і рідкісними уламками штрамберзьких вапняків. Цемент – від глинистого до карбонатного з базальною і поровою структурою. В Покутських складках гравеліти, які подекуди замінюють брекчії, складені жорствою філітових сланців, зцементованих глинисто-кремнеземовою масою білого кольору.

Пісковики (0,01–0,15 м) зеленкувато-сірі, поліміктові, плагіоклаз-глауконіт-кварцові, нерівномірнозернисті, з алевропсамітовою структурою. Уламковий матеріал не відсортований, кутастий, наявні рідкісні луски біотиту, серициту й релікти мікрофауни. Тип цементу базальний, у ньому трапляються дрібні зерна кварцу, халцедону, колофану та дисперсної органічної речовини. Вміст мангану в пісковиках – 0,80–16,02 %, в алевролітових відмінах – 0,5–7,5 %.

Пісковики (0,002–0,12 м) строкатого горизонту зеленкувато-сірі, тонко- і скісношаруваті, вузлуваті, карбонатні, у мікропрошарках збагачені черепашками фора-

мініфер, на глинисто-карбонатному цементі, серед якого помітно окремі сфероліти, а в сусідніх прошарках – з домішкою теригенного кварцу, плагіоклазу і філітових сланців. Загальна карбонатність – 75–85 %.

Мергелі (0,01–0,14 м) зеленкувато-сірі до світлих, щільні, тонкошаруваті, слюдисті, часто покриті дендритами мангану. Повна карбонатність – 40–52 %. Вміст MnO становить 0,6–7,8 %.

Карбонатні стяжіння на тлі шаруватості товщі займають положення першого елемента ритму, про що свідчать підвищений вміст піску в їхній підшві та наявність включень дрібного гравію та жорстви філітових сланців. Форма стяжінь диско-, лінзо-, сочевицеподібна, у прошарку вони розміщені вервечкоподібно або прилягають щільно одне до одного. Розмір – 1–15 см. Кількість прошарків у розрізі по р. Пістинка (Шешори) сягає 60, а в інших розрізах коливається від 20 до 115. З поверхні стяжіння шкаралупчасті, в напрямі до середини – однорідно щільніші.

Карбонатність у нижній частині розрізу становить 44–56 %, у середній – 65–85, у верхній – 49–51 %. З'ясовано, що зі зменшенням карбонатності в породах зменшується вміст мангану.

У шліфах конкреції пелітоморфні, нерідко пронизані прожилками епігенетичного кальциту, який виповнює кліважні тріщинки. В окремих тріщинках виявлено кристали вітериту, піриту, халькопіриту. Серед пелітоморфної маси трапляються зерна кварцу та глауконіту.

За даними дифрактометричного, термічного й хімічного аналізів з'ясовано, що пелітоморфна маса конкрецій – це полімінеральне утворення, суміш родохрозиту, манганокальциту, сидериту, олігоніту, кальциту, хлориту і кварцу.

У поверхневих умовах мангановмісні породи покриваються кірочками оксидів мангану й заліза, у руслах сучасних водних артерій уже на незначній відстані – тонкою кірочкою оксидів мангану. Поблизу п'яквативних і диз'юнктивних тектонічних порушень фіксують повне окиснення карбонатних стяжінь. Окиснені стяжіння мають зональну будову (чергування тонких шарів оксидів мангану й заліза). Центральна частина повністю окиснених конкрецій складена з глиноземисто-кременистої сипучої маси з рідкісними пластинчастими кристаликами бариту. Вміст MnO в них змінюється від 16,72 до 53,60 %.

Мідну мінералізацію простежують у перших прошарках пісковиків і гравелітів у підшві строкатого горизонту, причому за їхні межі вона не поширюється, що зафіксоване в рудних пластах родовищ Сулейманових гір, Джебказгану, Мангишлаку й навіть на унікальному Удоканському родовищі міді. У гравелітах вміст міді досягає 0,12 %, у пісковиках – 0,07–2,50 % (по тріщинах зі скупченнями й кірочками малахіту). Окремі прошарки пісковиків зі значним вмістом мангану окиснені, тому наявність у них міді завуальована. Привертає увагу виявлений прошарок мідистого пісковика (р. Рибниця, с. Яворів), в якому виявлено дендритоподібну самородну мідь у карбонатному цементі, а в окремих глобулах глауконіту – мідь, яка заповнює синерезисний простір в їхній центральній частині.

Формування строкатих і червоноколірних відкладів символізує зміну тектоно-седиментаційного режиму осадоагромадження, і хоча ці відклади, як стверджують прихильники концепції глибоководного трогу, – не флішові, їм притаманна ритмічна будова, а потужність ритму часто не перевищує міліметрів.

Палеогеографічні реконструкції взаємозв'язку ділянки живлення й басейну седиментації виконати неможливо, оскільки структурні тектонічні одиниці, що їх

уміщують, мають покривну природу і значні амплітуди зміщення. Можна лише припустити, що періоди їхнього утворення пов'язані з кліматичними змінами, які сприяли латеритному звітрюванню. Не слід нехтувати і розвитком червоноколірних флювіогляціальних суглинків материкових зледенінь.

На межі підрозділів крейдового періоду в низах яловецької світи сформувалися форамініферові прошарки, а вище від них серед червоних глин – радіоларити. Спочатку їхнє накопичення було поєднане з танатоценозом, зумовленим ендегенним привнесенням міді й мангану на дно басейну седиментації. Однак зазначимо, що розробка й аналіз схем механізму та пошуки теоретичного його обґрунтування привели до повної безпідставності думки щодо перебігу такого процесу в природі взагалі.

З погляду палеоекології привертає увагу явище, яке відкрив В. Глушко. Учений описав строкатий горизонт у середній частині розрізу менілітової серії олігоценного віку, який містить еоценову мікрофауну без ознак перевідкладання, і дійшов висновку про значну залежність характеру і складу форамініфер від умов існування.

За даними Р. Фейрбріджа [4], збільшення значення Ca/Mg відображає віддалення берегової лінії. Співвідношення Ca/Mg у прошарках конкрецій по розрізу верхньоеоценової бистрицької світи (Шешори) змінюється так: 50; 2; 30; 8; 70; 10 і тому подібне, що свідчить про різке періодичне переміщення берегової лінії з загальною тенденцією до віддалення. Д. Бобровник з'ясував, що конкреції і прошарки збагачені легким ізотопом  $^{12}\text{C}$ , значення  $\delta^{13}\text{C}$  становить  $-0,7\%$ , тоді як у морських карбонатах воно коливається від  $-0,2$  до  $+0,2\%$ .

Глибину басейну седиментації визначають лише за припущенням, що в пісковиках є форамініфери і спікули губок, а на покрівлі пластів кварц-глауконітових пісковиків, що залягають між бистрицькими відкладами і нижньокремнієвим горизонтом менілітової світи, виявлено підковоподібні заглибини від кріплення *Ventraculites* sp. до субстрату (цей вид існував на глибинах до 80 м).

Гідродинаміка басейну седиментації за морфологічними і текстурними особливостями описаних вище порід полягала в існуванні донних течій, які спричиняли розмивання глинистих порід, перемивання кластичного матеріалу, перегруповання його у вигляді шлірів, шлейфів з утворенням відкладів з чіткою латеральною гранулометричною диференціацією (від гравелітів до пісковиків). У тих прошарках, де виконувались умови рудоутворювального фактора  $P = f(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon)$ , за М. Страховим [3], пісковики і гравеліти як яловецької, так і бистрицької світ значно збагачені акцесорними мінералами та мідно-мангановою мінералізацією.

У палеоценовий час формувався головний маркувальний пласт гравелітів і конгломератів з великою кількістю уламків члеників криноїдей, моховаток та форамініферами. На одній ділянці на покрівлі цього пласта виявлено характерні тріщини всихання, які утворилися за умов осушення в шельфовій зоні чи конседиментаційного підняття (?).

Седиментогенез призвів до утворення товщ і горизонтів з ознаками мідної манганової мінералізації, дослідження і вивчення яких зводиться до прошарку чи пласта, що перекритий другим елементом ритму – глинами. Наявність у них мінералів міді пов'язана з перекривним прошарком червоних глин, що відображає межу між окисним і відновним середовищами.

Стислі характеристики пластів і прошарків яловецької, бистрицької світ і яремчанського горизонту та деякі узагальнення зроблені на підставі польових спостережень та всіх доступних методів літолого-геохімічних досліджень.

Про мінералоутворення постседиментаційного етапу в осадових товщах є чимало даних наукових досліджень, які цілком узгоджуються з нашими. Тому звернемо увагу лише на специфічні утворення і співвідношення мінералів мангану й міді, що зазнали перетворень і змін під час діа-, епі- та гіпергенезу.

Зокрема, Е. Константинович [8], характеризуючи мінералізацію Північносудетської мульди, виділив такі три фази мінералізації: діагенез, перекристалізація і метасоматоз; мінералізовані й кальцитові прожилки. Цей дослідник виокремив факт імпрегнації форамініфер халькозином. Такі риси характерні і для обраних нами об'єктів досліджень з різними рівнями мінерального заміщення.

А. Ясінськи [6], досліджуючи стан мінеральних рівноваг, навів обчислені значення Eh за  $T = 298 \text{ K}$ , які є в межах від  $-0,276$  до  $-0,442 \text{ V}$  за  $\text{pH} = 6-9$ , а в підсумковій праці [7] зазначив, що результати досліджень дають змогу поновити дискусію на тему чіткого впливу імпрегнаційного процесу десцензійних розчинів на первинну мінералізацію пісковиків.

Дані досліджень мінеральних рівноваг спонукають нас повернутися до відправних позицій Р. Гареллса [2] та інших дослідників. А тут маємо на меті поставити питання щодо всебічного вивчення умов мінералоутворення в осадових породах, де є знахідки *in situ* регенованих зерен гранату (виявив Д. Бобровник), непомірного розміру виділення гідромусковіту в окремих ділянках мідистих пісковиків з вуглефікованими рештками, субграфічні проростання халькопїриту з борнітом, антодиди халькозину в метакристалах марказиту, виділення самородної міді в глобулах діагенетичного глауконїту й радіоляриті, заміщення карбонатних черепашок форамініфер послідовно від манганцевистого кальциту до родохрозиту тощо.

Дослідження сучасного мінералоутворення, зокрема на Старуні, теж дали несподівані результати. Аналіз проб, відібраних у занедбаній гірничій виробці з розсолами, які заражені сірководнем (аналітик М. Орфанова), засвідчив, що показники середовища змінюються з глибиною:  $0,1-0,5-1,5-3,0 \text{ м}$  – Eh від  $-348$  до  $-283 \mu\text{V}$ , а значення pH – від  $6,32$  до  $5,78$ . Біля поверхні розсолу фіксують утворення колоїдної сірки, яка на перших же сантиметрах глибини поступається мельниковіту. Такий процес простежують і в ділянках розвантаження сірководневих джерел з утворенням ряду (зверху вниз) колоїдна сірка–мельниковіт–алабандин(?).

Наведений матеріал спонукає до всебічного вивчення процесів осадового й сучасного мінералоутворення, яке залежить від температури, тиску, концентрації речовини, наявності органічних речовин, окисно-відновного потенціалу, показника pH, парціального тиску компонентів, хімічної сили та інших властивостей хімічних елементів [5] відкритої термодинамічної системи. Значення сірки, поряд з іншими елементами, на нашу думку, не слід обмежувати лише фугітивністю, потрібно брати до уваги особливості кінетики ізотопів у фізико-хімічних процесах загалом. Важливе значення мають також процеси зародження і росту кристалів та їхніх агрегатів, утворення колоїдів, дифузія, дифундація, автолізія, поліморфні перетворення, енергія кристалічної ґратки. Можливо, настав час поставити питання про роль в осадовому мінералоутворенні каталізаторів та інгібіторів.

Прошарок (пласт) як продукт седиментогенних процесів – це багатокомпонентна система, в якій спрямовано відбуваються геохімічні процеси під покривом скла-

дної поверхні розділу  $Eh^0$ , і вже за незначного відхилення фізико-хімічних показників на значення  $\pm\Delta X$  визначається напрям мінералоутворення.

Загалом осадові процеси відбуваються в гравітаційному і магнітному полях Землі. Водночас на їхній перебіг безпосередньо впливають і інші геофізичні чинники, наприклад, телуричні струми, берегові ефекти в зоні полярного каспа, атмосферні електричні розряди в районах шельфу і зонах тектонічних розломів.

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.* Вып. 1. Киев: Наук. думка, 1971. С. 56–66.
2. *Гаррелс Р.* Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях. М.: ИЛ, 1962.
3. *Страхов Н.С.* Основы теории литогенеза. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
4. *Фейбридж Р.В.* Проблемы палеоклиматологии. М.: Мир, 1968.
5. *Физико-химические свойства элементов: Справочник.* Киев: Наук. думка, 1965.
6. *Jasiński A.* Selected mineralogical Equilibria in the Fore-Sudetic Copper Deposits of the Rudna District // *BPSTDS.* 1975. Vol. 23. N 2. P. 84–142.
7. *Jasiński A.* Mineralization in the Fore-Sudetic Copper Ore Deposit of the Rudna Region // *BPSTDS.* 1976. Vol. 24. N 1. P. 1–65.
8. *Konstantinowicz E.* Mineralizacja utworów cechsztynu niecri północnosudeckiej (Dolny Śląsk) // *Prace Geologiczne.* 1965. Vol. 28.
9. *Roth Zd.* Geologia permocarbonských měděných rud na Kozinci u Jělemnice a v Horni Kalně u Vrchladi // *Sbornir Státniho geologického ustavu Československe Republiky.* 1949. Svazek XIII.

#### MINERALS OF COPPER AND MANGANESE IN THE SEDIMENTARY ROCKS OF THE CARPATHIANS REGION

**M. Petrunyak**

*Stari Kutu village, Kosiv region, Ivano-Frankivsk area, Ukraine*

Copper-manganese mineralization in the section of Cretaceous-Palaeogene sedimentary strata of Carpathians region is controlled by pied-colored and red rocks. Main copper minerals are native copper, chalcocite, chalcopyrite and hypergene malachite, which are absent in carbonate septarian nodules, built by Mn-calcite, rhodochrosite, oligonite. Native copper dendrites in carbonate cement of sandstones and in central parts of glauconite globules as well as spongy segregations of copper in radiolarites are interesting.

The depth of sedimentation basin, possibly, did not exceed 80 m. And in those terms which satisfied  $P = f(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon)$ , on M. Strakhov, cupreous sandstones and aleurolites are enriched by accessory minerals up to natural heavy concentrate.

The analysis of modern mineral-forming processes testifies that separately taken intercalation is the poly-component system, in which there are geochemical processes, parted by difficult surface of  $Eh^0$ . Already at the insignificant change of physical and chemical indexes on values  $\pm\Delta X$  they determine direction of mineral-forming and equi-



librium between them. It matters not only at a calculation the composition of mix up with the additives of powder-like copper and oxide of cadmium (for example, at filing up of nuclear reactors, regardless of on what chart a chain reaction happened there), but also in a decision of other practically important technical problems.

*Key words:* minerals of copper, minerals of manganese, modern mineral-forming, sedimentary rocks, Carpathians.

## МИНЕРАЛЫ МЕДИ И МАРГАНЦА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ КАРПАТСКОГО РЕГИОНА

М. Петруняк

*Ивано-Франковская обл., Косовский р-н, с. Старые Куты*

В разрезе мел-палеогеновой осадочной толщи Карпатского региона медно-марганцевую минерализацию контролируют пестроцветные и красноцветные образования. Главные медные минералы – самородная медь, халькозин, халькопирит и гипергенный малахит, которых нет в карбонатных стяжениях, сложенных манганокальцитом, родохрозитом и олигонитом. Интересны выделения дендритов самородной меди в карбонатном цементе песчаников и центральных частях глауконитовых глобул, а также губчатые выделения меди в радиоляритах.

Глубина бассейна седиментации, возможно, не превышала 80 м. А в тех условиях, которые удовлетворяли  $P = f(\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon)$ , по Н. Страхову, медистые песчаники и алевролиты обогащены аксессуарными минералами вплоть до естественного шлиха.

Анализ современного минералообразования свидетельствует о том, что отдельно взятый прослой – это поликомпонентная система, в которой происходят геохимические процессы, разделенные сложной поверхностью  $Eh^0$ . Уже при незначительном изменении физико-химических показателей на значения  $\pm \Delta X$  они определяют направление образования минералов и равновесия между ними. Это имеет значение не только при расчете состава смеси с присадками порошковой меди и оксида кадмия (например, при засыпке ядерных реакторов, независимо от того, по какой схеме произошла там цепная реакция), но и для решения других практически важных технических проблем.

*Ключевые слова:* минералы меди, минералы марганца, современное минералообразование, осадочные породы, Карпаты.

Стаття надійшла до редколегії 01.07.2009

Прийнята до друку 15.09.2009