

Залізо-манганова мінералізація в еоценових відкладах скиби Парашка (Скибовий покрив, Українські Карпати)

Лариса Володимирівна Генералова¹,

к. геол. н., доцент, кафедра загальної та історичної геології і палеонтології,

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,

вул. М. Грушевського, 4, м. Львів, 79005, Україна,

e-mail: larysa.heneralova@lnu.edu.ua; <https://orcid.org/0000-0002-6033-6556>;

Володимир Борисович Степанов¹,

к. г-м. н., доцент, кафедра мінералогії, петрографії і геохімії,

e-mail: vbstepanov23@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0577-8682>;

Леонід Миколайович Хом'як¹,

к. геол. н., доцент, кафедра загальної та історичної геології і палеонтології,

e-mail: khomyak.leonid@lnu.edu.ua, <https://orcid.org/0000-0002-5944-9684>;

Олександр Володимирович Костюк¹,

к. геол. н., доцент, кафедра мінералогії, петрографії і геохімії,

e-mail: oleksandr.koptyuk@lnu.edu.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2218-1757>;

Антон Володимирович Генералов¹,

студент, кафедра загальної та історичної геології,

e-mail: avheneralov@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-4221-0415>

Мета роботи полягала у вивченні мінерального та хімічного складу, морфологічних типів агрегатів і походження залізо-манганової мінералізації (ЗММ) серед еоценових відкладів скиби Парашка Скибового покрову в середній течії р. Опір. Методика включала седиментологічні, мінералогічні, петрогеохімічні і рентгенодифрактометричні дослідження вмісних порід й рудних мінералів. Результати. Рудна мінералізація приурочена до перехідної пачки розрізу на межі палеоцену й еоцену, яка утворена перешаруванням грубозернистих турбідитів і грейнітів ямненської світи та строкатоколірних дрібно-середньозернистих турбідитів і геміпелелітів маявської світи. Залізо-манганова мінералізація локалізована в рудному пласті і рудних кірках, а також розсіяна серед вмісних порід і синхронна осадженню глибоководних відкладів нижньої баталі. Рудний пласт утворений поєднанням конкреційних, натічних, брекчієподібних, землістих і сажистих агрегатів. Для конкреційних морфотипів властива концентрично-зональна будова. Рудна речовина представлена рентгеноаморфними сполуками гідрооксидів заліза та мангану, серед яких є мінерали гідротермального (піролюзит, псиломелан, тодорокіт і берсеніт) та гідрогенного (вернадит, бузєрит) походження. На діаграмі співвідношень головних компонентів залізо-манганових утворень різних зон сучасних океанів (за Е. Бонатті) точки хімічного складу рудної мінералізації над'ямненської горизонту потрапляють в поля як гідротермального, так і гідротермально-гідрогенного походження. Зародження та функціонування гідротермальної системи стало можливим внаслідок активізації тектонічних рухів ларамійської фази, які на межі палеоцен-еоцену призвели до перебудови і поглиблення карпатського палеобасейну. Наукова новизна. Вперше схарактеризовано залізо-манганову мінералізацію в еоценових породах над'ямненського строкатоколірного горизонту. Вивчені ознаки дають змогу запропонувати гідротермальну модель надходження мінеральної речовини. Практична значимість. Наявність залізо-манганової мінералізації в еоценовому над'ямненському строкатоколірному горизонті розширює пізнавальні аспекти щодо вивчення Зовнішньокарпатського басейну океану Тетис та сприяє вивченню геохімічної спеціалізації інших строкатоколірних горизонтів.

Ключові слова: залізо-манганова мінералізація, морфотип, рудний пласт, строкатоколірний горизонт, Скибовий покрив, Українські Карпати.

Як цитувати: Генералова Л. В. Залізо-манганова мінералізація в еоценових відкладах скиби Парашка (Скибовий покрив, Українські Карпати) / Л. В. Генералова, В. Б. Степанов, Л. М. Хом'як та ін. // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія», 2022. – Вип. 56. – С. 49-66. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-56-03>

In cites: Heneralova L. V., Stepanov V. B., Khomyak L. M., Koptyuk O. V., Heneralov A. V. (2022). Iron-manganese mineralization in Eocene deposits of Parashka skyba (Skybov nappe, Ukrainian Carpathians). Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology", (56), 49-66. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2022-56-03> [in Ukrainian]

Постановка проблеми. Геологічне картування і тематичні роботи останніх десятиліть в Українських Карпатах сприяли вивченню аутигенних мінералів та особливостей їх утворення в осадових комплексах регіону. На сьогоднішній день в різних районах Світового океану відкрито підводні рудоносні термальні джерела, з якими генетично пов'язані рудні поклади і металоносні осади. Виходи таких рудовмісних флюїдів при-

урочені до розломів, вулканічних апаратів, газогідратних і нафтогазових родовищ, в зонах впливу яких утворюються комплекси аутигенних мінералів.

В крейдово-еоценових відкладах карпатського регіону трапляються залізисті і манганові аутигенні утворення. Вони часто приурочені до строкатоколірних горизонтів, які представлені чергуванням зеленкувато-сірих дрібнозернистих турбідитів і вишнево-червоних геміпелелітів і

пелагітів, репрезентованих породними асоціаціями аргілітів, алевролітів та дрібнозернистих пісковиків. Середній хімічний склад безкарбонатної речовини в вишнево-червоних аргілітах дає підстави зазначити, що вони мають характеристики, які споріднюють їх з полігенними глибоководними глинами та /або металоносними осадами сучасних океанів. В горизонтах трапляються переривчасто-ланцюжкові й лінзоподібні чорно-бурі залізо-манганові утворення. Виявлення районів з високим вмістом аутигенних, зокрема залізистих і манганових, мінералів в породах, вивчення умов утворення цих мінералів, їх мінеральних і хімічних характеристик та парагенетичних асоціацій дає змогу розширити пізнавальні аспекти на корисні копалини.

Огляд попередніх досліджень. Вивчення аутигенних мінералів морських відкладів започатковано в 1874 р. роботами під час експедиції науково-дослідницького судна «Челенджер» в контексті досліджень рельєфу глибоководних ділянок дна океану та його осадів. В цей же час вперше звернули увагу на залізо-манганову мінералізацію (ЗММ), представлену переважно конкреційним типом агрегатів і поширену в пелагічній зоні океанів. Результатами глибоководного буріння протягом двадцятого сторіччя виявлено існування похованих горизонтів конкрецій в інтервалі від крейдового до сучасного періодів. Дослідження ЗММ встановило, що для нагромадження залізо-манганових утворень ключове значення мають два геохімічних бар'єра: шар кисневого мінімуму (500–3500 м) та критична глибина осадо-нагромадження (4500–5000 м), на яких вміст CaCO_3 в осадах $\sim 10\%$. У будові рудних оболонок конкреційних агрегатів ЗММ виділяють три рівня: макрошари, мікрошари, субмікроскопічні шари. Ієрархія шарів (оболонок) відтворює тривалий та нерівномірний процес їх росту, де рудна оболонка ЗММ являє собою складний агрегат оксидів та гідрооксидів заліза і мангана, які тонко зрослись між собою та з пелітоморфно-глинистим матеріалом. В агрегатах ЗММ серед головних мінералів мангану рудного макрошару виділяють вернадіт, залізистий вернадіт, бузерит, бернассит, асболан-бузерит; серед породотворюючих мінералів заліза – гематит, гідрогематит, гетит, гідрогетит [4, 6]. Крім оксигідрооксидів заліза і мангану в складі ЗММ відзначені у значних кількостях Ni, Cu, Co, Mo, Pt, TR, U, Th та інші.

Щодо походження марганцевих і залізо-манганових руд як і непромислової їх мінералізації до цих пір не вироблено єдиної концепції, незважаючи на детальне вивчення та розробку багатьох родовищ. Достатньо добре вирішені наукові питання асоціації зруденіння і вмісних порід, стратиграфічного і літологічного положення, загальні

особливості складу руд [4, 6]. Натомість принципові питання утворення такого зруденіння залишилися актуальними, зокрема у випадку його виявлення в нетипових ситуаціях. До середини ХХ ст. домінували погляди про хімічне осадження сполук цих металів із морської води, хоча окремі науковці (наприклад, В.І. Вернадський) вказували на вагомий роль мікроорганізмів. Згодом погляди дослідників переорієнтувалися на діагенетичний механізм формування залізо-манганових стяжін, зважаючи на те, що такі процеси здатні надавати агрегатам зональної будови. Однак це не вирішило питання про величезні обсяги металів та їхні джерела. Тому в останні декілька десятиліть більшість дослідників дотримується вулканогенно-осадового механізму формування залізо-манганової мінералізації, який пов'язував такого типу зруденіння з вулканогенними товщами або ж передбачав можливість його виникнення на значно віддалених від центрів вулканічних вивержень зон океану. Не відкидають науковці також того, що частково надходження металів може відбуватися і в процесі гальміролізу. Зокрема Є. Л. Школьник [14] розвиває уявлення про надходження мінеральної речовини висхідними флюїдами, що розглядаються як продукти гальміролітичного розкладання вулканітів океанічної і субокеанічної кори басейну седиментації, і можуть знаходитись значно нижче рудних накопичень. Досягнення мікробіології в поєднанні з новими методами вивчення мінеральної речовини, зокрема скануюча електронна мікроскопія, дають підстави останнім часом дослідникам стверджувати про вагомий роль у процесі осадження металів за участі мікробіального чинника [1]. Зазначена вище проблематика у вирішенні генезису залізо-манганової мінералізації вимагає урахування низки аспектів будови і складу під час вивчення подібних за складом утворень, що в міру можливостей було враховано авторами цього дослідження.

Працями дослідників [25–26] за головними компонентами ЗММ запропонована генетична класифікація трикутній діаграмі Fe–Mn– $10\times$ (Cu+Ni+Co), яка враховує різні (гідрогенні, гідротермальні, діагенетичні) джерела рудної речовини. Діаграма Е. Бонатті була доповнена і модифікована іншими дослідниками [3, 14, 18].

На сьогоднішній день ЗММ дна Світового океану добре вивчені в межах акваторій. Проте матеріали про розвиток ЗММ в морях, зокрема окраїнних, дещо обмежені. В них подаються відомості про наявність ЗММ, які не завжди розглядають необхідне генетичне обґрунтування. Останнім часом з'являються публікації, які містять усебічний аналіз речовинних параметрів ЗММ та аргументоване дослідження умов їх походження. Вони в значній мірі завдячують су-

часним методам досліджень, які дають змогу вивчити тонкощі мінерального і хімічного складів ЗММ і корелювати їх з генезисом [27–35]. Економічна доцільність щодо експлуатації ЗММ оцінюється показниками місту мангана близько 30% та Ni+Cu близько 2%. При цьому до важливих промислових комплексів мінеральної сировини Світового океану відносять оксидні залізо-манганові конкреції і кобальт-манганові кірки.

Згідно з актуальними плитно-тектонічними моделями Карпатський флішовий басейн, як фрагмент океану Тетис, у крейді-неогені розташовувався поблизу пасивної окраїни Євразійського континенту [16]. Співставлення утворень Карпатського басейну з сучасними океанічними породними комплексами відкривало широкі можливості для їх кореляції.

При вивченні флішових Карпат неодноразово відмічалось, що крейдово-міоценові стратони несуть збагаченість ЗММ. У публікаціях схарактеризовані пелосидеритові і манганові мінералами, які тяжіють до карбонатних фацій [16]. В Західних Карпатах встановлено пласти рудних карбонатних і вуглеродистих утвореннях юрського і палеогенового віку з вмістом міді і нікеля. Карбонати заліза і мангану, які утворюють два залізо-манганові пласта, відзначені у строкатоколірних горизонтах верхньосеномансько-нижньотуронського розрізу Сплава Скибової зони Карпат на території Польщі [24]. Їх утворення пов'язують із гідротермальною активністю палеобасейну седиментації [24]. Біля с. Шешори у Покутських Карпатах у верхньоеоценовій бистрицькій світі відмічено прошарки, з окисленими стяжіннями карбонату мангану, діаметром від 2 до 32 см, серед зеленкуватих аргілітів строкатоколірного горизонту [8].

В Українських Карпатах строкатоколірні теригенні горизонти з залізо-мангановою мінералізацією широко представлені у верхньокрейдово-еоценових флішових утвореннях. Строкатоколірність горизонтів підкреслюється ритмічно-циклічним чергуванням зеленкувато-сірих і вишнево-червоних аргілітів, алевролітів та дрібнозернистих пісковиків. В горизонтах неодноразово зустрічаються поклади залізо-манганових конкрецій та кірок, і лінзи сульфідної, зокрема мідної мінералізації. Комплексна оцінка складу та умов формування верхньокрейдово-еоценових строкатоколірних горизонтів Скибової зони Українських Карпат дає змогу віднести їх до закамурфльованих (гемі)пелагічних вулканогенних та вулканогенно-осадових утворень, становлення яких відбувалось на глибинах нижньої багіалі–абісалі [2, 11–13, 16, 17, 19, 23].

Рентгенодифрактометричними дослідженнями глинистої фракції пелагічних палеоцен-ео-

ценових порід Скибової структурно-фаціальної зони відзначено, що вона представлена змішано-шаруватими мінералами типу іліт-монтморилоніт та хлорит-монтморилоніт, а також ілітом і хлоритом [10 і посилання там]. В цілому ж, у верхньокрейдово-еоценових пелітах Українських Карпат виявлено значний вміст смектитів і хлоритів [7].

Системно-геохімічне вивчення верхньокрейдово-еоценових строкатоколірних горизонтів відкладів Українських Карпат методом головних компонент виявило асоціацію (Mn), Co, Ni, Cu, яка сформована на геохімічному бар'єрі червоних-зелених аргілітів, що демонструє зміну окисних умов на відновні [20–22].

В роботі [15] з манганоносності (і розвитку пов'язаних з ними оксидних залізистих руд) у флішових комплексах карпатського регіону відзначено, що у породах еоцену вміст MnO коливається в межах 2,2–15,5%, FeO міняється від 12,56 до 19,90%. Автори роблять висновок про те, що MnO адсорбувався гідроксидами заліза, пелітоморфним кальцитом, і глинистою речовиною. Дослідники схиляються до думки, про різні генетичні джерела манганової мінералізації на території регіону. Вони пов'язують підвищений вміст мангану (6–20 кларків) з явищами ексгаляційно-осадового рудогенезу за умов виносу сполук мангану підводними гідротермами у морське середовище седиментогенезу. Крім того автори роботи відмічають, що підвищений вміст мангану супроводжується підвищеним вмістом заліза і підкреслюють, що залізо-мангановий модуль (Fe+Mn/Ti) коливається в межах 8,5–11,3 і свідчить про сприятливу оксидну обстановку для седиментаційного нагромадження мангану.

Тематичні дослідження строкатоколірних горизонтів Скибової зони на теренах Гребенівського полігону дали змогу виявити пласт залізо-манганових утворень (конкреційних агрегатів, кірок, лінз, рудних брекчій) в підшві манявської світи, в основі над'ямненського строкатоколірного горизонту [7, 11, 12].

Об'єктом нашого дослідження є залізо-манганова мінералізація, виявлена у відкладах над'ямненського строкатоколірного горизонту еоцену в районі середньої течії р. Опір. *Метою* дослідження стало вивчення мінерального складу і походження згаданого залізо-манганового зруденіння. Для її вирішення важливо було з'ясувати такі *питання*: 1) геолого-структурна позиція зруденіння; 2) умови седиментації в басейні на час її утворення, зокрема фаціальна приналежність вмісних порід; 3) мінеральний склад і морфологічні типи агрегатів та 4) походження мінералізації, ймовірні джерела металів та процеси, які зумовили її формування.

Матеріали і методи. Польові дослідження

проведено в кар'єрі на правому борту потоку Гребеновець, який є правим допливом р. Опір. Ці роботи розпочалися зі збирання в природних відслоненнях авторської колекції взірців з утвореннями залізистої і манганової мінералізації, приуроченої до над'ямненського строкатоколірного горизонту. Супутньо вивчено будову розрізу та структурно-текстурні риси вмісних порід. Седиментологічний аналіз речовинних і структурно-текстурних особливостей розрізу строкатоколірного горизонту здійснено у відповідності до методик, викладених у працях [11 та посилання там]. На основі цього безпосередньо у відслоненні діагностовано літодинамічні типи відкладів, виконано пошаровий опис порід на межі ямненських пісковиків та строкатоколірних утворень над'ямненського горизонту.

Речовинний склад вмісних порід уточнювався методами оптичного вивчення, хімічним та спектральним аналізами. Хімічний склад вмісних аргілітів строкатоколірних горизонтів досліджено рентгенодифрактометричним методом у міжкафедральній лабораторії рентгеноструктурного аналізу геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка (аналітик А. М. Дворянський) на дифрактометрі ДРОН-3. Проаналізовано дифрактограми, на яких відображені характерні базальні відбиття мінералів. Мінеральний склад аргілітів визначали за програмою Match. Хімічний склад вмісних порід з'ясовували за методикою В. Авідона і перераховували за методиками О. Предовського та Я. Юдовича [11 та посилання там]. Силікатний аналіз вмісних порід (аргілітів) виконано в лабораторії Львівській геологорозвідувальної експедиції (аналітик Л. С. Саакян).

Дослідження ЗММ розпочиналися з вивчення морфологічних типів, їх структурно-текстурних ознак, які проводилися неозброєним оком та під бінокулярним мікроскопом у штуфному матеріалі. Мінералогічна діагностика ЗММ використовувала методи оптичної мікроскопії в полірованих зразках та аншліфах, рентгенодифрактометричний, спектральний аналізи. Спектральний аналіз проведено в лабораторії спектрального аналізу Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка Національної Академії наук України (аналітик А. Я. Таращан), хімічній лабораторії Львівській геологорозвідувальної експедиції ДП «Західукргеологія» (аналітик О. І. Мех), групі спектрального аналізу Центральної лабораторії Госгеолагенства (м. Бішкек, аналітик О. М. Корженевич) та аналітичній лабораторії ОсОО «Stewart Assay and Environmental Laboratories» (Киргизька республіка) (аналітик З. Кибатбекова).

Геохімічна інтерпретація отриманих результатів полягала у співставленні з еталонними об'єктами різних типів оксидних залізо-манганових утворень океанів. Співвідношення головних (Fe, Mn) та суми кольорових металів (Cu+Ni+Co) у різних генетичних типах оксидних утворень океанів відтворено на класичній трикутній діаграмі Е. Бонаті [25, 26].

Консультацію з ідентифікації органічних рештків класу погонофори отримано у доктора габітального А. Каїм з Інституту палеонтології імені Романа Козловського Польської Академії Наук (м. Варшава).

Результати досліджень.

Геолого-структурна позиція зруденіння. Район досліджень розташований в середній течії р. Опір (притоки р. Стрий) на ділянці від гирла р. Зелем'янка до гирла р. Орява, в межах скиби Парашки Скибового покриву Зовнішніх Карпат (рис. 1).

Ця територія є складовою Сколівських Бескид (Сколівський район Львівської області). Стратиграфічний розріз скиби Парашки представлений відкладами стрийської (сенон-нижній палеоцен), ямненської (середній-верхній палеоцен), манявської (нижній еоцен), вигодської (нижній-середній еоцен), бистрицької (середній-верхній еоцен) світ та менілітовою серією порід олігоцен-міоцену.

Детальне вивчення розрізу правого борту п. Гребеновець дає змогу констатувати, що в нижньому уступі кар'єру відслонені відклади ямненської світи. Вище, на другому і третьому уступах, розкрита пачка перехідних верст між типами розрізу ямненської і манявської світ. На межі верхнього інтервалів дрібно-середньозаруватих та грубо-середньозаруватих турбідитів поширені специфічні утворення. Вони представлені різними морфологічними типами утворень залізної і манганової мінералізації (рис. 2, 3). Потужність горизонту – 0,20–0,35 м.

Літологія та фаціальна приналежність вмісних порід. Положення у розрізі ЗММ та фації палеогенових відкладів детально вивчено у верхніх уступах кар'єру, розташованого в правому борті потоку Гребеновець (див. рис. 1). Рудний поклад приурочений до перехідної частини розрізу між масивними пісковиками ямненської світи і тонкоритмічним перешаруванням строкатоколірних порід над'ямненського горизонту (15–20 м). У перехідній пачці, видимою потужністю до 10 м, домінують середньо- і товстошаруваті пісковики. Пачка має симетричну будову розрізу, виражену в зменшенні потужності секвенцій турбідитів до її покрівлі та підшови. В центральній частині пачки залягає шар грубозернистих турбідитів та греїні-

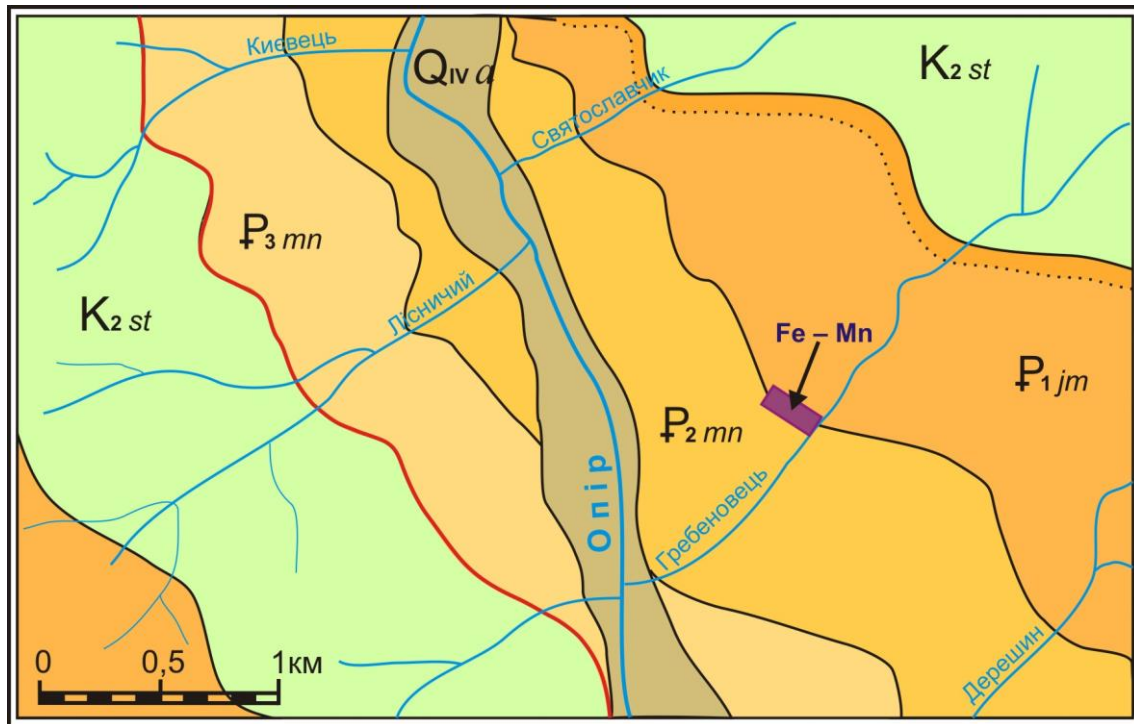


Рис. 1. Фрагмент геологічної карти району з розташуванням об'єкта залізо-манганової мінералізації.
 Fig. 1. A fragment of the geological map of the district with the location of the iron-manganese mineralization facility



Рис. 2. Рудний пласт і залізо-манганова мінералізація в породах перехідної пачки розрізу між відкладами ямненської і манявської світ.
 Fig. 2. Ore layer and iron-manganese mineralization in the rocks of the transition section of the section between the deposits of the Yamna and Maniava formations

тів завтовшки до 5,0 м з елементами секвенції А. Боума *Tavc*, *Tav*. За простяганням шару вони подекуди заміщені на структурно-текстурні елементи секвенції Д. Лау *Ts2S3*. Грубозернистий турбідит перекритий декількома секвенціями дрібнозернистих турбідитів (потужність 0,2–0,5 м) з елементами А. Боума *Tcde ma Tde*. Догори за розрі-

зом, в бік покрівельної частини перехідної пачки, потужність секвенцій грубозернистих турбідитів збільшується до 1,8–2,0 м. На верхньому шарі грубозернистих турбідитів залягає пластоподібне тіло потужністю 0,20–0,35 м, збагачене залізо-мангановими мінералами. Рудний поклад вирізняється у відслоненні серед інших порід забарвлен-

ням, яке змінюється від блідо-жовтого до темно-коричневого і майже чорного (див. рис. 2). Зверху він перекритий шаром зеленкувато-сірих геміпелітів. Вище за розрізом пакет дрібнозернистих турбідитів з потужністю ритмів у перші десятки сантиметрів поступово змінюється секвенціями дрібно- та середньозернистих турбідитів з геміпелітами над'ямненського строкатоколірного горизонту.

Морфологія агрегатів та їхній мінеральний склад. Під час вивчення рудного пласта виявлено декілька типів агрегатів, утворених або переважно мінералами заліза і мангану, або в котрих такі мінерали мають великі вмісти. Передусім серед агрегатів варто вказати на конкреційний морфотип, зразки якого знайдено і в корінному заляганні, і в делювіально-колювіальних відкладах правого схилу потоку Гребеновець (рис. 3 а). Конкреційні утворення мають еліпсоїдальну форму з розмірами по довгій осі від 0,05 до 0,20–0,25 м, по короткій осі – від 0,03 до 0,10 м, забарвлені в різні відтінки коричневого кольору: від блідо-жовтого до темно-коричневого і майже чорного. В будові конкрецій помітно концентричну зональність, виражену в формі двох-трьох (іноді більше) конформних оболонок. Внутрішнє ядро сфероїдів, завбільшки від 0,01 до 0,09 м, складене двома мінеральними видами. Один з них утворює власне серцевину агрегату і представлений чорною зернистою, іноді сажистою, мінеральною речовиною. Зернисті кристали мають розміри у перші міліметри. Під сажистою плівкою помітно мінеральні скупчення сталєво-сірого кольору, які за рентгенодифрактометричним аналізом відповідають піролюзиту. Другий мінеральний вид, притаманний приядерним оболонкам, утворює натічні ниркоподібні агрегати. Наступна проміжна оболонка завтовшки 0,01–0,05 м представлена порошкоподібною масою жовтувато-коричневої залістистої мінеральної речовини. Зовнішня оболонка (0,01–0,03 м) складена темно-коричневими оксидами заліза. За візуальними діагностичними ознаками приядерні оболонки містять значну кількість (>50%) гідрогетиту, а периферійні представлені чергуванням коричневатого-бурих прошарків гетиту і коричневатого-чорних прошарків гідроксидів заліза і мангану.

З конкреційними агрегатами часто пов'язані брекчієподібні морфотипи – рудні класти (рудокластити) (рис. 3 в). Така порода має псефітову структуру і складена уламками (розміром 0,05×0,07 м) гострокутного обрису з жовтувато-або ясно-коричнюватим забарвленням, які занурені в темно-коричневий субстрат. Поверхня брил хвилясто-горбиста. Вони є найпоширенішими утвореннями рудного пласта.

Крім рудних брекчій трапляються темно-ко-

ричневі рудні кірки потужністю від 0,03 до 0,07 м, які залягають поверх пісковиків або дещо вище серед зеленкуватих аргілітів (див. рис. 3 а). Контакти кірок з субстратом подекуди рівні і чіткі, подекуди поступові із певним ступенем зруденіння у приконтактовій зоні субстрату, представленого аргілітом або вулканокластичною (?) породою. Зовнішня поверхня кірок кавернозна, внутрішня – гладка і блискуча, іноді із дрібними сфероїдними включеннями (оолітами) розміром у перші міліметри. Подекуди на поверхні кірок помітні субпаралельні та радіальні борозни завглибшки до 0,005 м. Шаруватість кірок виражена завдяки домішкам глинистої речовини на фоні темно-коричневої рудної маси.

Серед морфологічних типів слід відмітити натічні утворення, представлені в тому числі натічними кірками (рис. 3 г).

В рудному пласті поширені також землісті, сажисті та вохристі маси (див. рис. 3 а). Ще один морфотип за зовнішніми ознаками є рудною залізо-мангановою псевдоморфозою по трубчастим організмам: вид вестіментіфери (?), клас погонофори (рис. 3 д, е). Нами знайдено циліндричний злегка стиснутий еліпсоподібний (імовірно, первинно м'який та еластичний, не виключено, хітиновий) фрагмент тіла погонофори довжиною до 0,06–0,08 м з діаметром 0,035–0,042 м. Зовнішня оболонка залістиста. Вона є гладкою або має ребра. На поперечному зрізі ребра орієнтовані радіально щодо довгої осі псевдоморфози. В середині псевдоморфози помітно щільний осьовий стержень. У поперечному перерізі встановлено слабо виражену концентричну зональність, яка підкреслена кільцями бурого-коричневої і темно-коричневої рудної речовини. Не виключено, що виявлена псевдоморфоза є фрагментом гніздового захоронення. В природному відслоненні спостерігались трубоподібні псевдоморфози, які щільно прилягали одна до одної, складаючи елементи рудного пласта.

Залізо-манганова мінералізація присутня також у цементі пісковиків, які в потужніших шарах мають псамітову структуру, домішки алевриту та масивну до грубошаруватої текстуру (рис. 3 б). Під час вивченням шліфів пісковиків виявлено, що алевропідковики і дрібнозернисті пісковики складені кварцом (25 %), плагіоклазом (альбітолігноклаз, 25 %), гетитом (40 %) та мінералами криптомелану (10 %) (рис. 4). Кварц утворює неправильно-ізометричні зерна з нерівними напівокруглими краями. Плагіоклаз представлений короткотаблитчастими зернами та неправильними кутастими уламками. Кварц і плагіоклаз формують зернистий каркас породи, внутрішні пустоти якого виповнені цементом з гідроксидів заліза і мангану. Пісковіку притаманний плівковий, часто базальний тип цементації. Під час вивчення

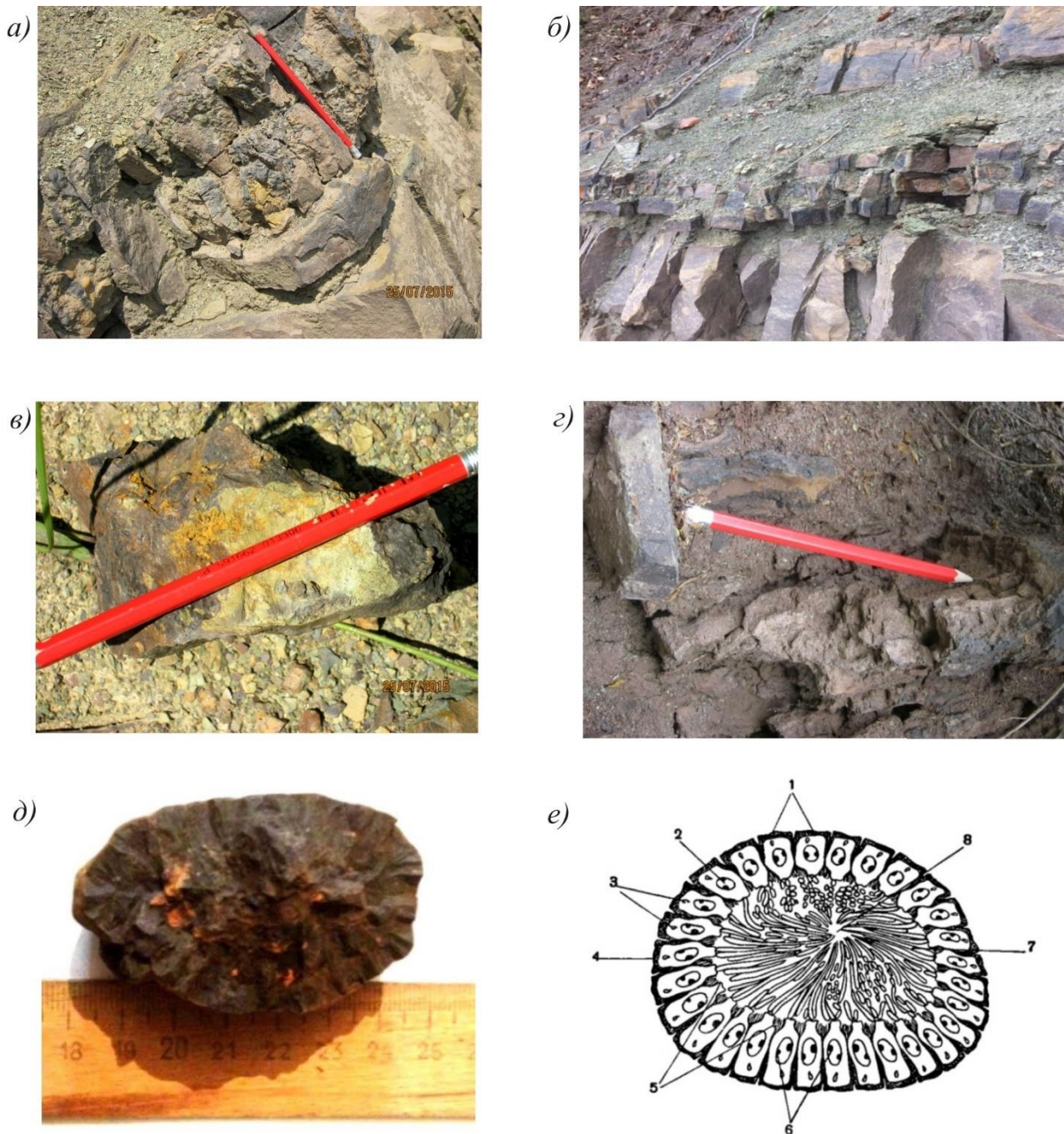


Рис. 3. Морфотипи рудного пласта: а) фрагмент рудного пласта, утвореного комбінацією брилоподібних, конкреційних і натічних агрегатів; б) шари пісковиків із залізо-мангановим цементом; в) рудокласт; г) трубчасте тіло вивідного каналу; д) псевдоморфоза по вестиментиферах; е) схема поперечного перерізу крони вестиментиферів (1-щупальця, 2-целомічний канал крони, 3-кутикула, 4-нерв щупальця, 5-борозни між щупальцями; 6- кровonosні судини; 7-пінула; 8-міжщупальний простір).
 Fig. 3. Morphotypes of an ore layer: a) a fragment of an ore layer formed by a combination of block-like, concretion and nodular aggregates; b) sandstone layers with iron-manganese cement; c) ore clast; d) tubular body of the output channel; e) pseudomorphosis by vestimentifera; f) scheme of a cross-section of the vestimentifer crown (1-tentacles, 2-coelomic channel of the crown, 3-cuticle, 4-tentacle nerve, 5-grooves between tentacles; 6-blood vessels; 7-pinula; 8-intertentacle space)

пісковиків в аншліфах у відбитому світлі визначено, що серед мінералів цементу помітно переважає гетит, який утворює плівкові й амебоподібні виділення. Іноді смужки гетиту чергуються зі смужками мінералів групи криптомелану, утворюючи кокардові наростання.

Особливості будови і складу конкреційних морфотипів. Для вивчення рудної речовини морфотипів виконане дослідження в аншліфах у відбитому світлі. Вивчення аншліфів конкреційних морфотипів, реалізоване В. Б. Степановим, показує, що розподіл головних залізо-манганових аг-

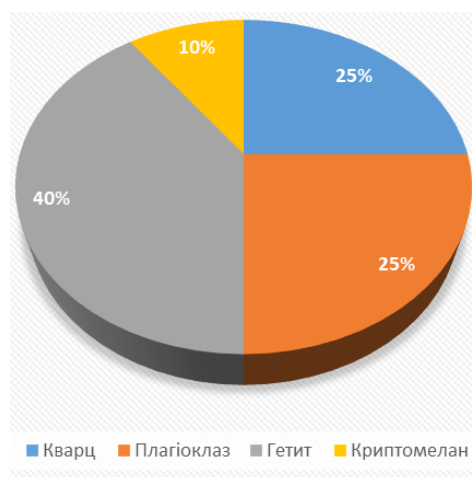
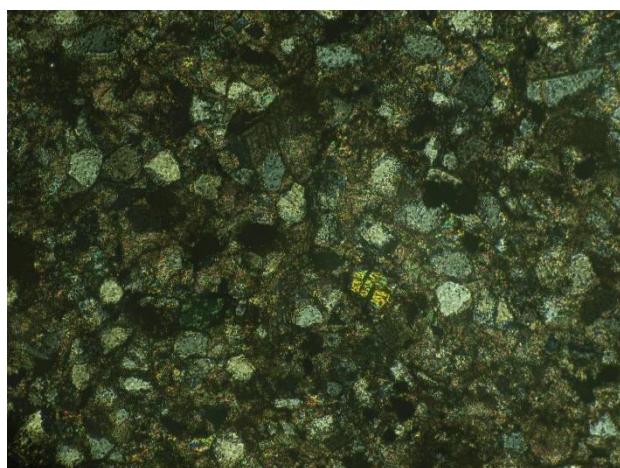


Рис. 4. Фотографія шліфа (П ніколі. 36.×24) алевропісковика із залізомангановою мінералізацією та кругова діаграма його мінерального складу.

Fig. 4. A photograph of a section (plane-polarized, dimension×24) of aleurosand rock with iron-manganese mineralization and a circular diagram of its mineral composition

регатів є доволі складним, при якому відмічаються переходи одних агрегатів в інші. Для основної маси приядерних облонок конкреційних морфотипів, представлених кристалічними фазами піролюзиту, характерні кокардова та коломорфна текстури. У агрегатах приядерних оболонок другого конкреційного морфотипу зустрічаються натичні форми представлені чергування прошарків мінералів. Ажурні прошарки починаються дендроподібними агрегатом з мінімальною відбивною здатністю (20%), і вони поступово змінюється крустифікаційним стовпчастим прошарком, який характеризується більш високою відбивною здатністю (25%). Далі спостерігається різка зміна агрегатів, і все повторюється знову. Однак потужність прошарків з кожним разом збільшується. Питома вага для більшості морфотипів залізоманганового горизонту більше 3,35 г/см³.

Дослідження у відбитому світлі та рентгенодифрактометричний аналізи виявили, що основу рудної речовини конкреційних морфотипів складають рентгеноаморфні сполуки гідрооксидів заліза та мангану. В зовнішніх оболонках домінують оксиди заліза. Найчастіше тут фіксується рентгеноаморфні гідратовані оксиди, серед яких відзначають гетит, гідрогетит, гематит, фероксигит, іноді лепідокрокит (?). У проміжних рудних оболонках сфероїдних морфотипів другого мінерального виду знаходяться гідрооксиди мангана, представлені вернадитом і бузеритом. В центральних приядерних зонах конкреційних морфотипів другого мінерального виду відмічено псиломелан, піролюзит, криптомелан та тодорокит або бернесіт (?).

Геохімічні особливості ЗММ та вмісних порід. Аргіліти та агрегати рудної мінералізації над'ямненського горизонту мають підвищенні

вмісти оксидів Fe та Mn. Для цих порід силікатним і спектральним аналізами визначено вмісти породоутворюючих (Fe та Mn та ін.) та рудних елементів (Co, Ni, Zn, Cu). Вміст мангану у зелених, червоних аргілітах та залізо-манганових утвореннях над'ямненського строкатоколірного горизонту змінюються в межах від 0,12 до 12%, заліза – від 1,4 до 11,5%. В досліджених штуфних пробах сума рудних елементів (Cu, Ni, Zn) варіює від 0,022 до 1,2%. Відношення Fe/Mn коливається від 0,2 до 40,0. Коефіцієнт Mn/Fe має дисперсію від 0,20 до 3,16.

Досліджені залізо-манганові утворення характеризуються контрастними проявами варіацій вмісту заліза та мангану, що може слугувати ознакою їх гідротермальності та просторовою приуроченістю до виходів глибоководних поліметалевих сульфідів на дно палеоакваторії. Високий вміст заліза вважається показником власне гідротермального процесу. З часом в локалізації речовини, вірогідно, прийняли участь гідрогенні чинники. Вивчені залізо-манганові агрегати нестабільні за хімічним і мінеральним складом і мають гідротермально-осадову природу за участі в різній мірі гідрогенного чинника.

Мінеральний склад глинистих порід. Мінеральний склад зеленкувато-сірих аргілітів, які перекривають рудний пласт, за рентгенодифрактометричними дослідженнями представлений хлоритом (25%), монтморилонітом (20%), кварцом (20%), іллітом (15%), плагіоклазом (10%), гетитом (5%) і кальцитом (5%) (рис. 5). Структура аргілітів пелітова, текстура невпорядкована до тонкошаруватої. Глинистій фракції зелених аргілітів притаманний значний вміст змішаношаруватих мінералів ілліт-монтморилонітового і хлорит-монтморилонітового складу. Вишнево-червоні аргі-

Хімічний склад (у ваг. %) вмісних порід та залістистих і манганових рудних утворень над'ямненського строкатоколірного горизонту

№ зразка	Мінеральний агрегат / вмісна порода	Fe	Mn	Mn/Fe	Ni	Co	Cu	(Ni+Co+ Cu) ×20
1	Сфероїдальний морфотип	6,000	2,000	0,333	0,080	0,060	0,750	17,800
2	Сфероїдальний морфотип	6,000	5,000	0,833	0,200	0,060	0,380	12,800
3	Озалізнений сфероїдальний морфотип	11,500	5,000	0,435	0,080	0,060	0,300	8.800
4	Центральна частина сфероїдального морфотипу	3,210	10,000	3,115	0,150	0,008	0,025	3,660
5	Приядерний прошарок сфероїдального морфотипу	5,000	10,000	2,000	0,600	0,000	0,600	24,000
6	Проміжний прошарок сфероїдального морфотипу	4,290	2,000	0,466	0,010	0,050	0,001	1,200
7	Проміжний прошарок сфероїдального морфотипу	3,000	3,000	1,000	0,500	0,001	0,600	22,000
8	Рудний (залізо-мангановий) пласт	3,206	3,200	0,998	0,300	0,120	0,080	10,000
9	Рудний (залізо-мангановий) пласт	5,270	2,000	0,380	0,300	0,110	0,090	10,000
10	Зелені аргіліти (манявська світа)	4,900	0,120	0,024	0,015	0,015	0,005	0,700
11	Зелені аргіліти (манявська світа)	3,000	0,150	0,050	0,003	0,017	0,003	0,460
12	Зелені аргіліти (манявська світа)	4,290	10,000	2,331	0,020	0,012	0,032	1,280
13	Червоні аргіліти (манявська світа)	3,500	0,300	0,086	0,013	0,007	0,002	0,440
14	Червоні аргіліти (манявська світа, над'ямненський горизонт, над рудним пластом)	9,000	12,000	1,333	0,020	0,05	0,015	1,700
15	Червоні аргіліти з залізо-мангановими кірками	3,200	8,000	2,500	0,020	0,07	0,025	2,300
16	Червоний аргіліт (манявська світа, над'ямненський горизонт)	4,920	1,000	0,203	0,010	0,070	0,012	1,840
17	Вишнево-червоний аргіліт (манявська світа, над'ямненський горизонт)	4,370	5,000	1,144	0,010	0,050	0,100	3,200
18	Червоні аргіліти (манявська світа)	1,400	1,000	0,714	0,003	0,005	0,040	0,960

літи утворені асоціацією мінералів у складі кварцу, альбіту, хлориту та гідролюд. Мінералами-індикаторами забарвлення для сіро-зелених аргілітів є хлорит, для вишнево-червоних аргілітів – гетит [12].

Обговорення результатів. Наведені вище особливості морфології мінеральних агрегатів залізо-манганової мінералізації, їхнього мінерального і хімічного складу дають підстави стверджувати про її гідротермальне та гідротермально-

гідрогенне походження. Саме ж зруденіння варто розглядати як геологічний об'єкт непересічної цінності в геологічній історії регіону, який доповнює загальну картину тектонічних, вулканічних, седиментаційних процесів та супутнього їм мінералоутворення.

Ціла низка морфотипів залізо-манганової мінералізації, виявлених у відслоненні, постає, з одного боку, достатньо однозначним свідченням процесу їхнього формування, а з іншого – ілюст-

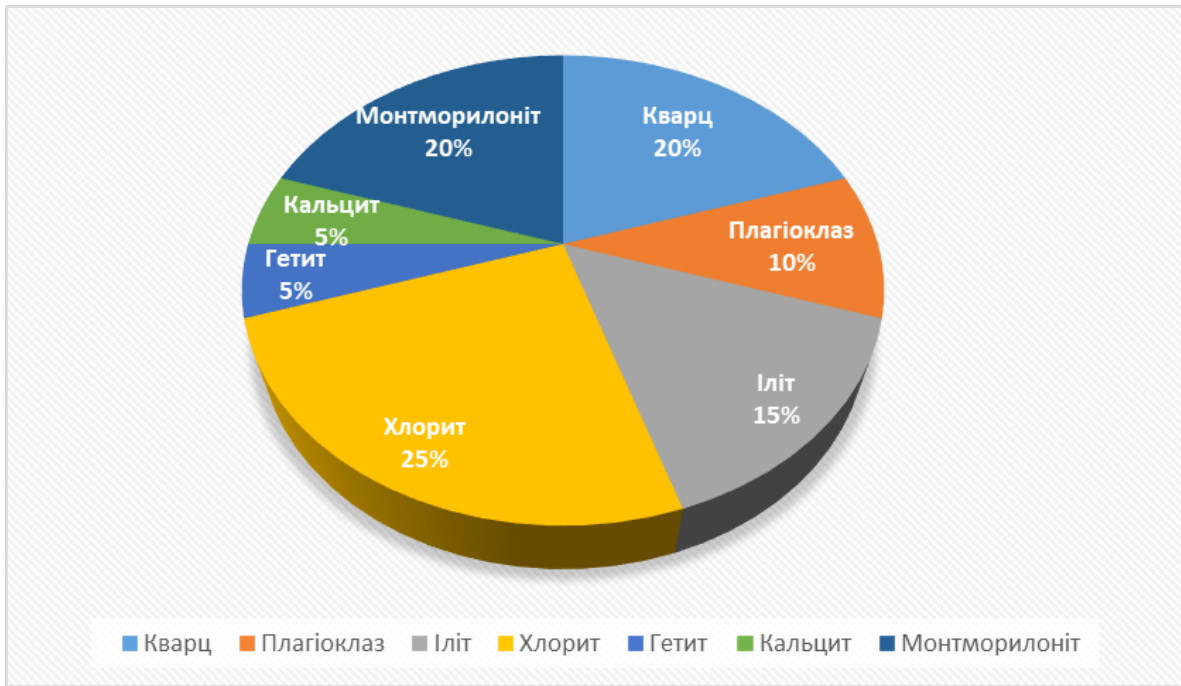


Рис. 5. Діаграма мінерального складу зеленкувато-сірих алевроаргілітів
 Fig. 5. Diagram of mineral composition of greenish-gray aleuroargillite

рує роль літологічного чинника у ньому. Як зазначалося вище, рудна мінералізація приурочена як до покрівлі шарів пісковиків, так і поширена в самих пісковиках. Піщані осади мали добру проникність для розчинів і на час утворення залізо-манганової мінералізації були ще слабкої літифікації, зокрема із незавершеними процесами ущільнення та цементації осаду. Трубочасті, брекчієподібні морфотипи з псамітовою структурою та цементований гідроксидами заліза і мангану пісковик розглядаємо як латеральний інфільтраційний ряд гідротермальної системи. Гідротерми, пробиваючись через чергову порцію піщаних осадів лавинного типу седиментації, зумовлювали дезінтеграцію слаболітифікованого піщаного осаду біля підвідного каналу, просочувалися по піщаному шару та витікали на морське дно. В такий спосіб, ймовірно, утворилися брекчієподібні агрегати біля каналу, які латерально змінюються пісковиками із залізо-мангановим цементом. Трубочасті рудні тіла, швидше всього, є дрібними каналами інфільтрації розчинів.

Під час виливання гідротерм на морське дно відбувалося відкладення рудної речовини на поверхні пісковиків з утворенням рудного пласта (завтовшки до 0,25 м) або залізо-манганових кірок (0,03–0,07 м). Осадження рудної речовини супроводжувалося відкладенням глинистих частинок з турбідитного потоку, які перекривали рудні тіла. Разом із тим, винесені гідротермами металеві сполуки домішувалися і розпорошувалися серед глинистих порід, збагачуючи їх металами. В роботі такої системи можна простежити непе-

рервно-ритмічний режим діяльності. Після формування і підняття з надр до морського дна, гідротермальна система періодично зазнавала закупорювання черговим турбідитним потоком через швидке відкладення піщаного осаду. Після прориву гідротермою цього осаду, розчини бурхливо виринали на дно та відбувалося інтенсивне відкладення з них залізо-манганової мінералізації. Після цього гідротерми витікали в спокійнішому режимі, збагачуючи донні осади сполуками металів, які могли розноситися на значні віддалі. Ритмічний режим роботи гідротерм міг бути обумовлений також поновленням активності розломів, збільшенням проникності зон розривних порушень й відповідно посиленням гідротермальної діяльності. В той же час, підземні поштовхи спричиняли лавинну седиментацію на дні басейну. На загал, накладення седиментаційного і гідротермального процесу призвело до утворення багатоярусної колони гідротермальної та гідротермально-гідрогенної мінералізації (рис. 6).

В місцях витіку на дно гарячих джерел формувалися агрегати оолітового типу, в яких на піщинках або газових пухирцях осідали з розчину сполуки заліза і мангану. Припускаємо, що зародження таких агрегатів відбулося шляхом випадання речовини з гідротермальних розчинів з утворенням власне оолітів, які пізніше гідрогенно нарощувалися металевими сполуками, перероджуючись в конкреції. Таке судження впливає із описаних вище особливостей будови сферіодних (конкреційних) агрегатів, їхнього мінерального складу, в якому є як мінерали гідрогенного поход-

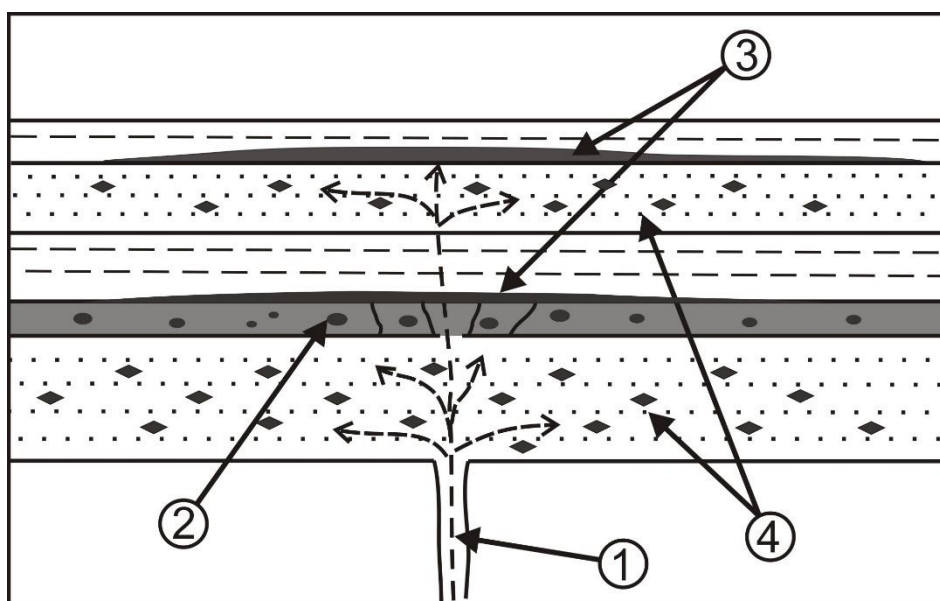


Рис 6. Схема будови гідротермальної колони: 1 – потік флюїдів по розлому; 2 – рудний пласт; 3 – рудні кірки; 4 – пісковики із залізо-мангановим цементом.

Fig. 6. Scheme of the structure of the hydrothermal column: 1 – fluid flow along the fault; 2 – ore layer; 3 – ore crusts; 4 – sandstones with iron-manganese cement

ження (вернардит, бузерит), так і гідротермального (тодорокіт, псиломелан).

Приналежність рудної мінералізації до продуктів гідротермальної системи підтверджує й аналіз її хімічного складу. Винесені на діаграму Бонаті точки хімічного складу залізо-манганової мінералізації узгоджуються із висловленими вище судженнями та дають змогу уточнити генезис і палеогеодинамічну ситуацію в регіоні на засадах актуалістичного підходу (рис. 7). Серед досліджених зразків рудної мінералізації один рій фігуративних точок просторово тяжіє до полів III (гідротермальні Fe-Mn утворення Західно-Тихоокеанської перехідної зони) та IV (гідротермальні кірки Серединно-Атлантичного хребта). Тут локалізуються утворення ЗММ, у яких відмічається збагачення манганом ($Mn/Fe=2,3-3,1$) або близький вміст заліза і мангану ($Mn/Fe\sim 1,0$), при сумі кольорових металів 0,115–1,2 %.

Другий рій точок УЗММ, розташований біля поля V (осади Червоного моря) у полі II (гідротермально-гідрогенних Fe-Mn утворень), відповідає залізистим утворенням ($Mn/Fe=0,380-0,466$), при сумі металів ($Cu+Ni+Co=0,44-0,89$ %). Одна фігуративна точка з даними ЗММ потрапляє у поле I (гідрогенних Fe-Mn утворень Тихого океану), інша точка – розташовується поблизу.

Як бачимо з діаграми, залізо-манганова мінералізація тяжіє до полів гідротермальних і гідротермально-гідрогенних відкладень, хоча й має суттєві коливання вмісту головних рудних компонентів. Останнє, очевидно, пов'язано із особливостями процесу мінералоутворення – інфільтраційно-хімічне в піщаних осадах та гідротермальне в

поєднанні з гідрогенним осадженням металевих сполук внаслідок змішування рудоносних розчинів із холодними придонними водами.

Трикутна діаграма Fe-Mn-20×(Ni+Co+Cu) дає змогу проаналізувати головні рудні елементи червоних та зелених аргілітів і залізовмісних утворень. Червоні аргіліти, які характеризуються помірним вмістом суми кольорових металів ($Cu+Co+Ni=0,048-0,16$ та відношення $Mn/Fe=0,714-1,4$, потрапляють в поле (IV) гідрогенних утворень Серединно-Атлантичного хребта та у поле (II) гідротермально-гідрогенних Fe-Mn утворень, зокрема кірок (за [3]). Поле II включає фігуративні точки неоднорідних за складом Fe-Mn утворень Серединно-Атлантичного хребта. Частина з них близька до гідрогенних утворень, характеризується варіаціями вмісту Fe та Mn, іноді при перевазі Fe, та низьких значеннях концентрацій Ni та Co. Ці утворення, вірогідно, полігенні і належать до гідротермально-гідрогенного типу з різним вмістом ендегенного матеріалу. Зелені аргіліти локалізуються у полі (I) гідрогенних Fe-Mn утворень Тихого океану та поблизу полів II і IV.

Серед рудної мінералізації не виявлено сульфідних фаз, хоча в хімічному складі рудних тіл та вмісних порід є помітні вмісти як заліза і мангану, так і Cu, Co і Ni. З цього випливає, що температура й хімічні особливості гідротерм не були сприятливими для формування сульфідів, а згадані метали лише домішувалися до залізо-манганової мінералізації та розпорозувалися серед вмісних порід. Специфіка хімічного й мінерального складу рудної мінералізації, очевидно, пов'язана з умовами зародження і функціонуван-

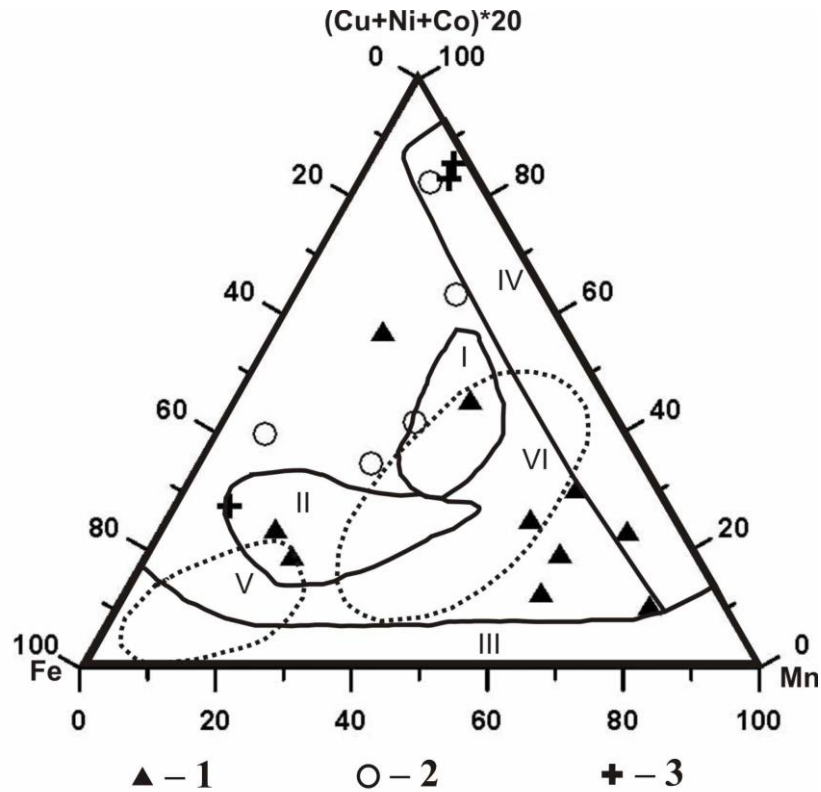


Рис. 7. Положення фігуративних точок хімічного складу залізоманганових утворень та аргілітів над'ямненського горизонту на діаграмі Fe–Mn–(Cu+Ni+Co)×20 [25, 26]: 1 – залізо-манганової мінералізації; 2 – червоних аргілітів; 3 – зелених аргілітів. Походження оксидних утворень (кірок) океанів: поля за Л. Анікеєвою [3]: I – гідрогенні Fe-Mn утворення Тихого океану, II – гідротермально-гідрогенні Fe-Mn утворення, III – гідротермальні Fe-Mn утворення Західно-Тихоокеанської перехідної зони, IV – гідротермальні утворення Серединно-Атлантичного хребта (Анікеєва); поля за А. Масловим [18]: V – осади Червоного моря, VI – поле гідрогенних осадків.

Fig. 7. The position of figurative points of the chemical composition of iron-manganese formations and argillites of the Nadyamna horizon on the diagram Fe–Mn–(Cu+Ni+Co)×20 [25, 26]: 1 – iron-manganese mineralization; 2 – red argillites; 3 – green argillites. The origin of oxide formations (crusts) of the oceans: fields according to L. Anykееva [3]: I – hydrogenous Fe-Mn formations of the Pacific Ocean, II – hydrothermal-hydrogen Fe-Mn formations, III – hydrothermal Fe-Mn formations of the Western Pacific Transition Zone, IV – hydrothermal formations of the Mid-Atlantic Ridge (Anykееva); fields according to A. Maslov [18]: V – sediments of the Red Sea, VI – field of hydrogen deposits

ня гідротермальної системи, зокрема і в контексті геодинамічної еволюції регіону на межі раннього і середнього палеогену. Вище описано приуроченість гідротермальної колони до перехідної пачки між відкладами ямненської і манявської світ, яка відображає зміну фацій глибоководних відкладів у стратиграфічній послідовності нашарувань палеогену. Перехід у розрізі від грубозернистих турбідитів ямненської світи до дрібно- та середньозернистих турбідитів з геміпелагітами над'ямненського строкатоколірного горизонту зумовлений активізацією тектонічних процесів, внаслідок яких відбулася перебудова флішового басейну та його поглиблення. Збільшення глибини відобразилося у формуванні строкатоколірних глинистих порід, серед яких червонобарвні мають ознаки геміпелагічних осадків. Вивчення мікрофауни форамініфер із строкатоколірних пачок нижнього ео-

цену підтверджує глибоководні умови осадження глинистих порід у віддаленій зоні батіалі нижче КГК [2,13].

Поглиблення карпатського палеобасейну відбулося внаслідок розвитку конвергентних взаємодій між структурними елементами земної кори регіону в ларамійську фазу. Для зовнішньої частини флішового басейну, який прилягав до пасивної окраїни Східноєвропейської платформи та розташовувався на корі субконтинентального типу, поглиблення басейну було похідним, зокрема, від активізації розломів фундаменту. Серед них особливу роль, очевидно, відіграли дві системи розломів північного і північно-східного простягання: Стрийсько-Латорицька в західній частині Українських Карпат і Городенківсько-Рахівська в східній, по яких група дослідників Карпат (В. Глушко, В. Кузовенко, В. Шлапінський) запропонувала

поділ підфлішового фундаменту на Лемківський, Бойківський та Гуцульський блоки [9]. За кінематичними ознаками згадані системи поперечних розломів в піднасувному комплексі порід фундаменту, вірогідно, проявляли себе як регіональні скиди шарнірного типу, мали велику проникність та тривалий часовий діапазон активності. Припускаємо, що передусім ці розривні системи, подекуди, напевно, в комбінації із поздовжніми щодо простягання палеобасейну, стали зонами підняття магматичних розплавів із верхньої мантії (астеносфери), збуреної спершу деструктивними, а пізніше субдукційно-колізійними процесами. Однак розплати не досягли поверхні (дна басейну) з низки причин (потужність літосфери, величина теплового потоку і т.д.), як це трапилося у рифтогенній структурі, з якою пов'язують ранньокрейдовий (чи пізньоюрський) підводний вулканізм сублужного базальтового складу, представлений тростянецьким та петроським комплексами порід підводних вивержень. Швидше всього, магматичні розплати сформували тіла дайкового типу в гіпабісальних умовах, запусивши діяльність гідротермальної системи. Зважаючи на мідну мінералізацію в строкатоколірних горизонтах еоцену, підвищені вмісти заліза і мангану в пелітоморфних глинистих і подекуди карбонатних породах еоцену, прояви низькотемпературної миш'якової мінералізації, можна стверджувати про функціонування цілої низки подібних гідротермальних систем, приурочених до розломів.

Наукова новизна. Вперше схарактеризовано залізо-манганове зруденіння в породах еоценового над'ямненського строкатоколірного горизонту. Описані морфотипи ЗММ, структурно-текстурні, мінералогічні й геохімічні риси рудних утворень та седиментаційні і петрографічні особливості вмісних порід. Структурно-текстурні і фауністичні дані свідчать про те, що строкатоколірні відклади над'ямненського горизонту Скибового покриву, як, очевидно, й інші аналогічні породні асоціації, сформовані процесами геміпелігчної і дистально-турбідитної седиментації на глибинах, які відповідають нижній батіалі-абісали нижче або близько до рівня карбонатної компенсації. Породні парагенезиси строкатоколірних горизонтів є продуктами глибокого підводного звітрювання осадових (із закамуфльованим вулканогенним матеріалом) утворень. ЗММ має змішаний генезис. Джерелами рудної речовини слугував гідротермальний процес, на продукти якого були накладені гідрогенні явища.

Практична значимість. Вивчені особливості ЗММ дають змогу порівнювати її з сучасними та новітніми металоносними утвореннями пелігчної седиментації. Наявність залізо-манганової мінералізації еоценового над'ямненського стро-

катоколірного горизонту розширює пізнавальні аспекти щодо вивчення Зовнішньокарпатського басейну океану Тетіс та сприятиме вивченню інших горизонтів і їхньої геохімічної спеціалізації.

Висновки. Досліджено морфотипи, хімічний і мінеральний склад та умови формування залізо-манганової мінералізації, виявленої серед відкладів скиби Парашки в середній течії р. Опір. Рудна мінералізація приурочена до перехідної пачки розрізу на межі палеоцену й еоцену, яка утворена перешаруванням грубозернистих турбідитів і греїнітів ямненської світи та строкатоколірних дрібно-середньозернистих турбідитів і геміпелігтів манявської світи.

Синхронна осадженню глибоководних відкладів нижньої батіалі залізо-манганова мінералізація локалізована в рудному пласті і рудних кірках, а також розсіяна серед вмісних порід. Рудний пласт утворений поєднанням конкреційних, нагічних, брекчієподібних, землистих і сажистих агрегатів. Для конкреційних морфотипів властива концентрично-зональна будова, складена відмінними за мінеральним складом і структурними рисами оболонками з кристалічними виділеннями в ядрі. Рудна речовина представлена рентгеноаморфними сполуками гідрооксидів заліза та мангану, серед яких є мінерали гідротермального (піролюзит, псиломелан, тодорокіт і берсеніт) та гідрогенного (вернадит, бузерит) походження. Оболонки часто мають стовпчасті, дендроподібні та колорморфні структури, типові для утворень гідротермального походження. Диференціація зруденіння за мінеральним складом обумовлює суттєві коливання вмістів металів як в рудних агрегатах (від 3 до 11,5 % оксидів Fe та від 2 до 10 % Mn), так і у вмісних породах (від 1,4 до 11,5 % оксидів Fe та від 0,12 до 12 % Mn), що підтверджує ендегенне походження рудоносних флюїдів.

На діаграмі співвідношень головних компонентів залізо-манганових утворень різних зон сучасних океанів Е. Бонатті точки хімічного складу рудної мінералізації над'ямненського горизонту потрапляють в поля як гідротермального, так і гідротермально-гідрогенного походження. Зважаючи також на мінералого-хімічні риси рудної мінералізації, можна стверджувати, що головним постачальником металів на морське дно були гідротерми, при змішуванні яких із морською водою відбувалося як безпосереднє випадання рудних мінеральних фаз, так і осадження окисних та гідроокисних сполук із збагачених металами придонних вод.

Зародження та функціонування гідротермальної системи стало можливим внаслідок активізації тектонічних рухів ларамійської фази, які на межі палеоцен-еоцену призвели також до перебування і поглиблення карпатського палеобасейну.

Важливу роль в цих процесах зіграли розломи в підфлішовому фундаменті, які слугували шляхами висхідної циркуляції гарячих розчинів, а джерелом тепла і металів, припускаємо, могли бути магматичні розплави. Розплави інтродували по розломах, не досягаючи поверхні, і запустили циркуляцію гідротермальної колони, яка розвантажувалася на дно палеобасейну одночасно із осадженням відкладів фонового та турбідитного типу. З частково охолодженого і хімічно зміненого флюїду вивідної частини цієї колони сульфідні фази формуватися не могли, а випадали оксидні сполуки феруму і мангану, значна ж кількість

металів (як Fe і Mn, так і Cu Ni Co) розпорошилася серед вмісних осадів.

Подяки: Автори висловлюють щирі подяки за сприяння виконанню цього дослідження начальнику Геологозйомочної партії Львівської геологорозвідувальної експедиції ДП "Західукргеологія" В. О. Ващенко, завідувачу кафедри петрографії (2012–2019 рр.) Львівського національного університету імені Івана Франка, доктору геолого-мінералогічних наук, професору В. М. Гулію, старшому викладачеві Державного університету геології, гірничої справи та освоєння природних ресурсів імені академіка Усенгаз Асаналієва Л. В. Кметь (м. Бішкек).

Список використаної літератури

1. Авдонин В. В. Бактериальная природа оксидных железомарганцевых руд Мирового океана [Текст] / В. В. Авдонин, Е. А. Жегалло, Н. Е. Сергеева // – М.: ГЕОС, 2019. – 280 с.
2. Андреева-Григоревич А. Про вік і умови седиментації горизонтів строкатих аргілітів у палеоцен-еоценових відкладах Українських Карпат / А. Андреева-Григоревич, Н. Маслун, С. Гнилко, О. Гнилко // Проблеми геології фанерозою України: матеріали V Всеукр. Наук. конфер. (8-14 жовтня 2014 р.). – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2014. – С. 3–6.
3. Анিকেєва Л. И. Железомарганцевые корковые образования Западно-Тихоокеанской переходной зоны / Л. И. Анিকেєва, В. Е. Казакова, Г. М. Гавриленко, В. А. Рашидов // Вестник Краунц. Науки о Земле. – 2008. – № 1, вып. 11. – С. 10–31.
4. Астахова Н. В. Аутогенные образования в позднекайнозойских отложениях окраинных морей Востока Азии [Текст] / Н. В. Астахова. – Владивосток: Дальнаука, 2007. – 244 с.
5. Афанасьєва И. М. Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат [Текст] / И. М. Афанасьєва. – К.: Наук. думка, 1983. – 183 с.
6. Базилевская Е. С. Исследование железо-марганцевых руд океана [Текст] / Е. С. Базилевская. – М.: Наука, – 2007. – 189 с.
7. Білоніжска П. Сметити в геологічних утвореннях Українських Карпат [Текст] / П. Білоніжска, О. Матковський // Мінерал. зб. – 2010. – Вип. 2. – С. 3–14.
8. Бобровник Д. П. О рудопроявлениях марганца в верхнеэоценовых отложениях Покутских Карпат [Текст] // Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд / Д. П. Бобровник, М. Д. Петруняк, В. А. Хмелевский. – К.: Наук. думка, 1971. – Вып. 1. – С. 56–67.
9. Вивчення геологічної будови та перспектив нафтогазоносності зони зчленування Дуклянського, Чорногорського і Кросненського покривів Українських Карпат: звіт по темі / [В. В. Глушко, В. Є. Шлапінський, Я. О. Кульчицький та ін.]. – Львів : Тематична партія, 1994. – 136 с. – (фонди ДП "Західукргеологія").
10. Гаєвська Ю. Про мінералогію глинистої фракції теригенних порід еоцену Скибової зони Українських Карпат [Текст] / Ю. Гаєвська // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 4. – С. 105–115.
11. Генералова Л. М. Мінералого-петрохімічні особливості порід еоценових строкатоколірних горизонтів Українських Карпат (на прикладі сушманецької та маявської світ) [Текст] / Л. Генералова, В. Степанов // Вісник Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2015. – Вип. 29. – С. 107–116.
12. Генералова Л. В. Залізоманганова мінералізація над 'ямненського строкатоколірного горизонту (Скибовий покрив, Українські Карпати) [Текст] / Л. В. Генералова, В. Б. Степанов // V Міжнародний геологічний форум "Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво" : матеріали форуму, 18–23 червня 2018, м. Одеса. – К.: УкрДГРІ, 2018. – С. 35–38.
13. Гнилко С. Ранньоеоценові аглютиновані форамініфери і седиментологічні особливості формування флішу Монастирецького та Скибового покривів Українських Карпат [Текст] / С. Гнилко, О. Гнилко // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 1(150). – С. 43–59.
14. Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии [Текст] / науч. ред. Г. Н. Батурич. – М.: Эслан, 2012. – 472 с.
15. Куліш Л. І. Марганець в осадочних та вулканогенно-осадочних комплексах Українських Карпат [Текст] / Л. І. Куліш, М. С. Ковальчук, І. М. Афанасьєва // Літологія та корисні копалини : зб. наук. праць ІГН НАН України та ІГНС НАН та МНС України, присвяч. пам'яті Л. І. Куліша / Нац. акад. наук України, Ін-т геологічних наук. – К.: ЛОГОС, 2006. – С. 37–46.
16. Літогенез осадочних комплексів океану ТЕТІС : Карпато-Чорноморський сегмент [Текст] / Ю. М. Сеньковський, К. Г. Григорчук, Ю. В. Колтун, В. П. Гнідець / НАН України, Ін-т геології і геохімії горючих копалин. – Київ : Наукова думка, 2018. – 158 с.

17. Лисицын А. П. Процессы терригенной седиментации в морях и океанах [Текст] / А. П. Лисицын. – М. : Наука, 1991. – 271 с.
18. Маслов А. В. Некоторые геохимические особенности и условия образования тонкозернистых терригенных пород серебрянской и сыльицкой серий Среднего Урала [Текст] / А. В. Маслов, М. Т. Крупенин, Г. А. Петров и др. // Литосфера. – 2007. – № 2. – С. 3–28.
19. Мурдмаа И. О. Фации океанов [Текст] / И. О. Мурдмаа. – М. : Наука, 1987. – 303 с.
20. Пилипчук А. С. Литологические особенности и условия образования пестроцветных отложений палеогена Скибовой зоны Карпат [Текст] / А. С. Пилипчук // Новые данные по геологии и нефтегазоносности УССР. Львов : Изд-во Львов. ун-та. – 1972. – Вып. 6. – С. 101–110.
21. Пилипчук А. С. Палеоцен-еоценовый флиш северного склона Украинских Карпат – отложения древних морских глубоководных конусов выноса [Текст] // Геология нефтегазоносных пластовых резервуаров. / А. С. Пилипчук, М. А. Вуль. – М. : Наука, 1981. – С. 33–42.
22. Смірнов Б. Геохімія мікроелементів у породах Українських Карпат // Карпатська нафтогазоносна провінція [Текст] / Б. Смірнов / НАН України, Ін-т геології і геохімії горючих копалин, Національна акціонерна компанія «Нафтогаз України». – Львів–Київ : ТОВ "Український Видавничий центр", 2004. – Розд. 9. – С. 284–306.
23. Юдович Я. Э. Основы литохимии [Текст] / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – СПб. : Наука, 2000. – 479 с.
24. Bąk K. Organic-rich and manganese sedimentation during the Cenomanian–Turonian boundary event in the Outer Carpathian Basin; a new record from the Skole Nappe, Poland, and a review from other tectonic units [Текст] / K. Bąk // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. – 2007. – Vol 256, Issues 1-2. – P. 21–46. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.09.001>
25. Bonatti E. Metal deposits in the oceanic lithosphere [Текст] / E. Bonatti // The Sea. – 1981. – Vol. 7. – P. 639–686.
26. Bonatti E. Classification and genesis of submarine iron manganese deposits [Текст] / E. Bonatti, T. Kraemer, H. Rydell // Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor. – Washington : National Science Foundation, 1972. – P. 149–166.
27. Composition and origin of ferromanganese crusts from equatorial western Pacific seamounts. China [Текст] / G. Wang, L. Jansa, F. Chu, C. Zou, G. Sun // J. Ocean Univ. China – 2015. – Vol. 14 (2). – P. 217–227. <https://doi.org/10.1007/s11802-015-2391-9>
28. Composition and characteristics of the ferromanganese crusts from the western Arctic Ocean [Текст] / N. Konstantinova, G. Cherkashov, J. R. Hein, J. Mirão, L. Dias, P. Madureira, V. Kuznetsov, F. Maksimov // Ore Geology Reviews. – 2017. – Vol. 87. – P. 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.011>
29. High-Resolution Analysis of Critical Minerals and Elements in Fe–Mn Crusts from the Canary Island Seamount Province (Atlantic Ocean) [Текст] / E. Marino, F.J. González, R. Lunar, J. Reyes, T. Medialdea, M. Castillo-Carrión, E. Bellido, L. Somoza. – Minerals. – 2018. Vol. 8, 285. <https://doi.org/10.3390/min8070285>
30. Liu K. Geochemistry of rare earth elements and yttrium in ferromanganese crusts from Kocubu Guyot in the Western Pacific [Текст] / K. Liu, Z. Wang // [J]. Marine Geology & Quaternary Geology. – 2021. – Vol 41(1). – P. 210–222. <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2020092101>
31. Mineralogical characterization of individual growth structures of Mn-nodules with different Ni+Cu content from the central Pacific Ocean [Текст] / A. V. Wegorzewski, T. Kuhn, R. Dohrmann, R. Wirth, S. Grangeon // American Mineralogist – 2015. – Volume 100, Issue 11–12. – P. 2497–2508. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5122>
32. Scopelliti G. Petrographic and geochemical characterization of the Middle–Upper Jurassic Fe–Mn crusts and mineralizations from Monte Inici (north-western Sicily): genetic implications [Текст] / G. Scopelliti, V. Russo // International Journal of Earth Sciences. – 2021. – Vol. 110. – P. 559–582. <https://doi.org/10.1007/s00531-020-01971-0>
33. Strategic and rare elements in Cretaceous–Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic) [Текст] / E. Marino, F.J. González, L. Somoza, R. Lunar, L. Ortega, J. T. Vázquez, J. Reyes, E. Bellido // Ore Geol. Rev. – 2017. – Vol. 87. – P. 41–61. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev-2016.10.005>
34. The geochemistry and formation of ferromanganese oxides on the eastern flank of the Gagua Ridge [Текст] / S. Chen, X.B. Yin, X.Y. Wang, X. Huang, Y. Ma, K. Guo, Z.G. Zeng // Ore Geol. Rev. – 2018. – Vol. 95. – P. 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.026>
35. Tectonic and paleoceanographic conditions during the formation of ferromanganese nodules from the northern South China Sea based on the high-resolution geochemistry, mineralogy and isotopes [Текст] / Y. Zhong, Q. Liu, Z. Chen, F. J. González, J. R. Hein, J. Zhang, L. Zhong // Mar. Geol. – 2019. – 410, P. 146–163. <https://doi.org/10.1016/j.mar-geo.2018.12.006>

Внесок авторів: всі автори зробили рівний внесок у цю роботу

Iron-manganese mineralization in Eocene deposits of Parashka skyba (Skybov nappe, Ukrainian Carpathians)

*Larysa Heneralova*¹,

PhD (Geology), Associate Professor, Department of General and Historical Geology and Paleontology,

¹Ivan Franko National University of Lviv, 4, Hrushevskij St., 79005, Lviv, Ukraine;

*Vladimir Stepanov*¹,

PhD (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry;

*Leonid Khomyak*¹,

PhD (Geology), Associate Professor, Department of General and Historical Geology and Paleontology;

*Oleksandr Koctyuk*¹,

PhD (Geology), Associate Professor, Department of Mineralogy, Petrography and Geochemistry,

*Anton Heneralov*¹,

Student, Department of General and Historical Geology and Paleontology

ABSTRACT

Formulation of the problem. Modern advances in oceanographic studies of sedimentogenesis and orogenesis open up opportunities for in-depth study of rocks by fold-nappe systems, including the Carpathian region.

Review of previous research. On the territory of the Carpathians in flysch complexes researchers have mainly noted the findings of carbonates of manganese and iron nodules.

At the same time, flysch complexes contain iron-manganese oxide mineralization.

The purpose of the work was to study the mineral and chemical composition, morphological types of aggregates and the origin of iron-manganese mineralization (IMM) among the Eocene deposits of the Parashka skyba of Skybov nappe in the middle course of the river Opir.

Methods used: Sedimentological, mineralogical, petrogeochemical and X-ray diffractometric analyzes of wall rocks and ore minerals.

Results: The ore mineralization is associated with the Paleocene to Eocene transition strata, which is represented by coarse-grained turbidites and grainites of the Yamna suite and variegated fine- and medium-grained turbidites and hemipelagites of the Manyava suite. IMM are deposited in a main ore bed, ore crusts and scattered in the wall rocks. It is synchronously sedimented with deep-water deposits of the lower bathyal. The ore bed is composed of concretionary, sinter, brecciated, earthy and sooty aggregates. Concretionary morphotypes have concentric-zonal structure, which is formed by shells with different mineral composition and structural features. Crystalline secretions are observed in the nucleus. The ore substance is represented by X-ray amorphous compounds of iron and manganese hydroxides, among which are minerals of hydrothermal (pyrolusite, psilomelan, todoroquite and bersenite) and hydrogenic (vernadite, bu-serite) origin. Shells often have columnar, dendritic and colomorphic structures typical of hydrothermal formations. Differentiation of mineralization by mineral composition causes significant fluctuations in metal contents in ore aggregates (from 3 to 11.5% of Fe oxides and from 2 to 10% of Mn) and host rocks (from 1.4 to 11.5% of Fe oxides and from 0.12 to 12% Mn). This confirms the endogenous origin of ore-bearing fluids. On the diagram of the ratios of the main components of iron-manganese formations of different zones of modern oceans by E. Bonatti, the geochemical composition of the ore mineralization of the Nad'yamne variegated horizon falls into the fields of both hydrothermal and hydrothermal-hydrogen origin. Mineralogical and geochemical features of ore mineralization indicate that the main source of metals on the seabed were hydrothermal vents. Direct deposition of ore mineral phases and deposition of oxide and hydroxide compounds from metal-enriched bottom waters occurred as a result of reaction of hydrothermal fluids with seawater. The formation and functioning of the hydrothermal system was likely caused by the intensification of tectonic movements of the Laramian phase on Paleocene-Eocene boundary, which also led to restructuring and deepening of the Carpathian paleobasin. An important role in these processes was played by faults in the flysch foundation, which served as channels for circulation of hot fluids. The source of heat and metals could be deep magma, according to authors.

Scientific novelty. Iron-manganese mineralization in the Eocene rocks of the Nad'yamne variegated horizon was characterized for the first time, IMM morphotypes, structural-textural, mineralogical and geochemical features of ore formations and sedimentation and petrographic features of the content rocks were described. The studied features make it possible to propose a hydrothermal model of mineral formation.

Practical significance. The studied features of IMM correlate well with modern and recent formations of pelagic sedimentation. The presence of iron-manganese mineralization in the Eocene Nad'yamne variegated horizon expands the cognitive aspects of the study of the Outer Carpathian basin of the Tethys Ocean and will contribute to the study of other variegated horizons and their geochemical specialization.

Keywords: *morphotype, ore layer, variegated horizon, iron manganese mineralization, Skybov nappe, Ukrainian Carpathians.*

References

1. Avdonin V.V., Zhegallo E. A., Sergeeva N. E. (2019). *Bacterial nature of oxide iron-manganese ores of the World Ocean. Moscow, GEOS, 280. [in Russian]*

2. Andrieieva-Hryhorovych A. Maslun N., Hnylko S., Hnylko O. (2014). On the age and conditions of sedimentation of horizons of variegated argillites in the Paleocene-Eocene sediments of the Ukrainian Carpathians. In: *Problems of geology of the Phanerozoic of Ukraine: materials V Scientific conference (October 8–14, 2014)*. Lviv, Ivan Franko Lviv National University, 3–6. [in Ukrainian]
3. Anykeeva L. Y., Kazakova V. E., Gavrilenko G. M., Rashydov V. A. (2008). Iron-manganese cortical formations of the Western Pacific transition zone. *Vestnyk Kraunts. Earth Sciences*, 1(11), 10–31. [in Russian]
4. Astakhova N. V. (2007). Autogenic formations in the Late Cenozoic sediments of the peripheral seas of East Asia. *Vladivostok, Dalnauka*, 244. [in Russian]
5. Afanasyeva Y. M. (1983). Lithogenesis and geochemistry of the flysch formation of the northern slope of the Soviet Carpathians. *Kiyv, Nauk. dumka*, 183. [in Russian]
6. Bazylevskaya E. S. (2007). Research of iron-manganese ores of the ocean. *Moscow, Nauka*, 189. [in Russian]
7. Bilonizhka P. Matkovskiy O. (2010). Smectites in the geological formations of the Ukrainian Carpathians. *Mineral. coll.*, 2, 3–14. [in Ukrainian]
8. Bobrovnyk D. P., Petrunyak M. D., Khmelevskiy V. A. (1971). On manganese ore occurrences in the Upper Eocene sediments of the Pokut Carpathians. In: *Materials on mineralogy, petrography and geochemistry of sedimentary rocks and ores*. Kiyv, Nauk. dumka, 1, 56–67. [in Russian]
9. Hlushko V. V., Shlapynskiy V. Ye., Kulchytskyi Ya. O., etc. (1994). Study of the geological structure and prospects of oil and gas bearing capacity of the joint zone of Duklyansky, Chornohorsky and Krosnensky cover of the Ukrainian Carpathians: report on the topic. Lviv, Thematic Party, 136. (funds of SE “Zakhidukrheolohiia”). [in Ukrainian]
10. Haievska Yu. (2009). On the mineralogy of the clay fraction of terrigenous rocks of the Eocene Skibova zone of the Ukrainian Carpathians. *Mineral. coll.*, 59, 4, 105–115. [in Ukrainian]
11. Heneralova L., Stepanov V. (2015). Mineralogical and petrochemical features of rocks of Eocene variegated horizons of the Ukrainian Carpathians (on the example of Sushmanets and Manyava suites). *Visnyk Lviv. un-tu. Ser. geol.*, 29, 107–116. [in Ukrainian]
12. Heneralova L. V., Stepanov V. B. (2018). Iron-manganese mineralization of the Nad'yamne variegated horizon (Skybov nappe, Ukrainian Carpathians). *V International Geological Forum “Current issues and prospects for development of Geology: Science and Production”*: materials of the forum, June 18–23, 2018, Odessa. Kiyv : UkrDHRI, 35–38. [in Ukrainian]
13. Hnylko S., Hnylko O. (2010). Early Eocene agglutinated foraminifera and sedimentological features of flysch formation of Monastyrtsky and Skibov nappes of the Ukrainian Carpathians. *Geology and geochemistry of combustible minerals*, 1(150), 43–59. [in Ukrainian]
14. Investigation of manganese and iron-manganese mineralization in different natural environments by scanning electron microscopy. (2012). In: ed. G.N. Baturyn. *Moscow, Eslan*, 472 p. [in Russian]
15. Kulish L. I., Kovalchuk M. S., Afanasyeva I. M. (2006). Manganese in sedimentary and volcanic-sedimentary complexes of the Ukrainian Carpathians In: *Lithology and minerals: collection. Science. works of IGN NAS of Ukraine and IGNS NAS and MOE of Ukraine, dedicated. in memory of L.I. Kulish. Nat. acad. Sciences of Ukraine, Institute of Geological Sciences*. Kiyv, LOHOS, 37–46. [in Ukrainian]
16. Senkovskiy, Yu. M., Hryhorchuk, K. H., Koltun, Yu. V., Hnidets V. P. (2018). Lithogenesis of oceanic sedimentary complexes TETIS: Carpathian-Black Sea segment. *NAS of Ukraine, Institute of Geology and Geochemistry of Combustibles fossil*. Kyiv, Naukova dumka, 158 [in Ukrainian]
17. Lisitsyn A.P. (1991). *Processes of terrigenous sedimentation in the seas and oceans*. Moscow, Nauka, 271. [in Russian]
18. Maslov A. V. Krupenyn M. T., Petrov H. A. etc. (2007). Some geochemical features and conditions of formation of fine-grained terrigenous rocks of the Silver and Sylvits series of the Middle Urals. *Lithosphere*, 2, 3–28. [in Russian]
19. Murdmaa Y. O. (1987). *Facies of the oceans*. Moscow, Nauka, 303. [in Russian]
20. Pylypchuk A. S. (1972). Lithological features and conditions of formation of multicolored Paleogene sediments of the Skibova zone of the Carpathians. In: *New data on the geology and oil and gas potential of the USSR*. Lviv, Lviv University Press. 6, 101–110. [in Russian]
21. Pylypchuk A. S., Vul A. S. (1981). Paleocene-Eocene flysch of the northern slope of the Ukrainian Carpathians - deposits of ancient deep seawater cones of removal. In: *Geology of oil and gas reservoirs*. Moscow, Nauka, 33–42. [in Russian]
22. Smirnov B. (2004). Geochemistry of trace elements in the rocks of the Ukrainian Carpathians. In: *Carpathian Oil and Gas Province, Rozd. 9. NAS of Ukraine, Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals, National Joint Stock Company “Naftogaz of Ukraine”*. Lviv–Kyiv, Ukrainian Publishing Center LLC, 284–306. [in Ukrainian]
23. Yudovych Ya. E. Ketrys M. P. (2000). *Fundamentals of lithochemistry*. Sankt-Peterburh, Nauka, 479. [in Russian]
24. Bąk K. (2007). Organic-rich and manganese sedimentation during the Cenomanian–Turonian boundary event in the Outer Carpathian Basin; a new record from the Skole Nappe, Poland, and a review from other tectonic units. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 256(1-2), 21–46. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2007.09.001>
25. Bonatti E. (1981). Metal deposits in the oceanic lithosphere. In: *The Sea*, 7, *The oceanic lithosphere* (Emiliane C., ed). New York., Willey, 639–686.
26. Bonatti E., Kraemer T., Rydell H. (1972). Classification and genesis of submarine iron manganese deposits. In *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor* (Horn D.R., ed.). Washington, National Science Foundation, 149–166.
27. Wang G., Jansa L., Chu F., Zou C., Sun G. (2015). Composition and origin of ferromanganese crusts from equatorial western Pacific seamounts. *China. Ocean Univ. China*. 14 (2). 217–227. <https://doi.org/10.1007/s11802-015-2391-9>

28. Konstantinova N., Cherkashov F.G., Hein J. R., Mirão J., Dias L., Madureira P., Kuznetsov V., Maksimov F. (2017). Composition and characteristics of the ferromanganese crusts from the western Arctic Ocean. *Ore Geology Reviews*. 87. 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.09.011>
29. Marin E, González F.J., Lunar R., Reyes J., Medialdea T., Castillo-Carrión M., Bellido E., Somoza L. (2018). High-Resolution Analysis of Critical Minerals and Elements in Fe–Mn Crusts from the Canary Island Seamount Province (Atlantic Ocean). *Minerals*. 8, 285. <https://doi.org/10.3390/min8070285>
30. Liu K. Wang Z. (2021). Geochemistry of rare earth elements and yttrium in ferromanganese crusts from Kocebu Guyot in the Western Pacific. *Marine Geology & Quaternary Geology*. 2021.41(1), 210–222. <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2020092101>
31. Wegorzewski A. V., Kuhn T., Dohrmann R., Wirth R., Grangeon S. (2015). Mineralogical characterization of individual growth structures of Mn-nodules with different Ni+Cu content from the central Pacific Ocean. *American Mineralogist*. 100 (11–12), 2497–2508. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5122>
32. Scopelliti G., Russo V.(2021). Petrographic and geochemical characterization of the Middle–Upper Jurassic Fe–Mn crusts and mineralizations from Monte Inici (north-western Sicily): genetic implications. *International Journal of Earth Sciences*, 110, 559 – 582. <https://doi.org/10.1007/s00531-020-01971-0>
33. Marino E., González F.J., Somoza L., Lunar R., Ortega L., Vázquez J. T., Reyes J., Bellido E. (2017). Strategic and rare elements in Cretaceous–Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic.) *Ore Geol., Rev.* 87, 41–61. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.005>
34. Chen S., Yin X.B., Wang X.Y., Huang X., Ma Y., Guo K., Zeng Z.G.(2018). The geochemistry and formation of ferromanganese oxides on the eastern flank of the Gagua Ridge. *Ore Geol., Rev.* 95, 118–130. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.026>
35. Zhong Y., Liu Q., Chen Z., González F. J., Hein J. R., Zhang J., Zhong L.(2019). Tectonic and paleoceanographic conditions during the formation of ferromanganese nodules from the northern South China Sea based on the high-resolution geochemistry, mineralogy and isotopes. *Mar. Geol.*, 410, 146–163. <https://doi.org/10.1016/j.mar-geo.2018.12.006>

Authors Contribution: All authors have contributed equally to this work

Received 6 January 2022
Accepted 18 January 2022