

Міністерство освіти і науки України  
Криворізький національний університет  
Кафедра геології та екології

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА**  
до кваліфікаційної роботи  
за ступенем вищої освіти «бакалавр»  
зі спеціальності 103 Науки про Землю ОПІ Геологія

**Тема роботи**  
**«Дослідження мінерального складу марганцевих конкрецій**  
**Інгулецького ГЗК (Кривий Ріг)»**

Виконала здобувачка групи НЗГ-20

Аріана ПЕТРУШКЕВИЧ

Науковий керівник

Ганна СМІРНОВА

Нормоконтролер

Олександр ТРУНІН

В.о. завідувача кафедри

Світлана ПАНОВА

Кривий Ріг

2024

Криворізький національний університет

Гірничо-металургійний факультет

Кафедра геології та екології

Ступінь вищої освіти: перший (бакалаврський) рівень вищої освіти

Спеціальність: 103 Науки про Землю ОПП Геологія

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри \_\_\_\_\_ Світлана ПАНОВА

«...» ..... 2024 р.

### **ЗАВДАННЯ**

на кваліфікаційну (бакалаврську) роботу

Петрушкевич Аріани Олександрівни

1. Тема: **«Дослідження мінерального складу марганцевих конкрецій Інгулецького ГЗК (Кривий Ріг)».**

Затверджена наказом по КНУ № 154 с від «19» лютого 2024 р.

2. Термін подання студентом закінченої роботи: «29» травня 2024 р.

3. Вихідні дані по кваліфікаційній бакалаврській роботі: літературні відомості про геологічну будову та стратиграфічне розчленування Криворізької структури в околицях міста Інгулець.

4. Зміст пояснювальної записки: наведена характеристика умов залягання марганцеворудної товщі Криворізького залізорудного басейну, надається характеристика типів марганцевих руд Кривбасу та опис головних породоутворюючих мінералів, характеристика мінерального складу залізо-марганцевих конкрецій палеогенових відкладів Кривбасу.

## 6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання ви- дав	Завдання прийняв
1	проф. А.А. Березовський	02.03.2024	20.03.2024
2	проф. А.А. Березовський	21.03.2024	27.04.2024
3	ст. викл. Г.Я.Смірнова	28.04.2024	16.05.2024

## 7. Календарний план

Етапи роботи	Термін вико- нання
Розділ 1. Стратиграфія Криворізького басейну	20.03.2024
Розділ 2. Умови залягання та будова марганцевого пласту Кривбасу	27.04.2024
Розділ 3. Мінералогія і хімічний склад залізо-марганцевих кон- крецій	16.05.2024
«Реферат», «Вступ», «Висновки», «Список використаних джерел».	26.05.2024

Дата видачі завдання «19» лютого 2024 р

Завдання видав  
науковий керівник

Ганна СМІРНОВА

Завдання отримав(ла)  
здобувач(ка)

Аріана ПЕТРУШКЕВИЧ

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 3 с., 6 рис., 2 табл., 6 літературних джерел.

**Об'єкт досліджень** - залізо-марганцеві конкреції олігоценових відкладів Криворізького залізорудного басейну.

**Мета роботи** - вивчення мінералогічного складу і механізму походження залізо-марганцевих конкрецій олігоценових відкладів Кривбасу.

**Задачі роботи** - вивчення умов залягання марганцевих руд на території Криворізького залізорудного басейну; аналіз літературних джерел, в яких наводяться результати вивчення марганцевих руд як Криворізького, так і Нікопольського басейнів; виділення типів марганцевих руд Криворізького залізорудного басейну; вивчення головних рудоутворюючих мінералів марганцевих руд Кривбасу; вивчення головних мінералого-петрографічних закономірностей складу марганцевих конкрецій Криворізького басейну; визначення фізико-хімічних умов утворення залізо-марганцевих конкрецій.

В першому розділі наведено характеристику умов залягання марганцеворудної товщі Криворізького залізорудного басейну. В другому розділі надається характеристика типів марганцевих руд Кривбасу та опис головних породоутворюючих мінералів.

Третій розділ містить результати досліджень мінерального складу залізо-марганцевих конкрецій палеогенових відкладів Кривбасу та розглядається можливість формулювання гіпотези їх походження.

**Ключові слова:** Криворізький залізорудний басейн, кар'єр Візирка, м. Інгулець, залізо-марганцеві конкреції.

## ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	6

### РОЗДІЛ 1.

#### СТРАТИГРАФІЯ КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ

1.1. Архей.....	7
1.2. Протерозой.....	7
1.3. Кайнозой.....	7
1.3.1. Палеогенова система.....	9
1.3.2. Неогенова система.....	10
1.3.3. Четвертинна система.....	12

### РОЗДІЛ 2.

#### УМОВИ ЗАЛЯГАННЯ ТА БУДОВА МАРГАНЦЕВОГО ПЛАСТА КРИВБАСУ

2.1. Загальна характеристика марганцеворудної товщі Кривбасу.....	14
2.2. Типи марганцевих руд.....	16
2.2.1. Окисні марганцеві руди.....	17
2.2.2. Карбонатні марганцеві руди.....	18
2.3. Головні породоутворюючі мінерали марганцевих руд.....	18
2.3.1. Манганіт.....	18
2.3.2. Піролюзит.....	22
2.3.3. Колоїдальні гідроксиди марганцю.....	24
2.3.4. Кальцієвий родохрозит і манганокальцит.....	26

### РОЗДІЛ 3.

#### МІНЕРАЛОГІЯ І ХІМІЧНИЙ СКЛАД ЗАЛІЗО-МАРГАНЦЕВИХ КОНКРЕЦІЙ .....

	27
ВИСНОВКИ.....	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	36

## ВСТУП

Метою кваліфікаційної (бакалаврської) роботи є дослідження та узагальнення відомостей про будову марганцевих руд і залізо-марганцевих конкрецій кайнозойської товщі Кривбасу.

Основою для написання кваліфікаційної (бакалаврської) роботи було вивчення всієї доступної літератури по залізо-марганцевим конкреціям, приуроченим як до жовнів карбонатної марганцевої руди. В результаті з'ясувалося, що раніше на території Криворізького залізорудного басейну залізо-марганцевим конкреції раніше не були знайдені.

В процесі написання кваліфікаційної були виконані рентгеноструктурні та хімічні аналізи, термічні дослідження та вивчення під мікроскопом полірованих аншліфів в організації Дніпропетровське відділення Українського геологорозвідувального інституту.

Висунуто гіпотезу про походження залізо-марганцевих конкрецій у стадію діагенезу за рахунок заміщення манганіту первинних конкрецій мінералом гідрогетитом.

Автор висловлює подяку керівникові кваліфікаційної бакалаврської роботи, к. г. н., старшому викладачу Смірновій Г.Я. за допомогу при написанні роботи.

## **РОЗДІЛ 1**

### **СТРАТИГРАФІЯ КРИВОРІЗЬКОГО БАСЕЙНУ**

В стратиграфічній будові Криворізького басейну беруть участь утворення трьох еонів - архею, протерозою та фанерозою.

#### **1.1. Архей**

Архейські метаморфізовані вулканогенні та вулканогенно-осадові відклади складають кристалічний фундамент (табл. 1.1.).

#### **1.2. Протерозой**

Протерозойські метаморфізовані вулканогенні та вулканогенно-осадові відклади також складають кристалічний фундамент (табл. 1.1.). Вікова межа між зазначеними підрозділами відповідає межі  $2600 \pm 100$  млн. років.

#### **1.3. Кайнозой**

Утворення кайнозойської ератеми складають осадовий чохол Кривбасу, де вони представлені відкладами палеогенової, неогенової та четвертинної систем, які горизонтально перекривають породи кристалічного фундаменту.

Кайнозойські відклади порівняно широко розвинені у межах району, але найбільш повні їх розрізи поширені південніше м. Кривого Рогу.

**Схема стратиграфічного розчленування  
метавулканогенно-осадових відкладів Кривбасу**

<b>Вік</b>	<b>Серії, світи та характеристика їх розрізів</b>	<b>Потужність</b>
<b>PR<sub>2</sub></b>	<b>Глеюватська світа</b> Поліміктові метаконгломерати, кварц- польовошпатові метапісковики, біотит-кварцові, кварц- біотитові сланці	близько 2500 м
	Перерив в осадконакопиченні <b>Криворізька серія</b> <b>Гданцевська світа</b> Перешарування кварц-біотитових, амфібол-кварц- біотитових сланців та метапісковиків	до 400 м
	Графітвмісні слюдисті сланці і карбонатні породи	100-400 м
	Магнетит-кварц-хлоритові, кварц-серицит-хлоритові сланці, безрудні кварцити, метапісковики; в підпорядко- ваній кількості залістисті кварцит, карбонатні породи, ба- гаті залізні руди	до 300 м
<b>PR<sub>1</sub></b>	Перерва в осадконакопиченні <b>Саксаганська світа</b> Перешарування сланцевих і залістистих горизонтів; перші складені силікатними сланцями та безрудними вар- цитами, другі – асоціацією магнетитових, силікатно- магнетитових, карбонатно-силікатно-магнетитових квар- цитів, силікатних сланців та безрудних варцитів	Досягає 1300 м
	<b>Скелеватська світа</b> Талькові, карбонат-талькові, хлорит-талькові, акти- ноліт-талькові, тремоліт-талькові сланці, метапісковики, філіти	10-220 м
	Кварцові метаморфізовані конгломерати, пісковики, гравеліти, кварц-біотитові, серицит-квар-біотитові, іноді з графітом сланці (філіти)	20-320 м
	<b>Новокриворізька світа</b> Кварц-серицит-хлоритові, кварц-амфібол-біотитові сланці, поліміктові метапісковики, сланцеві метаконгло- мерати	20-300 м
	Перерив в осадконакопиченні	
<b>AR<sub>3</sub></b>	<b>Конкська серія</b> не поділена на світи Амфілотіти. амфібол-біотитові. хлорит-біотит- амфіболові сланці, слюдисті кварцити, залістисті кварцити	250-1100 м



Багаточисельні природні виходи на денну поверхню порід кайнозойського віку відомі у долинах рік Інгулець та Саксагань, на схилах балок і ярів, вони також розкриваються в бортах більшості залізородних кар'єрів.

Товща цих порід складена здебільшого відкладами піску, глин, пісковиків, глинистими мергелями, глинисто-алевритовими, алеврито-глинистими породами. В цих породах зустрічаються залишки флори та фауни того часу.

### 1.3.1. Палеогенова система

Місцева стратиграфічна схема для палеогенових утворень об'єднує наступні горизонти: для середнього еоцену - канівський, бучакський, та київський; для нижнього олігоцену - борисфенський.

**Еоценовий відділ** у межах району представлений утвореннями середнього та верхнього підвідділів.

Середній підвідділ об'єднує породи канівського, бучакського та київського горизонтів.

*Бучакський горизонт* має значно ширше розповсюдження. Розріз горизонту, потужність якого досягає 32 м, складають темно-сірі, чорні вуглисті піщано-глинисті відклади з лінзами та прошарками бурого вугілля. Місцями в його підшві мають місце вторинні каоліни, а також валуни або гальки бурих залізняків та бокситів.

Вуглисті породи горизонту поширені на південь м. Кривого Рога і містять морську фауну: молюски, корали, нумуліти, зуби акул, спікули губок, голки морських їжаків.

*Київський горизонт* завершує розріз нижнього підвідділу олігоцену. Серед відкладів горизонту найбільш поширеними є вторинні каоліни, буро-залізнякові валуни, галечники, піски, алеврити, глинисто-алевритисті та алеврито-глинисті породи, глини і глинисті мергелі. Ці породи мають різноманітне забарвлення з відтінками сірого, зеленого, жовтого та блакитного кольорів. Потужність цих відкладів

досягає 60 м. Породи збагачені фауною решток безхребетних організмів.

**Олігоценний відділ** у районі представлений відкладами нижнього підвідділу, які складають борисфенський горизонт.

Основу борисфенського горизонту, потужність якого складає майже 5 м, складають сірі, зеленувато-сірі, різнозерністі піски з галькою та гравієм. Характерною особливістю нижньоолігенових утворень є відсутність карбонатів та наявність прошарків марганцевих руд.

Макрофауна зустрічається рідко. В породах виявлені бівальвії, гастроподи, брахіоподи, проте датуються вони на основі вивчення фораменіфер.

### 1.3.2. Неогенова система

В межах Криворізького басейну є тільки відклади верхнього міоцену, представленого утвореннями сарматського та міотичного ярусів, а також нижнього-верхнього пліоцену, складеного утвореннями понтського, кіммерійського, акчагирського регіоярусів.

*Міоценовий відділ* складений з вище представлених регіоярусів.

*Сарматський регіоярус* поділяються на три підяруси: волинський, бесарабський, херсонський.

В складі волинського під'ярусу знаходяться кужорські та збруцькі верстви, які складені сірими або жовтими відмінами пісків з прошарками вуглистих глин.

Бесарабський під'ярус поділений на новомосковські, василівські (складені піщанистими, рідше глинистими породами з фауною молюсків) та дніпропетровські верстви (складені вапняками, мергелями, доломітами, рідко пісками та глинами з наявністю мактрової фауни).

Херсонський під'ярус складений катерлезькими та митридатськими верствами.

*Збруцькі верстви* волинського під'ярусу користуються обмеженим поширенням та залягають у вигляді окремих лінз приурочених до найбільш понижених ділянок палеогенового рельєфу, потужність їх складає 3 - 4 м.

Вони складені сірими або жовтими відмінами пісків з прошарками вуглистих глин. Відслонення цих порід розташовані в околицях с. Широкого та м. Інгульця.

Характерною ознакою збруцького розрізу є наявність черепашкового детри-ту та різноманітних цілих стулок *Ervilia pusilla dissita* (Eichw), *Cerastoderma plicatum* (Eichw), *Mastra eichwaldi crassa* Sid, *Paphia tricuspidata* (Eichw).

Північною межею розповсюдження утворень збруцьких верств можна вважати лінію, яка проходить у північно-східному напрямку від південної околиці с. Широкого до с. Калинівка.

**Василівські верстви** бессарабського під'ярусу розташовані на південь від м. Інгульця. Складені вони піщанистими, рідше глинистими породами, потужність їх складає декілька метрів. Вони містять чисельну фауну молюсків *Mastra pallasi* Baile та рідко ребристі *Cerastoderma fittoni*.

**Дніпропетровські верстви** характеризуються дуже широким поширенням. Вони з перервами відслонюються в долині р. Інгулець та балках, починаючи від с. Широкого, і далі на північ на лівому схилі долини р. Саксагань.

Вони головним чином складені різноманітними вапняками, мергелями, доломітами, рідко пісками та глинами. Характерною палеонтологічною особливістю цих відкладів є наявність в них виключно мактрової фауни: *Mastra caspia* Eichw.

**Миотичний регіоарус** ділиться на два під'яруси: нижній - багерівський та верхній акманайський.

В межах Криворізького району відклади багерівського під'ярусу, утворення яких мають обмежений розвиток. В будові розрізу багерівського під'ярусу потужністю майже 5 м, приймають участь вапняки, мергелі, глини та піски.

**Пліоценовий** відділ представлений утвореннями нижнього та верхнього підвідділів.

У складі **нижнього підвідділу** виділяються утворення **понтичного регіоарусу**, який в межах території представлений породами нижнього під'ярусу, поділеного на євпаторійські та одеські верстви.

**Євпаторійські верстви**, потужність яких досягає 4 м, користуються широ-

ким розвитком на півдні Криворізького басейну і представлені, здебільшого, оолітовими вапняками, рідко мергелястими вапняками та пісками.

*Одеські верстви* користуються значно меншим розповсюдженням у порівнянні з євпаторійськими.

Вони складені щільними вапняками з відбитками *Pseudocatillus*, *Congeria* sp., інші.

**Верхній підвідділ** представлений алювіальними пісками, які залягають на понтичних відкладах та перекриваються товщею червоно-бурих глин, які в межах території Кривбасу мають широке розповсюдження.

*Алювіальні піски* утворюють смугу шириною до 5 км вздовж долин рік Інгулець, Саксагань та Бокової. Здебільшого вони простягаються вздовж лівих річних долин до водороздільних плато, залягають під товщею червоно – бурих глин і характеризується потужністю до 20м. Піски цегляно-червоного, сірого, жовто-сірого, жовтого кольору, іноді глинисті та з прошарками сірих глин, рідко косоверстуваті.

### 1.3.3. Четвертина система

Четвертина система у межах Криворізького залізорудного басейну представлена суглинистими відкладами, які за прямими та допоміжними ознаками чітко поділяються на горизонти ґрунтів та лесоподібних суглинків.

У стратиграфічному розрізі виділяються всі чотири ланки четвертинної системи.

Нижньочетвертинна ланка представлена горизонтами ґрунтів червоно- бурого, темно-бурого та коричневатого-бурого кольорів, що залягають один на одному та розділені лесовим горизонтом. Ґрунти мають суглинисто-глинистого складу і є важкими.

Середньочетвертинна ланка характеризується наявністю легких та середніх лесоподібних суглинків, бурого, темно-бурого та жовто-палевого кольору. Потужність її складає від 2 до 10 м.

Сучасну ланку представляють делювіальні відклади схилів долин та балок, а також алювіальні відклади заплавної терас потужністю від 8 до 10 м, алювіально-пролювіальні відклади днищ балок та ярів, а також ґрунтовий шар, потужність якого коливається від 0,5 до 1,5 м.

## РОЗДІЛ 2

### УМОВИ ЗАЛЯГАННЯ ТА БУДОВА МАРГАНЦЕВОГО ПЛАСТА КРИВБАСУ

#### 2.1. Загальна характеристика марганцеворудної товщі Кривбасу

Марганцеві руди Криворізького залізорудного басейну приурочені до нижньоолігоценових відкладів борисфенського регіоярису, якій до 1987 р. співставляли з харківською світою (ярусом).

Після прийняття нової стратиграфічної схеми палеогенових відкладів України їх стали відносити до борисфенського горизонту, а з 1992 р. - до борисфенського регіоярису.

Рудні поклади Кривбасу розташовані в основному на правобережжі річки Інгулець в районі м. Інгулець, с. Широка Дача, Андріївка, Зелене. На лівому березі р. Інгулець рудний пласт знайдений лише південніше с. Новоселівка (рис. 1).

Марганцеві руди характеризуються пластоподібним, майже горизонтальним заляганням. Глибина залягання марганцевих руд коливається від 9 до 50 м в залежності від рельєфу кристалічного фундаменту.

Марганцевий пласт представляє собою піщано-глинисту товщу з включенням у ній жовтових утворень суцільних прошарків і частинок окисних сполук марганцю.

В районі кар'єру Інгулецького ГЗК і кар'єру Візирка у будові рудного пласта беруть участь карбонатні марганцеві руди, які зазвичай залягають під окисними. Карбонатні марганцеві руди складаються з жовнів карбонату марганцю, нерівномірно розподілених в глині.

В північному борту кар'єра Візирка карбонатний марганцевий пласт являє

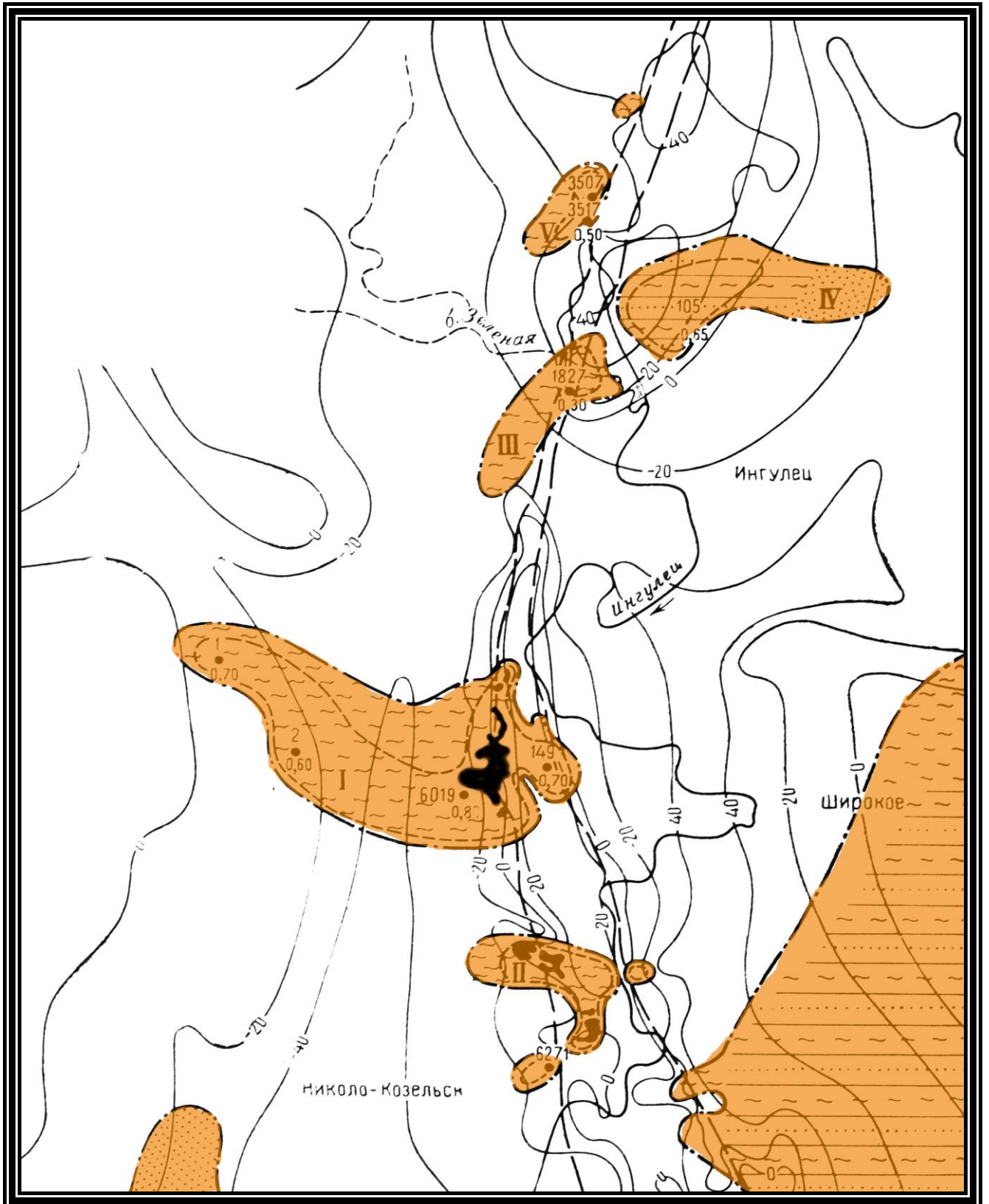


Рис. 1.1. Розповсюдження нижньоолігоценових відкладів Кривбасу.

собою порівняно велике геологічне тіло потужністю до 0,7 м. і простягається на понад 30 м.

Окисні руди мають синювато-чорний колір, а вміщуюча їх порода - зеленувато-сіра глина, місцями пофарбована гідроксидами марганцю у чорний колір. Карбонатні марганцеві руди мають сірий колір і ніздрювату структуру. Вище рудного пласта залягають борисфенські зеленувато-сірі глини і сарматські зелені глини.

Підосва рудного горизонту представлена або сірими різнозернистими пісками нижньоолігоценового віку або зеленувато-сірими середньоеоценовими глинами. Місцями марганцевий пласт залягає безпосередньо на докембрійських кристалічних породах.

По умовам залягання марганцеві руди Криворіжжя подібні марганцевим рудам Нікопольського родовища. Вони приурочені до прибережних відкладів олігоценового моря, яке заповнювало неглибокі западини на нерівній поверхні давніх кристалічних порід.

Залягання марганцевих руд представлено відкладами у вигляді вузьких відокремлених ділянок, витягнутих у меридіональному напрямку, у товщі розвитку кристалічних сланців Криворізького залізорудного басейну. Роз'єднаний характер поширення марганцеворудних площ зумовлений розмивом олігоценових відкладів, що стався при трансгресії неогенового моря.

## **2.2. Типи марганцевих руд**

За мінералогічним складом марганцеві руди Кривбасу поділяються на такі типи:

1. Окисні, що складаються з піролюзиту, манганіту і колоїдних псиломеланвадів.
2. Карбонатні, які складені кальцієвим родохрозитом і манганокальцитом.

За текстурними особливостями окисні марганцеві руди відносяться до жовто-землистих, а карбонатні - жовнових.

Крім перелічених вище типів, зрідка марганцеві руди подані невеликими за



розміром конкреціями бурого кольору, які і є об'єктом вивчення у даній роботі.

### 2.2.1. Окисні марганцеві руди

Жовново-землисті руди являють собою тверді, міцні стяжіння (жовна) марганцю, укладені в піщано-глинисту породу, які в різній мірі насичені гідроксидом марганцю і забарвлені ним у чорний колір.

Жовна мають неправильну форму і розміри від декількох міліметрів до 7 см. Розподілені вони у піщано-глинистій породі нерівномірно, займаючи 10 - 60 % від загального обсягу породи.

За мінералогічним складом розглянуті жовна поділяться на піролюзитові й манганітові. Як в одних, так і в інших жовнах в значній кількості присутні колоїдальні гідроксиди марганцю. Міцність жовен різна, найбільш міцні манганітові масивні жовна (піролюзитові) значно поступаються за міцністю манганітовим. Забарвлення рудних агрегатів частіше залізо-чорне, сталєво-сіре, іноді буро-коричнєве.

Рудна речовина має прихованокристалічну будову, комірчасто-кавернозну текстуру. У прихованокристалічній масі спостерігаються тріщини, пустоти, заповнені щітками дрібнокристалічного манганіту або піролюзиту. Порожнини правильної округлої форми в руді небагато численні, найчастіше вони мають неправильну форму. Розмір пустот від 0,5 до 5,0 мм, деякі досягають 1 см у поперечнику. Каверни найчастіше присутні на поверхні жовна, форма їх неправильна, неправильно-округла, розмір досягає 3 - 4 см.

Порожнини і каверни або частково заповнені глинистою або піщано-глинистою речовиною. Іноді є окремі включення карбонатної речовини у вигляді дрібних оолітів округлої або неправильно округлої форми. Іноді стінки пустот вкриті вторинним кальцитом натічної форми. У вигляді включень в основній масі руди присутні зерна кварцу розміром до 2 мм.

Землиста окисна руда складена піщано-глинистою речовиною, рясно просоченою гідроксидом марганцю. Зрідка землиста руда має вид шматків з дрібними

міцними зернами окислів марганцю.

### **2.2.2. Карбонатні марганцеві руди**

Карбонатні марганцеві руди зустрічаються у вигляді жовна неправильної форми. У типовому своєму прояві вони є глинистою породою, що містить деяку кількість рудних стяжінь (до 15 % від обсягу породи).

Макроскопічно основна маса жовен сірувато-біла, сіра, буро-сіра, зеленувато-сіра, міцна і прихованокристалічна, скипає із соляною кислотою. Карбонатна маса представлена сумішшю мінералів ізоморфного ряду, родохрозит-кальцит - кальцієвим родохрозитом і манганокальцитом.

Текстура жовен дрібнопориста і чарункова, величина пор вимірюється десятими частками міліметра. Порожнини неправильно-округлої та неправильної форми, мають розмір до 5 мм.

В окремих жовнах на стінках пустот і комірчинок спостерігається карбонат натічні форми, часто мають дрібноолітову будову. Рудний карбонат містить включення зерен кварцу, глауконіту, глинистої речовини, гідроксиди марганцю і сульфідів заліза.

## **2.3. Головні породоутворюючі мінерали марганцевих руд**

У результаті детальних мінералого-петрографічних досліджень виділені наступні рудоутворюючі мінерали:

- в окисних рудах - манганіт, піролюзит, колоїдальні гідроксиди марганцю;
- у карбонатних рудах - кальцієвий родохрозит і манганокальцит.

### **2.3.1. Манганіт**

Манганіт в окисних рудах найчастіше складає найбільш тверді й міцні світи. Жовна манганіту зазвичай мають неправильну форму і нерівну поверхню. Розмір

жовен досягає 7 см. Колір мінералу чорний, сірувато-чорний. Колір риси і порошок - бурий. Блиск напівметалевий, у суцільних масах - неметалевий.

Під мікроскопом у полірованих шліфах манганіт характеризується сірувато-білим забарвленням, середньої твердості, невисокою відбивною здатністю. Будова манганіту прихованокристалічна.

Є ділянки, де манганіт розкристалізований дещо краще (кристали – до сотих часток мм). Краща розкристалізація зазвичай приурочена до порожнин і тріщин, тут манганіт має голчасту та променисту будову. В таких місцях добре проявляється важлива діагностична ознака манганіту - двовідобрення.

Із включень в основній манганітовій масі присутня невелика кількість нерівномірно розподілених кварцових зерен і глинистих частинок.

З приводу того, що в досліджуваних рудах манганіт представлений прихованокристалічними різновидами та визначити його важко, були проведені рентгенометричні, термічні та хімічні дослідження.

Майже на всіх отриманих діаграмах чітко закарбувалися лінії манганіту. На деяких діаграмах зафіксовані лінії піролюзиту. Цей факт свідчить про присутність цього мінералу в рудній масі, але в підпорядкованій кількості.

Порівняння даних рентгенівського аналізу у досліджених і еталонних зразках показало точний збіг не тільки головних ліній великої інтенсивності, але й майже всіх ліній, що характеризують будову кристалічної решітки манганіту. Присутні також лінії піролюзиту, що вказує на наявність домішок цього мінералу.

Термічні дослідження дали типові для манганіту криві нагрівання. Кілька найбільш характерних кривих наведено на рис. 2.1.

На кривих зафіксовані звичайні для манганіту ендотермічні зупинки. Перша зупинка на наших кривих найбільш різко виражена при температурах 375 ° і 385 °, 380 °, що відповідає розкладанню манганіту і є найхарактернішою для цього мінералу.

Зупинка при температурі 670 ° відповідає  $\alpha$ -курнакітовому твердому розчину. Всі інші ендотермічні ефекти (при температурах 770, 1110, 1060, 1055, 1080 °) відповідають  $\alpha$ -курнакіту і  $\beta$ -курнакіту.

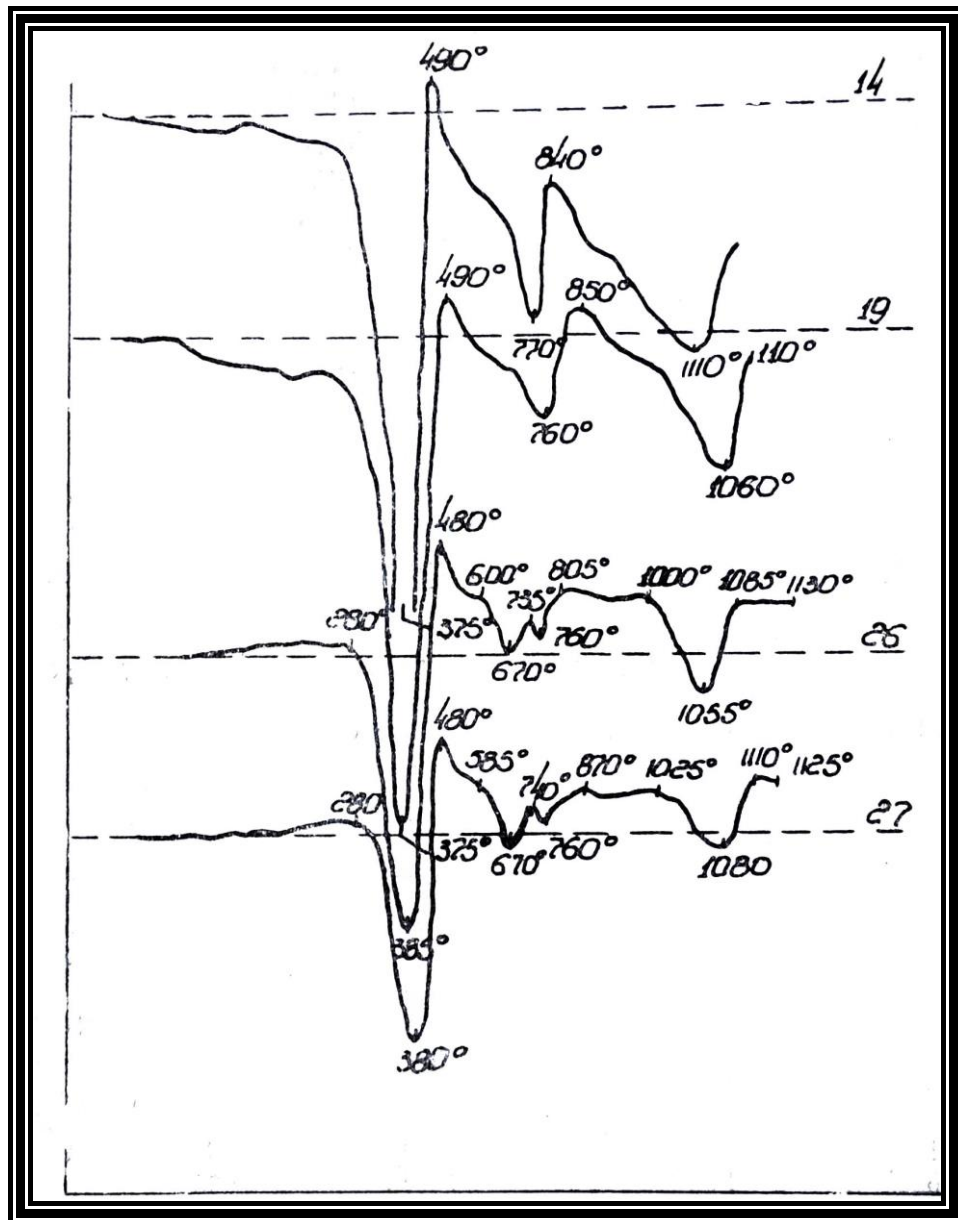


Рис. 2.1. Криві нагрівання манганіту.

В результаті отриманих даних при проведенні досліджень можна зробити висновок, що у досліджуваних окисних марганцевих рудах безперечно присутній манганіт, і він є одним із головних рудоутворюючих мінералів.

Для встановлення хімічного складу манганіту була проаналізована одна проба цього мінералу з манганітового жовна без видимих включень нерудного мінералу.

Результати хімічного аналізу маси манганітового жовна наведено в таблиці 2.

**Хімічний склад мінеральної маси окисного жовна Кривбасу**

Компоненти	Зразок № 1
SiO <sub>2</sub>	4,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,28
FeO	-
MnO	31,84
MnO <sub>2</sub>	47,37
CaO	0,95
MgO	0,46
BaO	0,12
Na <sub>2</sub> O	0,32
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
Волога	0,18
п.п.п.	11,28
Сума	100,14

Дані хімічних аналізів показують надлишок двоокису марганцю у порівнянні з теоретичною формулою чистого манганіту. Даний факт може бути пояснений присутністю колоїдальних псиломелан-вадів.

### 2.3.2. Піролюзит

Піролюзити, як і манганіти, зустрічаються у вигляді жовна неправильної форми, мають розмір від 1 до 8 см. Великих і типічних кристалів мінерал не дає. Він розвинений у вигляді приховано кристалічних мас з тонкою розкристалізацією по тріщинах і порожнечках. Колір піролюзиту сірувато-чорний, у свіжому зламі - сталевево-сірий, колір риски і порошку - чорний. Блиск матовий, у тонкокристалічних масах - напівметалевий.

У полірованих шліфах під мікроскопом забарвлення мінералу біле, сірувато-біле. Відбивна здатність вище, ніж у манганіту. Мінерал легко дряпається сталевевою голкою. Будова мінералу тонкокристалічна з розміром зерен біля тисячних часток міліметрів. Більш розкристалізовані ділянки мають розміри зерен, вимірюваних сотими частками міліметрів.

В окремих шліфах спостерігається коломорфна мікротекстура. Об'єкти округлої форми мають концентрично-шарувату будову. При великому збільшенні та косому освітленні добре виявляється тонкокристалічна будова цих утворень.

Коломорфна будова піролюзитової маси свідчить, більш за все, про колоїдне походження руди. Як показали мінералогічні дослідження, чисто піролюзитові стяжіння, як і манганітові, зустрічаються рідко. Зазвичай цей мінерал асоціюється з колоїдальними гідроксидами марганцю.

Для точної діагностики мінералу були проведені рентгенометричні, термічні та хімічні дослідження. Результати хімічного аналізу піролюзитових жовен представлені у табл. № 2.2.

При порівнянні рентгенометричних даних встановлюється подібність структури зразка 2 і еталонного піролюзиту.

Термічні дослідження підтверджують діагностику зразка 2. На рис. 2.2 наведено одну з найбільш характерних кривих нагрівань. Ендотермічному максимуму при температурі 680 ° відповідає дисоціація піролюзиту з утворенням  $\beta$ -курнакіту. Друга ендотермічна зупинка виражена слабше першої, відповідає розкладанню  $\beta$ -курнакіту з утворенням  $\beta$ -гаусманіту.

Таблиця 2.2

**Хімічний склад мінеральної маси окисного жовна Кривбасу**

Компоненти	Зразок 2
SiO <sub>2</sub>	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
FeO	-
MnO	0,50
MnO <sub>2</sub>	86,9
CaO	-
MgO	-
BaO	-
Na <sub>2</sub> O	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
Волога	-
п.п.п.	-
Сумма	-

Проведені мінераграфічні, хімічні, рентгенометричні та термічні дослідження показали, що у вивчених зразках окисних марганцевих руд піролюзит є одним з головних рудоутворюючих мінералів.

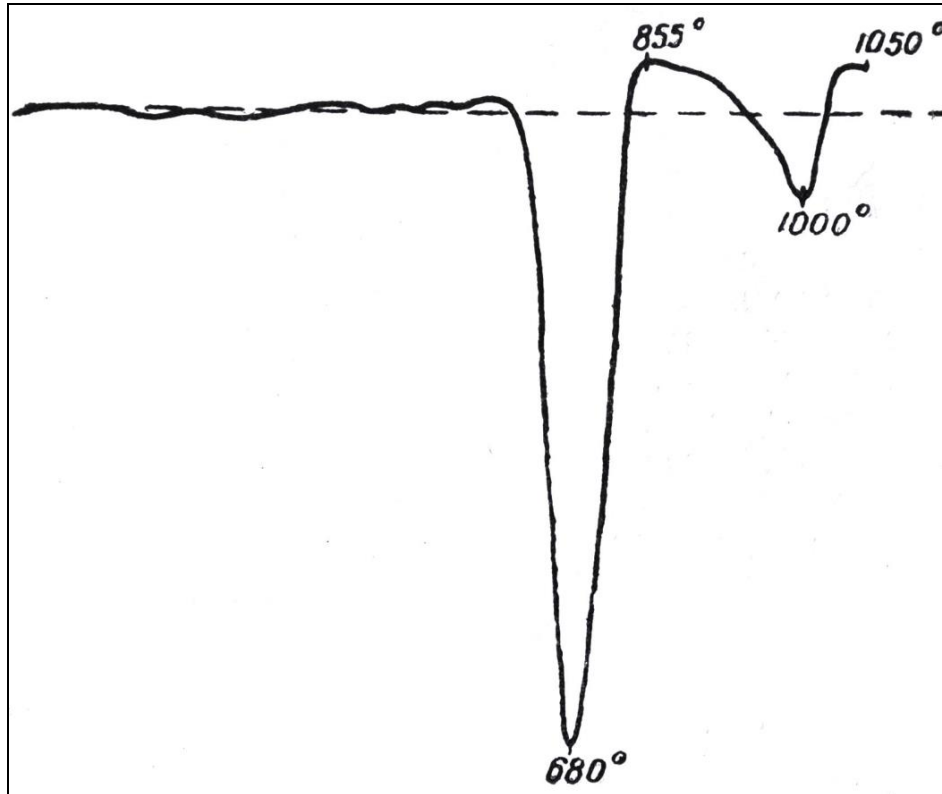


Рис. 2.2. Криві нагрівання піролюзиту.

### 2.3.3. Колоїдальні гідроксиди марганцю

Колоїдальні гідроксиди марганцю (псиломелан-вади) є головними мінералами землистих руд. У жовнях вони присутні у підпорядкованій кількості. Мінерали цього типу мають чорний колір, матовий блиск, землисту будову.

Під мікроскопом у полірованих шліфах колоїдальні гідроксиди марганцю мають вигляд суцільних нерозкристалізованих мас, відрізняються низькою відбивною здатністю, низькою твердістю, темно-сірим кольором та ізотропністю.

На дебеаграмах зразків представлених колоїдальних гідроксидів марганцю лінії, характерні для кристалічного манганіту або піролюзиту, відсутні. Майже всі



більш-менш окреслені дифракційні лінії відносяться до уламкового кварцу. У цьому можна переконатися, порівнявши наші дані з еталонним зразком кварцу з рентгенометричного визначення мінералів.

За своєю хімічною природою колоїдальні гідроксиди марганцю, вірогідно, відносяться до складних окислів, що розглядаються як похідні сполук від двоокису марганцю і кислотного ангідриду.

#### **2.3.4. Кальцієвий родохрозит і манганокальцит**

Кальцієвий родохрозит і манганокальцит входять до складу основної карбонатної маси у вигляді ізоморфної суміші. Надзвичайно малі розміри зерен мінералів ускладнюють відділення родохрозиту від манганокальциту. Тому описуються вони спільно.

Ці два мінерали утворюють жовта неправильної форми розміром до 6 см. Макроскопічно вони являють собою суцільні щільні маси і натічні форми. Колір мінералу сірий, бурувато-сірий, кремовий. Твердість мінералів 3-4. При дії соляної кислоти карбонати скипають. Під мікроскопом мінерали мають тонкозернисту будову з розміром зерен від 0,001-0,01 мм і коломорфні, іноді неправильно концентрично-шаруваті утворення, які мають округлу або неправильно-округлу форму. Шаруватість утворень зумовлена чергуванням концентрів сірого і темно-сірого до чорного кольору.

У результаті термічних досліджень отримані криві нагрівання рудних карбонатів, які інтерпретуються як характерні для суміші кальцієвого родохрозиту і манганокальциту.

На кривих нагрівання чистого родохрозиту ясно виражені 2 ефекти: ендотермічний ефект дисоціації карбонату марганцю в інтервалі 500-600° і ендотермічний ефект в інтервалі 750-960°, що відповідає окислюванню закису марганцю, який утворився при розкладанні карбонату.

У разі присутності у досліджуваній речовині карбонатів марганцю та кальцію ендотермічний ефект дисоціації карбонату марганцю проявляється тим знач-

ніше, чим більше відносна кількість цього карбонату. На кривих наших зразків зупинки при температурах 550-595° і 970-905° можуть розшифруватися як зупинки дисоціації родохрозиту та окислення закису марганцю. Ендотермічна зупинка при температурах 745 і 720 ° викликана термічною дисоціацією манганокальциту (рис. 2.3).

Таким чином можна сказати, що руди містять як манганокальцит, так і кальцієвий родохрозит.

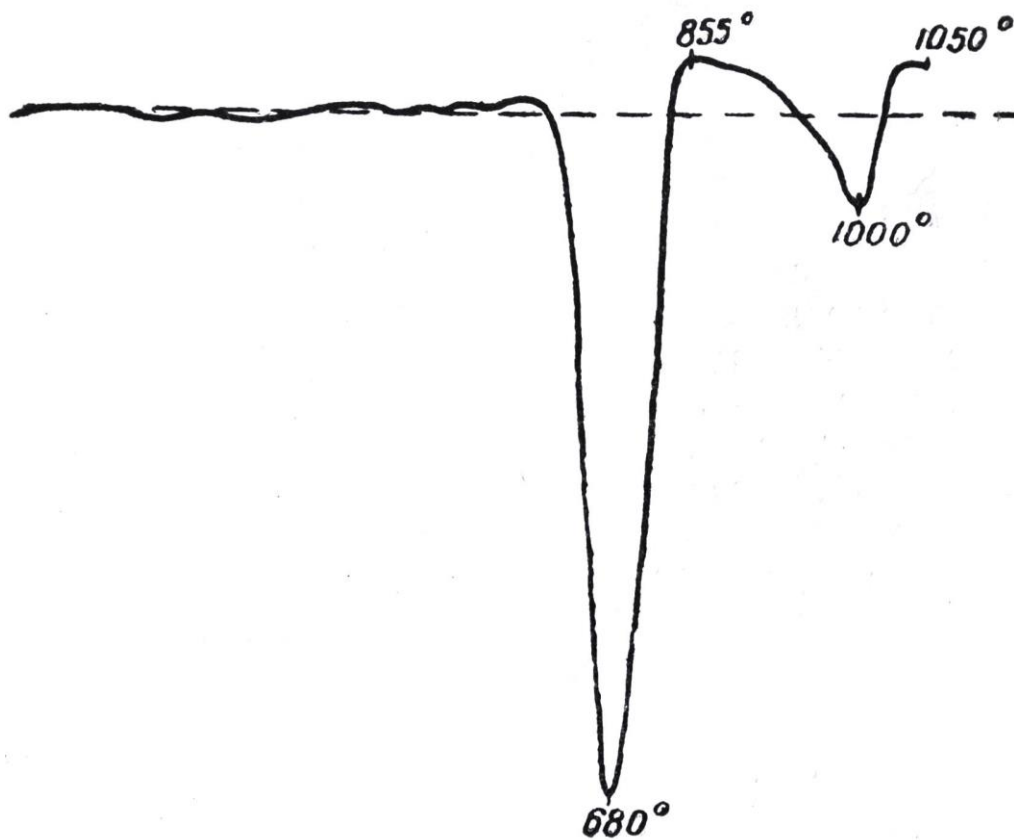


Рис. 2.3. Криві нагрівання карбонатів марганцю.

### ГЛАВА 3.

## МІНЕРАЛОГІЯ І ХІМІЧНИЙ СКЛАД ЗАЛІЗО-МАРГАНЦЕВИХ КОНКРЕЦІЙ

Під час проходження навчальної геолого-знімальної практики в околицях р. Інгульця у північному борту закинутого кар'єру Візирка 1 у нижньоолігоценовій глинисто-алевритовій породі виявлено залізо-марганцеві конкреції.

Ці конкреції мають бурий колір та підвищений вміст тривалентного заліза (до 15 %), у той час, як звичайні марганцеві конкреції, що зустрічаються у цьому ж місці, містять окисного заліза не більше 1,5 % (рис. 3.1).

Залізо-марганцеві конкреції зустрічаються як у глинисто-алевритовій породі, так і зацементовані в жовнях карбонатної марганцевій руді. Іноді разом з бурими залізо-марганцевими конкреціями у породі зустрічаються і чорні окисні манганітові конкреції. Асоціацію чорних і бурих конкрецій можна спостерігати також і в межах одного мангановокальцитового жовна. При цьому чорні конкреції знаходяться у центральній частині жовна, а бурі зосереджені по периферії.

Залізо-марганцеві конкреції складені манганітом і гідрогетітом, а в тих випадках, коли вони запечатані у карбонатній марганцевій руді, присутній ще й манганокальцит. Майже в усіх досліджених бурих конкреціях присутній фосфат кальцію, встановлений хімічним шляхом і представлений курскітом.

Макроскопічно і під мікроскопом у залізо-марганцевих конкреціях спостерігається заміщення манганіту гідрогетітом, а останнього - манганокальцитом. В одних випадках на конкреціях спостерігається лише поверхнева плівка або тонка скоринка гідрокисів заліза, що покриває її суцільною плівкою.



Рис. 3.1. Загальний вигляд залізо-марганцевих конкрецій із нижньоолігоценовій глинисто-алевритовій породі кар'єру Візирка 1.

Діаметр конкрецій - 4,0-4,05 мм.

В інших випадках гідрогетит вивнює системи радіальних тріщин, утворюючи різноманітні за морфологією прожилки. Гідрогетит переважно збагачений глинистою речовиною і внаслідок цього має низьку твердість і відбивну здатність. Серед подібного гідрогетиту спостерігаються ділянки суцільного гідрогетиту.

Вивчення кривих нагрівання залізо-марганцевих конкрецій показало, що головним мінералом останніх є манганіт (рис. 3.2) При цьому відокремлюються два типи кривих.

На кривих першого типу (рис. 3.2. криві 106-м-1, 111-м-1, 119-м-4, 118-м-2, 206-м-1, 206-м-2, 206-м-3) виділяються термічні ефекти манганіту, тобто великий ендотермічний ефект 255-360°, що відповідає дисоціації манганіту з видаленням міцнозв'язаної води, ендо-ефект 615-705 °, обумовлений розкладанням  $\alpha$ -курнакітового твердого розчину, і невеликий ендотермічний ефект 900-975 °, відповідний переходу  $\beta$ -курнакіту в  $\beta$ -гаусманіт.

На кривих другого типу (рис. 3.2. криві 203-м-1а, 109-м-1, 109-м-2) замість ендотермічного ефекту 900-975° є ендотермічний ефект 840-950°. Природа цього ефекту не визначена.

На кривих нагрівання залізо-марганцевих конкрецій відсутній ефект гідрогетиту, оскільки основний ефект гідрогетиту - 320-350° перебивається манганітовим ефектом. Для вирішення питання про присутність у цих конкреціях гідрогетиту манганіт був підданий окисленню до піролюзиту (розчином сірчаноокислого церію). У результаті на термічних кривих ясно виступили основні гідрогетитові ефекти: 80-140° і 275-310° (рис. 3.2. криві 203-м-2а, 107-м-1а). Таким чином, термографічне вивчення залізо-марганцевих конкрецій виявило, що вони складаються з манганіту і гідрогетиту.

За даними хімічних аналізів залізо-марганцевих конкрецій і вміщуючих їх манганокальцитових жовен і глин, видно, що від слабозмінених конкрецій (які залягають у глинах) до залізо-марганцевих конкрецій (зацементованих у манганокальцитових жовнах), мають місце закономірні зміни вмісту деяких хімічних компонентів.

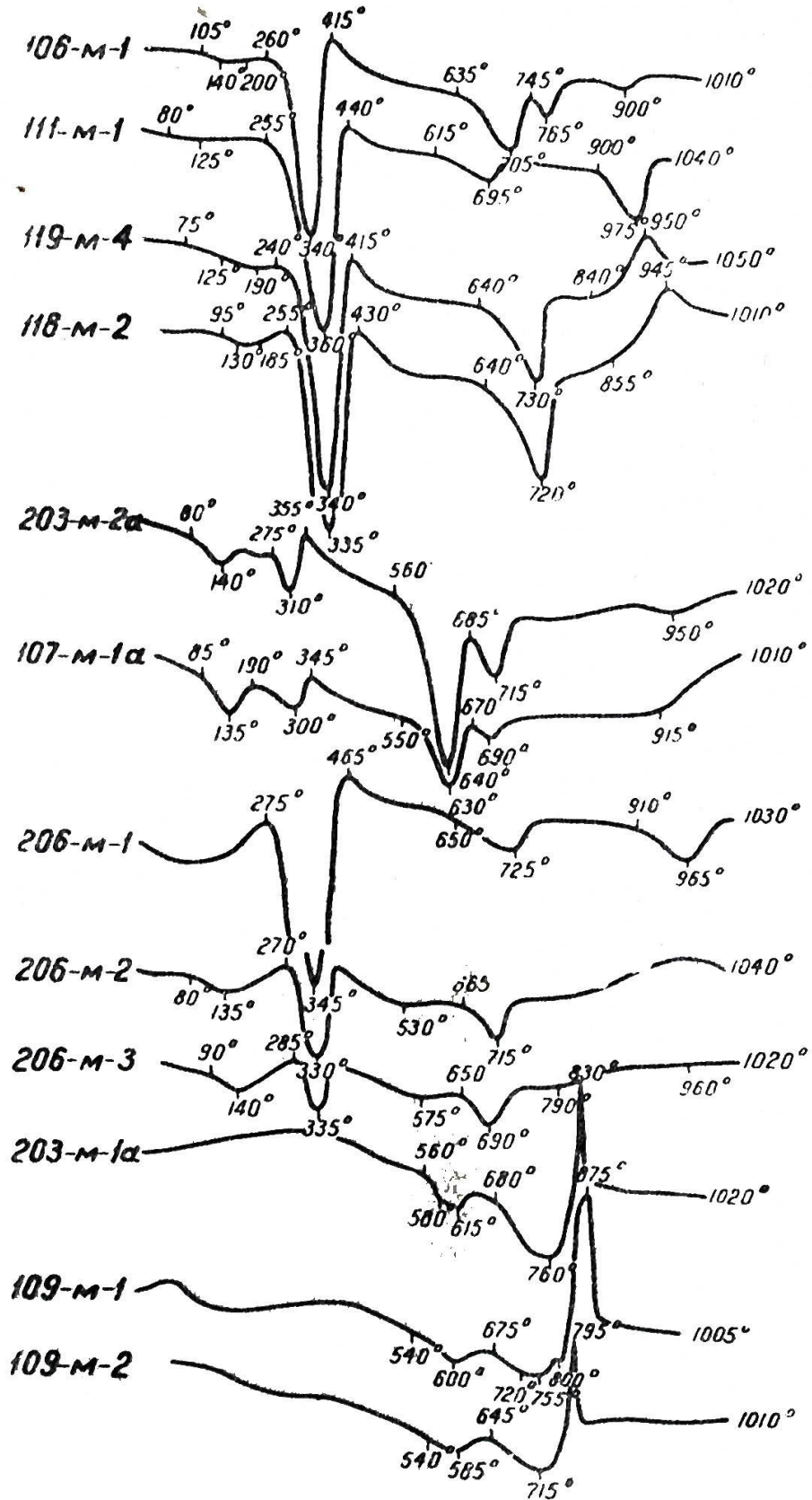


Рис. 3.2. Криві нагрівання залізо-марганцевих конкрецій.

Так, відбувається зменшення вмісту  $MnO$  і  $MnO_2$ . З другого боку, вміст тривалентного заліза, п'ятиокисі фосфору і нерозчинного осаду збільшується. Вміст окису магнію, хоча і коливається по окремим пробам, але закономірних змін не має.

Концентри залізо-марганцевих конкрецій мають різний мінеральний і хімічний склад. У них виділяються центри манганітового складу, в яких манганіт не зазнав істотних змін, центри бурого кольору, в яких знаходиться суміш порошкоподібної маси гідрогетиту і тверді реліктові форми манганіту, і нарешті є центри із світло-сірого манганокальциту в суміші із кальцитом, тонкодисперсним фосфатом кальцію, манганіту і глинистої речовини. Дані хімічних аналізів концентрів залізо-марганцевих конкрецій показують, що у них від манганітових концентрів через карбонатно-залізисто-манганітові до манганіт-карбонатних концентрів відбувається зменшення вмісту  $MnO$  і  $MnO_2$  і збільшення вмісту тривалентного заліза (гідрогетиту), п'ятиокисі фосфору (курскіту) і окису кальцію. Вміст окису магнію залишається практично без змін.

У випадку з концентрами залізо-марганцевих конкрецій є така ж закономірність, що і з основною речовиною конкрецій: винос визначеної кількості відновленого двовалентного марганцю, перетворення його частини в межах конкрецій у манганокальцит, привніс фосфору і двовалентного заліза, яке окислюються. Порівнюючи криві нагрівання матеріалу окремих залізо-марганцевих конкрецій, можна бачити, як від манганітових концентрів через карбонатно-залізисто-манганітові до манганіт-карбанатних концентрів відбувається ослаблення манганітових ефектів (зменшення вмісту манганіту).

Манганокальцитові жовна, що включають залізо-марганцеві конкреції, мають різний склад. За текстурованими ознаками в них виділяється сірий міцний, прихованокристалічний манганокальцит, що складає центральні частини манганокальцитових жовен, і світло-сірий пелітоморфний манганокальцит, який часто знаходиться разом із кальцитом. Пелітоморфний манганокальцит складає периферичні частини карбонатних жовен. Карбонатні жовна у свою чергу залягають у зеленувато-сірій глині, яка у контакті з манганокальцитовими жовнами освітлюється

і набуває світло-сірого забарвлення. Між різними текстурними різновидами манганокальцитів і вміщуючими глинами існують поступові переходи.

Мікроскопічні вивчення показали, що в напрямку від сірого щільного манганокальциту до світло-сірого пелітоморфного манганокальциту і освітлених глин відбувається зменшення вмісту карбонату марганцю, розміру його кристалічних агрегатів і збільшення вмісту глинистої речовини. Цей висновок підтверджується хімічними аналізами. На підставі їх результатів від зеленувато-сірих глин через освітлені глини до світло-сірого пелітоморфного і сірого розкристалізованого манганокальциту різко збільшується вміст  $MnO$  і  $CaO$  і зменшується вміст трьох- і двовалентного заліза та нерозчинного осаду.

Криві нагрівання і дані рентгенографії підтверджують манганокальцитовий склад сірих розкристалізованих і світло-сірих пелітоморфних різновидів манганокальциту. Різниця між ними, проте, лише у своєрідності термічних кривих, на яких у сірого розкристалізованого манганокальциту екзоефект окислення марганцю більш широкий ( $800-875^{\circ}$ ), а у світло-сірого пелітоморфного манганокальциту – вузький і зсувається в область низьких температур ( $715-795^{\circ}$ ).

Бурі залізо-марганцеві конкреції виникли, на наш погляд, за рахунок часткового заміщення марганцю у первинноманганітових конкреціях гідроgetиту, у стадію пізнього діагенезу. Незмінені манганітові конкреції, також як і псіломеланові й піролюзитові конкреції, у даному родовищі практично позбавлені тривалентного заліза. Цей факт, що спостерігається і в інших осадових родовищах марганцю, дозволив М.Н.Страхову зробити висновок про роздільне осадження окислів гідроксиду заліза і марганцю у морських басейнах. Та, мабуть, у морському басейні, де відбувалося накопичення марганцю, значної кількості оксидів заліза не надходило. У той же час серед окисно-карбонатних руд даного родовища у багатьох манганітових конкреціях присутнє у підвищеній кількості тривалентне залізо. При цьому в усіх спостережуваних випадках у конкреціях гідроксиди заліза змінюють манганіт.

Єдиним джерелом заліза, на наш погляд, що бере участь в утворенні бурих залізо-марганцевих конкрецій, може бути двовалентне залізо, яке знаходиться у



зеленувато-сірих глинах. Двовалентне залізо здатне відновлювати чотиривалентний марганець до двовалентного. Відновлюючи чотиривалентний марганець у конкреціях, двовалентне залізо самостійно окислювалось до тривалентного, яке нерозчинне, неміграціоноздатне. Двовалентне залізо накопичувалося у конкреціях, заміщуючи окисні мінерали марганцю. творений в результаті відновлення двовалентний марганець частково мігрував з манганітових конкрецій, які вміщують глини і карбонатні жовна, зв'язуючись з манганокальцитом. Основна кількість двовалентного марганцю осідала поблизу свого джерела (бурих залізо-марганцевих конкрецій), що призводило до утворення сірого розкristалізованого манганокальциту. Якщо ж окисні манганітові конкреції залягали у зеленувато-сірих глинах, то навколо них виникав пелітоморфний манганокальцит або ж (у залежності від ступеня відновлення і кількості вивільнення) відбувалося освітлення зеленувато-сірих глин з частковим заміщенням глинистої речовини манганокальцитом. Одночасно з цим відбувалося заміщення манганіту і гідрогетіту в бурих залізо-марганцевих конкреціях манганокальцитом, що підтверджується вивченням шліфів.

## ВИСНОВКИ

Результатами виконаної кваліфікаційної (бакалаврської) роботи є дослідження та узагальнення відомостей про будову марганцевих руд і залізо-марганцевих конкрецій кайнозойської товщі Кривбасу.

Актуальністю дослідження є те, що в результаті вивчення всієї доступної літератури по залізо-марганцевим конкреціям, приуроченим як до жовнів карбонатної марганцевої руди з'ясувалося, що раніше на території Криворізького залізрудного басейну вони знайдені не були.

В процесі написання кваліфікаційної роботи були отримані дані щодо мінерального складу залізо-марганцевих конкрецій Криворізького залізрудного басейну. Висунуто гіпотезу про походження залізо-марганцевих конкрецій у стадію діагенезу за рахунок заміщення манганіту первинних конкрецій мінералом гідрогетитом.

З метою визначення мінералогічних особливостей об'єкту дослідження (залізо-марганцеві конкреції) були зроблені рентгеноструктурні аналізи, термічні дослідження, хімічні аналізи виконані для виявлення кількісних характеристик зразків марганцевих руд залізо-марганцевих конкрецій та вивчення під мікроскопом полірованих аншліфів. Всі аналізи були проведені в організації Дніпропетровське відділення Українського геологорозвідувального інституту.

В результаті проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. В олігоценових відкладах Криворізького залізрудного басейну поряд з окисними марганцевими рудами присутні й карбонатні марганцеві руди.
2. Окисні марганцеві руди представлені жовнами і землистими різновидами. За даними термічних, рентгенометричних і мінераграфічних досліджень, головними рудоутворюючими мінералами цих руд є манганіт, піролюзит і колоїдальний

гідроксид марганцю.

3. Карбонатні марганцеві руди представлені тільки жовнами, їх головними рудоутворюючими мінералами є кальцієвий родохрозит і манганокальцит.

4. Коломорфна структура рудоутворюючих мінералів, як і присутність колоїдальних гідроксидів марганцю, у манганітових і піролюзитових жовнах вказує на колоїдальне походження марганцевих руд Кривбасу.

5. Значна подібність марганцевих руд Криворізького і Нікопольського району (за умовами залягання, текстурованими особливостями, мінералогічним складом) обумовлюють гіпотезу утворення цих руд в єдиному олігоцені морському басейні.

6. Крім окисних, карбонатних марганцевих руд і колоїдальних гідроксидів марганцю присутні й залізо-марганцеві конкреції, які приурочені до марганцевих руд, глин і до манганокальцитових жовен.

7. Залізо-марганцеві конкреції складаються з манганіту і гідрогетиту, а в тих випадках, коли вони зцементовані у манганокальциті, присутній манганокальцит. Крім того, у конкреціях є фосфат кальцію (встановлений хімічним шляхом), він представлений курскітом.

8. Висунуто гіпотезу про походження залізо-марганцевих конкрецій про те, що вони виникли в результаті часткового заміщення марганцю гідрогетитом у первинних манганітових конкреціях в стадії проходження діагенезу.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше отримано дані щодо мінерального складу залізо-марганцевих конкрецій Криворізького залізорудного басейну. Висунуто гіпотезу про походження залізо-марганцевих конкрецій у стадію діагенезу за рахунок заміщення манганіту первинних конкрецій мінералом гідрогетитом.

Практичне значення роботи полягає в тому, що результати дослідження можуть бути використані при виявленні особливостей збагачення марганцевої руди, що дозволяє збільшити процентний вміст марганцю в кінцевому продукті збагачення.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ahmet Sasmaza, Vasyl M. Zagnitkob, Bilge Sasmaza. Major, trace and rare earth element (REE) geochemistry of the Oligocene stratiform manganese oxide-hydroxide deposits in the Nikopol, Ukraine / *Ore Geology Reviews* 126, 2020.
2. Марганцеві руди / Є. О. Куліш // *Енциклопедія Сучасної України* [Електронний ресурс] / Редкол. : І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.] ; НАН України, НТШ. - К. : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2018. – Режим доступу : <https://esu.com.ua/article-63566>. - Останнє поновлення : 25 жовт. 2023.
3. *Металічні корисні копалини України* / О.В. Грінченко та ін., ВПЦ «Київський університет», 2006. 156 с.
4. *Металічні і неметалічні корисні копалини України* / [Гурський Д. С., Єсипчук К. Ю., Калінін В. І., Куліш Є. О., Нечаєв С. В., Третьяков Ю. І., Шумлянський В. О. та ін.]. – Київ; Львів: Центр Європи, 2006. – Т. 2. – 551 с.
5. *Мировой рынок марганца остается малоактивным на фоне профицита.* Режим доступу: <https://www.metals>
6. *Мінеральні ресурси України.* Київ: ДНВП “Геоінформ України”, 2020.