

**WYCHODNIE RUD MIEDZI NA TERENIE UKRAINY ZACHODNIEJ  
JAKO BAZA SUROWCOWA METALURGII KOLOROWEJ  
W OKRESIE FUNKCJONOWANIA KULTURY TRYPOLSKIEJ<sup>1</sup>**

**BASSETS OF COPPER ORE IN WESTERN UKRAINE  
AS A RAW MATERIAL BASE OF COLOR METALLURGY  
IN THE PERIOD OF TRIPOLYE CULTURE**

***Viktor I. Klochko***

Institute of Archaeology Ukrainian Academy of Sciences  
Geroiv Stalingrade 12, UA 04210 Kiev, Ukraine

***Vjacheslav I. Manichev***

State Scientific Center of Environmental of Nuclear Geochemistry  
Palladin Avenue 34, UA 03142 Kiev, Ukraine

***Galina S. Kompanec***

Institute of Geology Ukrainian Academy of Sciences  
Jkesj Gonchara 55, UA 01054 Kiev, Ukraine

***Miron S. Kovalchuk***

Institute of Geology Ukrainian Academy of Sciences  
Jkesj Gonchara 55, UA 01054 Kiev, Ukraine

**ABSTRACT.** The article presents a study of copper ore from western Ukraine aimed at explanation of possibilities of their exploitation for the color metallurgy development during the period of Tripolye culture. It gives a short characteristics of lithological, mineralogical, and geochemical composition of copper ores from the Dneper area, Volhynia, and the Carpathians plateau. It further presents results of chemical and spectral analysis of ore-bearing rocks, evaluation of its current state and potential possibilities of their use in the past.

Based upon a statement that metal objects produced during the existence of the Tripolye culture were made of pure copper two methods of its procurement were considered: (a) from a virgin copper, and (b) from oxygenated copper ore of sedimentary origin in which a small number of admixtures was noticed.

The paper shows the potential of studies aimed at explanation of the correlation between contemporary and past copper ores and some copper goods from archaeological sites of the Tarnopol region.

---

<sup>1</sup> Pracę przygotowano do druku w ramach projektu 1HO1GO5912.

Początki oraz wczesne etapy rozwoju metalurgii miedzi na terenie Ukrainy już od dawna koncentrują uwagę badaczy. Wśród znalezisk archeologicznych pochodzących z tego obszaru najważniejsze i najciekawsze są wyroby metalowe kultury trypolskiej – pradziejowe wyroby miedziane z terenu Ukrainy Prawobrzeżnej i Mołdawii.

Dotychczas osiągnięto znaczne sukcesy w dziedzinie klasyfikacji trypolskich wyrobów metalowych (ujawniono ich związek ze spokrewnionymi bałkańskimi i południowokarpaccymi ośrodkami kulturowymi). Wykonano dużą ilość badań spektroanalitycznych i metalograficznych<sup>2</sup>.

Do chwili obecnej otwarte pozostaje jednak pytanie o możliwości eksploatacji pokładów rud miedzi, które byłyby źródłem surowcowym do produkcji w pradziejach na terenie Ukrainy. E. Czernych i W. Ryndina uważają, że miedź w sztabkach i wyroby dostawały się na tereny zamieszkałe przez ludność trypolską od sąsiadów z południa. W związku z tym autorzy są zdania, iż kultura trypolska nie znała metalurgii, a opanowała jedynie obróbkę metali (wytwarzanie wyrobów z surowca importowanego)<sup>3</sup>. W. Klochko przypuszcza natomiast, że ludność trypolska posiadała wiedzę metalurgiczną i eksploatowała kopalnie rud w strefie Przykarpacia i Wołynia<sup>4</sup>.

Ostatnio archeolodzy i geochemicy Narodowej Akademii Nauk Ukrainy przeprowadzili wspólne badania dotyczące archeologicznych znalezisk wyrobów miedzianych w celu ustalenia pochodzenia ich surowca. Ważną pozycję w tych studiach zajmuje rewizja i sprecyzowanie danych geologicznych oraz geochemicznych o pokładach miedzi rodzimej oraz rud miedzionośnych na terenie Ukrainy. Pierwsze badania geologiczne złóż miedzi na zachodzie Ukrainy przeprowadzili polscy geolodzy, którzy ogólnie scharakteryzowali rudy Wołynia, Naddniestrza i Przykarpacia.

Późniejsze badania wykonali miejscowi geolodzy, precyzując między innymi cechy mineralogiczno-geochemiczne wychodni rud, co pozwoliło ocenić możliwości ich wykorzystania jako bazy surowcowej w okresie funkcjonowania kultury trypolskiej, a także w późniejszych epokach historycznych. Pośród wymienionych wyżej wychodni rud słabo zbadany jest rejon znacznej mineralizacji miedzionośnej w obrębie Zakarpacciego Obwodu Ukrainy, którego charakterystyka zostanie podana niżej.

Należy nadmienić, iż kwestia możliwości wykorzystania obecności rud miedzi na terenie Ukrainy zachodniej do produkcji metali kolorowych w dalekiej przeszłości musi być rozpatrywana na innej płaszczyźnie niż rozwiązywane przez geologów zagadnienie bazy surowcowej dla potrzeb współczesnego przemysłu. Wydaje się, że dawni górnicy nie posiadali wiedzy o składzie mineralnym rud miedzionośnych. Głównym kryterium obecności złóż miedzi dla ludności pradziejowej mogło być

<sup>2</sup> Czernych 1966; Ryndina 1971; 1998.

<sup>3</sup> Czernych 1966, s. 143; 1978, s. 388; 1989, s. 1430; Ryndina 1971, s. 142; 1998, s. 16–18.

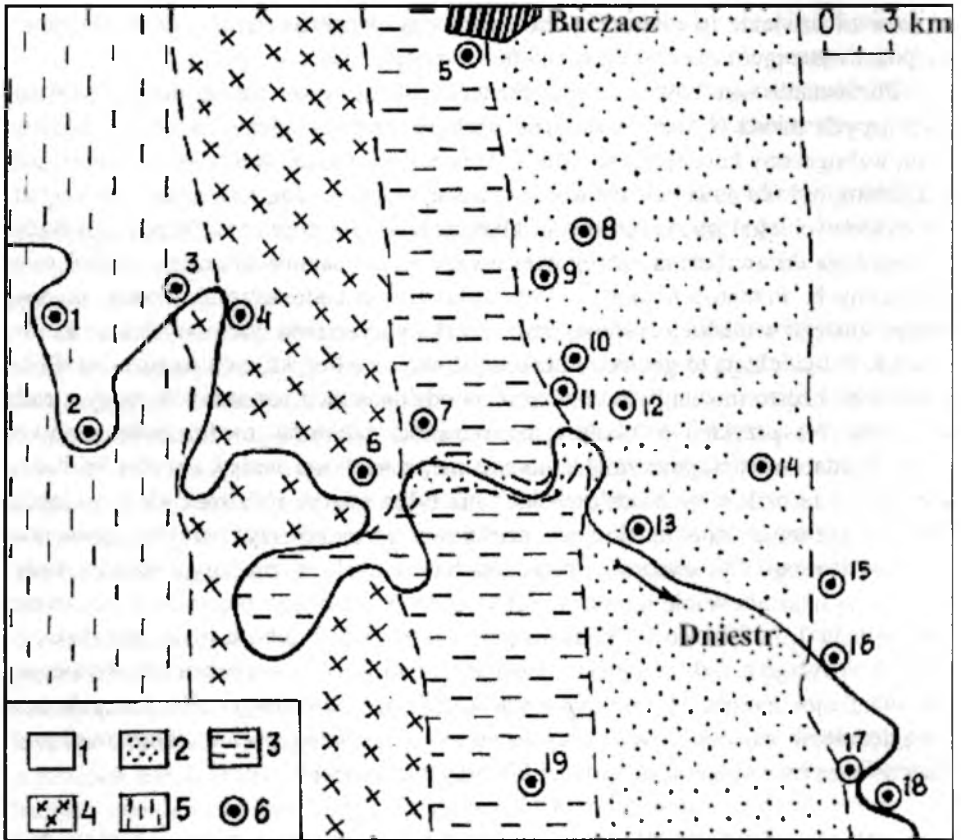
<sup>4</sup> Klochko 1994, s. 96–132.

zielone zabarwienie (o różnych odcieniach), charakterystyczne dla stref utleniania, rozpoznawane przez obecność malachitu, rzadziej azurytu.

Porównanie wyników analizy spektralnej utlenionych i nieutlenionych skał zawierających miedź o różnym składzie litologicznym świadczy, iż skały utlenione mają wzbogacony koncentrat naturalny. Właśnie ten rodzaj skał, z dużą zawartością malachitu, był dla dawnych wytwórców ważnym surowcem, szczególnie w wypadku osadowych skał miedzionośnych. Okoliczność ta zmusza współczesnego badacza-geologa do zwrócenia szczególnej uwagi na geochemię utlenionych skał miedzionośnych. Przeprowadzone w 1999 roku badania terenowe dowodzą, iż dość trudno znaleźć w odsłonięciach naturalnych skały z cechami utlenionych siarczanów miedzi. Potwierdzają to geolodzy „przemysłowi”, według których jeszcze 30–40 lat temu dość często można było zauważyć w odsłonięciach naturalnych strefy z rudą utlenioną. Na przykład w okolicy miejscowości Jabłonów można było napotkać skały w znacznym stopniu zmalachityzowane, z wielkimi wrostkami miedzi rodzimej. Obecnie brak w tych odsłonięciach nie tylko miedzi rodzimej, ale i nacieków malachitu, chociaż same odsłonięcia częściowo się zachowały. Jednym z powodów ich zaniku mogła być dynamika procesów naturalnych, w znacznym stopniu wpływająca na ukształtowanie terenu nawet w okresie ostatniego pięciolecia (rozmycie, akumulacja itp.). Dlatego też podczas prac terenowych i doboru materiału skalnego zwracano uwagę przede wszystkim na skały utlenione, a w wypadku ich nieobecności – na nieutlenione. Wyniki nowych badań geologiczno-geochemicznych oraz uwzględnienie danych z badań dotychczasowych pozwalają scharakteryzować podstawowe cechy wychodni rud miedzi Ukrainy zachodniej:

**I. Naddniestrzańskie wychodnie rud miedzi** występują w granicach płyty Wołyńsko-Podolskiej, zachodniej części Tarczy Ukraińskiej i wschodniej części Obniżenia Halicko-Wołyńskiego. W ujęciu fizjograficznym odpowiada to Wyżynie Podolskiej, która jest działem wodnym Dniestru i południowego Bugu. W części naddniestrzańskiej głębokość rozczłonkowania erozyjnego sięga 200 m. Można tu zaobserwować doliny kanionopodobne (jary) Dniestru i jego dopływów. Czwartorzędowe warstwy osadowe nakrywają teren potężną pokrywą w postaci szarych i szarobrunatnych ilów, warstw aluwialnych, a także lessów i lessowych ilów piaszczystych na dawnych terasach Dniestru i jego dopływów. Właśnie w okresie czwartorzędu powstają tu najstarsze osiedla ludzkie, których pozostałości napotyka się w deluwialno-proluwialnych osadach Naddniestrza.

W płaszczyźnie tektonicznej rudy miedzi występują w południowej części wołyńsko-podolskiego krańca Platformy Wschodnioeuropejskiej, w pobliżu Zapadliska Przykarpackiego. System uskoków, ograniczający odrębne bloki, rozciąga się w kierunku południowym, północno-zachodnim i północno-wschodnim. W profilu stratygraficznym strefa miedzionośna występuje w warstwie dewonu dolnego, co można zaobserwować na brzegach Dniestru i jego dopływów. Miąższość dewonu dolnego wynosi tu około 500 m. Warstwa ta występuje w formie czerwonych osadów te-



Ryc. 1. Schematyczna mapa geologiczna z odsłonięciami rud miedzi dewonu dolnego na terenie Nad-dniestrza (podział stratygraficzny wg V. Narbutas 1984) Rys. V. Manichev

**Horyzonty dewonu:** 1 – ostrejski, 2 – styński, 3 – wyżyłowski, 4 – jazłowiecki, 5 – ustecki.

**Wychodnie skał miedzianych na odcinkach:** 1 – Wystria, 2 – Dołyna, 3 – Styhła, 4 – Stenka, 5 – Buczacz, 6 – Wozyłów, 7 – Kostelniki, 8 – Nowositki, 9 – Duliby, 10 – Żybrody, 11 – Beremiana, 12 – Chmielowa, 13 – Łytlacze, 14 – Sadki, 15 – Czernonograd, 16 – Usteczko, 17 – Horodok, 18 – Iwane-Zołote, 19 – Raszków

Fig. 1. Diagrammatic geological map with copper ore outcrops of Prydnestrovie Lower Devonian (stratigraphic topography by V. Narbutas 1984). By V. Manichev

rygenicznych i odpowiada serii dnieszrańskiej w granicach warstw praskich i emskich. Poniżej złoża te przekształcają się w warstwy lochkowskie, w obrębie których wydziela się szereg horyzontów: chmielewski, usteczkowski, iwaniewski, czortkowski<sup>5</sup>. Zgodnie ze schematem stratygraficznym<sup>6</sup> wystąpienia rud miedzi pojawiają się w granicach horyzontów: czortkowskiego, jazłowieckiego, wozymowskiego, styńskiego i ostrejskiego. Osady serii dnieszrańskiej rozciągają się w kie-

<sup>5</sup> *Geologicheskaya istoriya*, s. 199.

<sup>6</sup> Narbutas 1984, s. 136.

runku południowo-zachodnim od Tarnopola do linii Halicz – Czerniowce. Na tym obszarze głębokość występowania dewonu dolnego waha się od 0 do 40 m na lewym brzegu Dniestru i nieco więcej na prawym. W odsłonięciach naturalnych z reguły obecne są odrębne części dewonu dolnego.

Po raz pierwszy wychodnie rud miedzi na obszarze Naddniestrza zbadane zostały w 1936 roku przez geologów z Polskiego Instytutu Geologicznego. Następnie badania prowadzili T. Nikulina (1949), A. Lurje (1962), L. Birjuliwa (1963), D. Chruszczow, H. Kompanec (1985–1986). Na tym terenie stwierdzono ponad 20 wychodni skał rudonośnych (ryc. 1), w niektórych przypadkach z podwyższoną mineralizacją ołowiową. Ogólna powierzchnia objętego badaniami terytorium wynosi około 600 km<sup>2</sup>. Złoża zawierają skały złożone z piaskowców (do 23%), mułowców (do 37%) i iłowców (do 40%). Charakterystyczna jest tu niejednorodność miąższości oraz składu w przebiegu podłużnym i poprzecznym warstw. Często są tu wyklinowania i zastąpienia facjalne jednych odmian drugimi.

Wszystkie znane ślady rud odpowiadają kilku nawarstwieniom skał szarych występujących wśród warstw czerwonych. Miąższość rudonośnych nawarstwień na powierzchni zalegania jest niejednorodna. Składają się one głównie ze skał jasnoszarych i szarych, dosyć często gruboławicowych piaskowców kwarcowych. Razem z nimi pojawiają się soczewki ciemnoszarych mułowców i iłowców. Powierzchnia występowania rud miedzi w obrębie każdego z horyzontów charakteryzuje się płytkością. Szare piaskowce miedzionośne pochodzenia aluwialnego występują w postaci soczewek. Dosyć często w piaskowcach widoczne jest jednokierunkowe warstwowanie skośne.

Skład petrograficzny szarych piaskowców i czerwonych mułowców jest podobny – różnią się one tylko barwą.

Mułowce i iłowce występują jako wyklinowujące się soczewki o małej miąższości, zawierające na płaszczyznach warstwowania wrostki organiczne o czarnej barwie. Wrostki te są drobnoziarniste, zawierają siarczki miedzi, ołowiu, żelaza i występują w postaci chalkozynu, chalkopirytu, galeny i pirytu. W niektórych skałach siarczany miedzi i ołowiu koncentrują się w pobliżu resztek organicznych.

Odsłonięcia rud miedzi obserwuje się w największych masywnych piaskowcach kwarcytowych, ale w znacznie mniejszych ilościach. Występują tu one w formie rzadkich wrostków, małych rozmiarów soczewek i nalotów kalcytu na płaszczyźnie pęknięć. Miąższość pojedynczych soczewek skał ilastych wynosi 1–2 cm, natomiast miąższość ogólna – do 1,5 m, a długość do 100–150 m. Reprezentowane są one przeważnie przez iłowce z nierównomiernymi wtrętami rudnymi, które zawierają 7–8% miedzi, przy średniej zawartości w przedziale 1,0–1,5%.

Piaskowce, a także mułowce i iłowce z różnych odsłoneń, tylko nieznacznie różnią się składem mineralnym, cechami strukturalno-teksturalnymi oraz stopniem segregacji i obtoczenia materiału plastycznego.

Tabela 1

Wyniki analizy chemicznej skał miedzionośnych Naddniestrza (%)

Table 1

The Prydnestrovie Devonian cuprous rocks chemical analysis results (%)

Związek chemiczny	Nr wzorca mineralnego, facja, miejsce pobrania próby					
	próba D-51 piaskowiec – koryto rzeczne obszar M-12 lewy brzeg rzeki Jangorik	próba D-66 piaskowiec szary – koryto rzeczne obszar M-18 lewy brzeg rzeki Dniestr	próba D-68 piaskowiec szary obszar M-18 lewy brzeg rzeki Dniestr	próba D-70 piaskowiec szary – koryto rzeczne obszar M-18 lewy brzeg rzeki Dniestr	próba D-71 piaskowiec szary – koryto rzeczne obszar M-18 lewy brzeg rzeki Dniestr	próba D-96 piaskowiec szary – koryto rzeczne obszar M-25 lewy brzeg rzeki Dzurin
SiO <sub>2</sub>	86,32	88,80	86,64	85,96	72,40	86,88
TiO <sub>2</sub>	0,32	0,21	0,28	0,39	0,74	0,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,17	4,00	4,89	6,75	10,93	5,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	0,55	0,9	0,87	1,85	0,95
CaO	1,37	1,49	1,16	0,57	0,60	0,46
MgO	1,14	0,97	3,07	1,14	5,60	1,05
K <sub>2</sub> O	0,48	0,61	0,70	1,02	2,00	0,80
Na <sub>2</sub> O	0,98	0,76	0,70	0,90	0,92	0,76
FeO						
MnO	0,08	0,11	0,08	ślad	ślad	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,05	0,11	0,09	0,09	0,06
strata przy nagrzewaniu SO <sub>3</sub>	1,47	1,11	0,61	1,04	2,57	1,64
Σ	99,57	100,17	100,41	100,10	100,31	100,09
S <sub>ogólny</sub>	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad
S						
C <sub>ogólny</sub>	0,09	0,14	0,13		0,64	0,14
CO <sub>2</sub> karbonatny	0,44	0,71	0,68	0,62	0,03	0,22
C <sub>organiczny</sub>						
SiO <sub>2</sub>						
CuO	0,34	0,36	0,34	0,39	0,88	1,03
H <sub>2</sub> O	0,07	0,30	0,12	0,36	1,06	0,30

Piaskowce występują często w odsłonięciach miedzionośnych, których miąższość waha się od 0,1 do 6 m. Z reguły są to skały drobnziarniste o szarym i czerwonym zabarwieniu, czasem z naciekami malachitu na powierzchni (fot. 2). W składzie mineralnym dominuje kwarc (75–90%). Występują tu także skalenie (mikroclin, oligoklaz, ortoklaz) oraz mika w postaci drobnych łusek muskowitu, biotyty, a także chloryt.

Materiał klastyczny zajmuje nieznaczną objętość; występują tu okruchy skał ilastych, krzemionkowych, łupków, a niekiedy skał efuzywnych. Dominuje spoiwo

krzemionkowe, kalcytowe, ilasto-żelaziste i marglowe. Wśród nieznacznej domieszki minerałów akcesorycznych stwierdzone zostały pojedyncze ziarna cyrkonu, rutyłu, turmalinu, granatu, spineli, hematytu, leukoksenu.

Mułowce występują najczęściej w przeławieniach, gdzie ich objętość wynosi do 40–50% miąższości ogólnej. Posiadają one barwę czerwono-brunatną, szarą, zielono-szarą, plamistą. Pod względem składu mineralnego odpowiadają one mułowcom kwarcowym (75–90%), z niewielką domieszką (7%) skaleni i minerałów grupy mik (muskowit, biotyt) (do 15%). W matriksie ilastym stwierdzono głównie montmorillonit i hydromiki. Minerale autogeniczne reprezentowane są przez kwarc, hydrogetyt, chalcedon, baryt oraz minerale węglanowe. Zestaw minerałów akcesorycznych na ogół odpowiada zestawowi skał piaszczystych.

Łowce mają barwę szarą, czerwono-brunatną, przypominają czasem łupki o składzie mikowym. Miąższość warstw waha się od 0,5 do 4 m. Wśród minerałów występują domieszki (do 5–10%) o frakcji mułowcowej. Minerale o tej frakcji stanowią 85–90%, odnotowano wśród nich hydromiki, biotyt, chloryt, a także kwarc i skalenie. Skład chemiczny minerałów akcesorycznych i autogenicznych jest zbieżny ze składem chemicznym piaskowców i mułowców.

W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny skał kompleksu stryjskiego. Wyniki analizy chemicznej wskazały na zawartość  $\text{SiO}_2$  rzędu 89%,  $\text{CaO}$  12%,  $\text{MgO}$  3,6%,  $\text{FeO}$  z reguły przewyższa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i wynosi 1,3%. Zwraca tu uwagę jednolitość składu chemicznego piaskowców różnych typów facjalnych, w przekroju oraz powierzchni zalegania.

W ilastych piaskowcach miedzionośnych zawartość  $\text{SiO}_2$  nie przekracza 68%, przy wartości minimalnej 54%, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  waha się nieznacznie w przedziale 0,99–1,24%. Skład chemiczny skał mieszanych jest podobny do składu skał piaszczystych. Iły miedzionośne zawierają około 0,8%  $\text{TiO}_2$ ; 2,7%  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,65%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,11%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Zawartość  $\text{CuO}$  zmienia się w przedziale wartości 0,005–0,4%. Skład chemiczny łowców nie różni się w sposób istotny od składu chemicznego mułowców dolnostebnickiego kompleksu Przykarpacia, z pewnymi odstępstwami (na przykład zawartość  $\text{MnO}$  jest dwukrotnie mniejsza, a  $\text{CaO}$  dziesięciokrotnie, natomiast  $\text{K}_2\text{O}$  jest o połowę więcej).

Na obszarze naddniestrzańskiej strefy występowania rud miedzi większość wychodni znajduje się przeważnie na lewym brzegu rzeki. Na prawym brzegu zauważono jednak znaczne ślady rud w rejonie miejscowości Raszków. Do najznaczniejszych zaliczyć można wychodnie skał rudonośnych w rejonach miejscowości: Semakowce, Usteczko, Iwane-Zołote (fot. 1), Łytiacze, Chmielowa, Żybrody, Horodnica, Czerwonograd, Szuturlynce. Maksymalne ilości  $\text{Cu}$  w piaskowcach (miejscami do 18%) odnotowali polscy geolodzy w rejonie miejscowości Iwane-Zołote. Miąższość warstwy rudonośnej wychodni Semakowce wynosi 2 m, a długość 350 m. Zawartość  $\text{Cu}$  w mułowcach nie przekracza 0,5% i występuje w formie malachitu. W wychodni Szuturlynce miąższość mułowców i piaskowców zawierających  $\text{Cu}$

wynosi około 6–7 m. Naloty malachitu są tu oznaką rozpoznawczą obecności Cu, której zawartość osiąga 1%. W miejscowości Iwane-Zołote piaskowce i itowce zawierają rudy Cu, na co wskazuje obecność malachitu i azurytu. Analiza mineralogiczna ujawniła natomiast występowanie chalkozynu. Maksymalna zawartość Cu w piaskowcach wynosi około 8%, a minimalna około 0,3%.

Wychodnia Łytiacze charakteryzuje się obecnością piaskowców szarych i itowców o ogólnej miąższości do 3700 m. Odstąpienia rud miedzi spotyka się w różnych wychodniach w postaci malachitu na płaszczyznach nawarstwienia, w formie nalotów i wrostków. Przy znacznej rozciągłości warstwy rudonośnej (do 1 km) zawartość miedzi nie przekracza 0,5%. Dostrzega się tu podwyższoną ilość ołowiu (0,3%); niekiedy oprócz malachitu obecny jest również tenoryt.

W wychodni Chmielowa występują szare piaskowce i mułowce o miąższości do 1,5 m. Zawartość minerałów Cu – malachitu i azurytu – jest tu dość niska i wynosi nie więcej niż 0,2%.

W miejscowości Żnibrody, położonej na zboczu głębokiej doliny, odstąpienie skalne rozciąga się na długości 0,5 km. Występują tu piaskowce szare i czerwone, mułowce i itowce. Cu pojawia się tutaj w postaci malachitu, nie przekraczając setnych części procenta – tylko w pojedynczych wychodniach wzrasta ona do 7%.

Wychodnia Usteczko uznana jest za najbogatszą w Cu. Występują tu piaskowce o zabarwieniu jasnoszarym i różowo-brunatnym. Ich miąższość waha się od 2 do 5 m, a rozciągłość do 1,5 km. W tej wychodni rudnej spotyka się malachit, azuryt, chalkozyn i bornit. Zawartość Cu w skałach stanowi 2,4%, wynosząc średnio 0,54%. Razem z siarczanami występuje tu galena i sfaleryt. W rzadkich soczewkach itowców i mułowców maksymalna zawartość mogą wzrastać do 6%, przy średniej zawartości 2,5%. W rudzie miedzionośnej obserwuje się Pb w ilościach do 7% i Ag do 0,005%.

Głównymi minerałami miedzi są chalkozyn, chalkopiryty, bornit, malachit, kowelin i azuryt. Oprócz nich szeroko rozpowszechnione są: minerały Pb – galena, i zawierający Fe – piryty.

**Chalkozyn ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )** występuje częściej w piaskowcach, mułowcach i itowcach, tworząc wrostki o rozmiarach do 2 mm, soczewki i żyłki, a także wtrącenia w formie spoiwa rozmieszczonego między ziarnami materiału klastycznego. Chalkozyn jest tu obecny w postaci ziaren o okrągłej oraz nieregularnej formie, średnicy od 0,006–0,03 do 0,3 mm. Niekiedy tworzy on w pirycie sieć gęstych żyłek. W piaskowcach miedzionośnych w miejscowości Usteczko można niekiedy zauważyć występowanie zamiast chalkopiryty chalkozynu, który zawiera do 70% Cu, 17% S, 0,20% Fe i 0,30% Pb. W rzadkich przypadkach chalkozyn ma postać kongrecji pokrytych warstewką malachitową, w pęknięciach, w których występuje bornit.

**Chalkopiryty ( $\text{CuFeS}_2$ )** pojawia się najczęściej w odstąpieniach rud w miejscowości Raszków, gdzie występuje w postaci kryształów o wielkości 1–2 mm, w paragenzie z kalcylem. Minerale ten spotyka się w skałach piaszczystych w postaci zia-



ren o wielkości do 0,3 mm, chaotycznie rozproszonych w spoiwie. Brzegi ziaren są nierówne; w pęknięciach chalkopiryt występuje czasami zamiast chalkozynu. Oprócz miedzi chalkozyn zawiera Fe oraz nieznaczną domieszkę Ni i Mg.

**Bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) i kowelin ( $\text{CuS}$ )** obecnie pojawiają się rzadziej. Bornit formuje drobne ziarna reliktowe albo nieciągłe otoczki. Ziarna osiągają wielkość około 0,1 mm. Mineral ten występuje głównie wśród chalkozynu i kowelinu, rzadziej – razem z galeną i chalkopirytem. Kowelin obecny jest w postaci bardzo drobnych ziaren o nieregularnej formie.

**Malachit ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) i azuryt ( $\text{Cu}_3[\text{CO}_3\text{OH}]_2$ )** są minerałami wtórnymi, które powstały przez utlenienie pierwotnych siarczanowych minerałów Cu, już po uformowaniu się skał zawierających rudę. Malachit tworzy nagromadzenia o zielonej barwie, które z reguły pojawiają się na płaszczyznach warstwowania skał miedzionośnych, szczególnie wzbogaconych o substancje organiczne. Mineral ten występuje w postaci warstw, skorup, wrostków w spoiwie piaskowców (fot. 3b), igieł albo agregatów promienisto-włóknistych. W jego skład wchodzi do 53% CuO, 1,46%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i 3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Azuryt spotykany jest rzadziej, przede wszystkim w piaskowcach. Mineral ten formuje warstewki, drobnokrystaliczne i ziemiste skupiska na powierzchni piaskowców, mułowców i iłowców. Zawartość CuO w tych złożach ocenia się na 45%.

**Galena (PbS)** obecna jest w żyłkach rudnych, często w paragenezie z chalkopirytem (wychodnia Raszków). Są to zazwyczaj drobne, rozproszone wrostki o rozmiarach ziaren w przedziale od 0,2 do 10 mm i zawartości do 2%, co powoduje zwiększenie zawartości ołowiu w skałach. W rudach miedzi w miejscowościach Łytiacze i Horodnica galena tworzy soczewki o długości do 10 cm i szerokości 0,5 cm.

**Piryt ( $\text{FeS}_2$ )** jest szeroko rozpowszechniony w skałach dewonu, szczególnie w mułowcach i iłowcach, w formie drobnych, ale obficie występujących wrostków, a w rejonie miejscowości Raszków obecny jest także w piaskowcach razem z galeną i chalkopirytem.

Według danych E. Lazarenki<sup>7</sup> w niektórych wąwozach i na zboczach dolin rzecznych można zauważyć w nieutlenionych skałach rudnych tenoryt i kupryt ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

Wyniki analizy spektralnej skał o zróżnicowanym składzie litologicznym zawierających rudę Cu wskazują klarkowe zawartości dla większości składników (tab. 2). Najniższe zawartości (prawie trzykrotnie niższe od klarkowych) odnotowuje się dla Sn i Cr. Natomiast zawartość miedzi wzrasta pięciokrotnie, a baru dziesięciokrotnie. Maksymalną zawartość Cu, V, Ni i La obserwuje się w mułowcach rudnych; Cr i Co – w iłowcach rudnych, a Mn i Ba – w piaskowcach. Praktycznie nie obserwuje się Sc, Hf, Re, Hg oraz Ge. Oprócz Cu i Pb skały te charakteryzują się wyższą zawartością Y (0,5–0,8% w pobliżu miejscowości Usteczko). Dostrzega się wzajemny zwią-

<sup>7</sup> Lazarenko, Srebrodolskiy 1969, s. 346.

Tabela 2

Wyniki analizy spektralnej skał miedzionośnych Naddniestrza (%)

Table 2

The Prydnestrovie cuprous rocks spectrum analysis results (%)

Pierwiastki chemiczne	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 4	Nr 5	Nr 6	Nr 7	Nr 8	Nr 9	Nr 10
Si	26	26	26	28	35	40	35	26	20	15
Al	10	10	10	10	6	3	4	10	6	3
Mg	2	2	2,5	2	1	0,5	1,5	2	1	0,4
Ca	1	1	1	0,5	2	1	1,5	1	0,2	0,2
Fe	1,5	1,8	2,5	2,5	2,5	1	1	1,8	2,5	1
Mn	0,04	0,04	0,04	0,004	0,05	0,02	0,08	0,04	0,03	1
Na	0,4	0,4	0,6	0,8	0,6	0,6	0,7	0,4	0,6	-
Ni	0,006	0,006	0,006	0,015	0,004	0,004	0,01	0,18	0,01	0,0004
Co	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,002	0,00	0,003	0,0006
Ti	0,4	0,6	0,5	0,5	0,04	0,3	0,5	0,4	0,2	0,5
V	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,015	0,021	0,013	0,001
Cr	0,01	0,008	0,008	0,01	0,006	0,006	0,006	0,4	0,008	0,002
Cu	0,07	0,09	0,2	0,2	0,04	0,03	0,2	1	0,8	0,25
Pb	0,002	0,003	0,003	0,003	0,001	0,003	0,001	0,09	0,009	0,002
Zn	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01	-	-	0,01
Ga	0,003	0,003	0,002	0,005	0,002	0,002	0,001	0,003	0,003	0,0001
Be	śląd	0,001	0,25	0,001	0,001	0,001	śląd	0,001	0,0003	0,0001
Ba	0,2	0,25	0,008	0,1	0,25	0,15	0,3	0,04	-	0,1
B	0,008	0,008	0,6	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,004	-
Sn	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0001	0,0001	-
Mo	0,001	0,0006	0,0012	0,0006	0,0007	0,0006	0,0007	0,0005	0,0008	0,0003
Nb	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0006	0,0004
Bi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0001
Zr	0,06	0,06	0,08	0,03	0,04	0,1	0,1	0,04	0,5	0,004
OSb	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0001	-

Odcinki: Usteczko (Nr 1-3 – iłowce; Nr 4-5 – mułowce; Nr 6-7 – piaskowce); Iwane-Zołote (Nr 8 – iłowiec; Nr 9 mułowiec); Bilcze-Iwane (Nr 10 – piaskowiec).

zek tego ostatniego z substancją organiczną, której zawartość osiąga czasami 10-15%. Należy zwrócić uwagę na często spotykany wzrost zawartości Ba i P, co wiąże się bezpośrednio z obecnością resztek ryb pancernych w skałach.

Z wyjątkiem skał rudonośnych, zawierających malachit i azuryt, ilość Cu z reguły nie przewyższa 1%. Jednak najczęściej Cu spotyka się w iłowcach, iłowcach zawierających substancję organiczną oraz mułowcach. Zawartość Pb nie przewyższa setnych części procenta, a Ni i Ba w rzadkich przypadkach sięga 0,1%.

Korelacja geochemiczna kompleksów warstwowych licznych wychodni rud zawierających Cu świadczy o znacznym zróżnicowaniu współwystępowania pier-

wiastków chemicznych. Określa się to przez stopień zwietrzenia i hydrodynamiczne warunki osadzania się oraz typy skał. Na przykład maksima zawartości Ni, V, Co, Li, Sn, Pb, Bo, Cr występują w skałach ilastych; Ti i Zn występują w piaskowcach; Ba, Cu, Sr tworzą grupę pierwiastków spotykanych w piaskowcach i w mułowcach. W skałach miedzionośnych (piaskowce oraz iłowce) miejscami występuje więcej Cu, Pb, Y, Mo, co spowodowane jest geochemią procesów sedymentacji i osobliwością wyjściowego materiału macierzystego<sup>8</sup>.

Geochemiczna korelacja pierwiastków chemicznych może różnić się również w granicach wychodni. Dla usteckiego kompleksu warstwowego charakterystyczny jest rząd korelacyjny Cu, Mo, V. W wychodni Chmielowa wydzielić można grupy: Ti, Zn, Cr i Cu, Mo, Pb. W ostatnim przypadku trwały związek Cu i Mo wskazuje na oddziaływanie substancji organicznej i procesów hipergenicznych. Na równi z maksymalną zawartością Cu i Mo wzrasta obecność P i Y, co w skałach piaszczystych wiąże się z obecnością kości ryb.

Drugi przykład (miejscowość Usteczko) świadczy o istnieniu innych rzędów korelacyjnych. Cu znajduje się tu w rzędzie reprezentowanym przez V, B, Ni, Ti, Cr, Se, Co, Su, Li. Drugą grupę stanowią Y, Yb, Zn, Mo; a trzecią – Mn, Sr, Pb. Na innych wychodniach można dostrzec rzędy pokrewne lub odmienne temu zestawowi pierwiastków chemicznych.

Wyżej wymienione właściwości korelacji geochemicznej skał o zróżnicowanym składzie litologicznym w obrębie odstonień rud Cu świadczą o złożoności ich wykorzystania do interpretacji składu chemicznego metalowych zabytków archeologicznych. Widocznie w takim przypadku główną rolę powinna odgrywać ilościowa zawartość pierwiastków chemicznych i ich lokalizacja w rudzie oraz w otrzymanym z niej metalu.

Na podstawie analizy składu chemicznego skał miedzionośnych Naddniestrza można przypuszczać, że otrzymany z nich metal powinien być reprezentowany przez Cu, a w rzadkich przypadkach przez brąz, stop Cu-Pb. Całkowity brak Bi, tysięczne części procenta Sn oraz prawie całkowity brak As w skałach to główne kryterium geochemiczne do ustalenia związku genetycznego metalu prądziejowego ze złożami miedzionośnymi Naddniestrza.

**II. Zapadlisko Przykarpackie**, należące do systemu wypiętrzeń alpejskich Eurazji, ze względu na położenie i charakter wypełnienia kompleksu formacji stanowi zewnętrzną depresję przedgórską. Struktura ta otacza masyw Karpat od wschodu, północy i południa. Za współczesną granicę łuku Karpat uważa się linię nasunięcia karpackiego. Zewnętrzna granica zapadliska, z krańcami południowo-zachodnimi Platformy Wschodnioeuropejskiej, przebiega wzdłuż przerywanej linii kulisowo rozmieszczonych uskoków i fleksur, które prawdopodobnie odtwarzają pęknięcia głębinowe. Szerokość łuku Karpat na terenie Ukrainy wynosi do 40 km w częściach

<sup>8</sup> Nikiphorova i inni 1972, s. 262.

północno-zachodniej i środkowej, a w krańcowej części południowo-wschodniej – 4 km.

Do niedawna przyjmowano dwuczęściowy schemat podziału łuku karpackiego, według którego wyodrębnić można strefy: wewnętrzną i zewnętrzną. Pierwsza z nich stanowi część fałdowego obszaru Karpat, pochodzącą z neogeńskiego nagromadzenia molasowego. Razem z fundamentem fliszowym zostały one spiętrzone w fałdy, a także złożone nasuniętymi płaszczowinami i poprzecznymi uskokami oraz zgrupowane w pokrywy o mniejszych rozmiarach. Druga, wygięta krawędź platformy z kompleksem molasowym została słabo dotknięta procesami fałdowania.

W odróżnieniu od strefy zewnętrznej – autochtonicznej, strefa wewnętrzna jest allochtoniczna, ze zwykłą dla Karpat Wschodnich wergencją północno-wschodnią.

W Zapadlisku Przykarpackim wyróżnia się dwie formacje<sup>9</sup>: dolnomolasową haloidalną (solonośno-haloidalno-terygeniczną) i górnomasową (haloidalno-terygeniczną). Pierwsza z nich formowała się na wczesnoorogenicznym, druga – na późnoorogenicznym etapie rozwoju karpackiego systemu geosynklinalnego.

Stosownie do składu materialnego, z uwzględnieniem warunków paleogeograficznych, w formacji dolnomolasowej występują 4 subformacje: morska haloidalno-terygeniczna o szarej barwie, gipsonośna (warstwy polanickie), morska terygeniczo-solonośna (kompleks worotyszczeński), morska miedzionośna czerwono-terygeniczna (warstwy stebnickie) oraz morska solonośno-terygeniczna (warstwy balickie). Formacja górnomasowa zawiera cztery subformacje: morską piaszczysto-ila-sto-marglistą (warstwy bohorodczańskie), solonośną (warstwy tyraskie), morską szarą piaszczysto-ila-stą (warstwy kosowskie) i kontynentalno-morską szarą piaszczysto-ila-stą (warstwy daszawskie). Wiek miedzionośnej formacji czerwono-terygenicznej (warstwy stebnickie) początkowo uważany był za burdygalski (egenbur-ski)<sup>10</sup>. Zgodnie z nowymi danymi stratygraficznymi<sup>11</sup> wiek warstw stebnickich zaliczono do wieku ottanganskiego<sup>12</sup>.

Na ogół warstwy stebnickie reprezentowane są przez skały terygeniczne. Przeważają tu skały ilaste i mieszane mułowcowo-piaszczysto-ilaste. W podrzędnych ilościach stwierdzono tu piaskowce, znacznie rzadziej zlepieńce i grawelity. Skały te są źle wysortowane, o szarym i czerwonym zabarwieniu. Pigmentem barwiącym są tu związki Fe, które razem z substancją ilastą pełnią rolę spoiwa skał klastycznych. Miąższość warstw stebnickich wynosi 700–800 m, a w części północno-zachodniej sięga 2500 m.

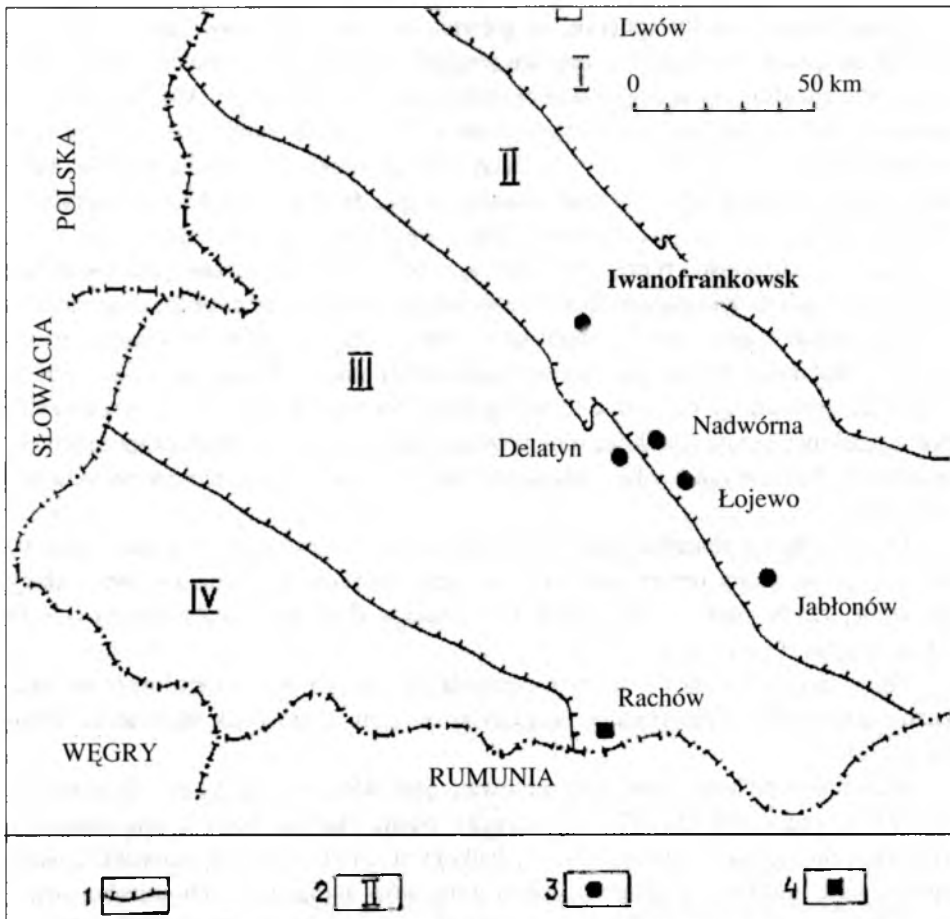
Na terenie Zapadliska Przykarpackiego, w południowo-wschodniej i centralnej jego części, mineralizacja Cu badana była na obszarach: Nadwórniańskim, Łojew-

<sup>9</sup> Khrushchov, Kompanec 1988, s. 196.

<sup>10</sup> Burov i inni 1971, s. 42-54; Krashennikov 1971, s. 150.

<sup>11</sup> Andreyeva-Grigorovich, Stupnickiy 1976, s. 139; Venglinskiy, Goreckiy 1979, s. 174; *Stratigraphiya USSR*, s. 270.

<sup>12</sup> Steininger, Rogl 1982, s. 66–67.



Ryc. 2. Schematyczna mapa rozmieszczenia wychodni rud miedzi w kompleksie stebnickim Przykarpacia i kompleksie diłoweckim Rachowskiego Masywu Krystalicznego (Karpaty). Rys. V. Manichev

I. Obramowanie platformowe Karpat; II. Zapadlisko Przykarpacie; III. Karpaty fliszowe; IV. Łuk Karpat.

1 – granice stref strukturalno-tektonicznych; 2 – strefy tektoniczne; 3 – wychodnia skał miedzionośnych kompleksu stebnickiego; 4 – wychodnia rud pirytów miedzionośnych kompleksu diłoweckiego.

Specjalizacja geochemiczna wystąpień rud miedzi wg danych „Zachód geologii”: Kałusz – Cu(Ag, Pb, Zn, Mn, Ba), Nadwórna – Cu(Ag, Pb, Zn, Mn), Delatyn – Cu(Ag, Mn, Ba, Sr), Jabłonów – Cu(Ag), Łojewo – Cu(Ag, Pb)

Fig. 2. Diagrammatic map of copper ore manifestations location in Predcarpathie Stebnik and Delovet-sky complex of Rakhov crystalline massif (Carpathians). By V. Manichev

skim, Latowieckim, Jabłonowskim, Molodiatyńskim, Delatynskim, Kałuskim (ryc. 2). Rudy Cu na tych obszarach pojawiają się w dwóch poziomach stratygraficznych w przecięciu warstw stebnickich (fot. 3a). Część wychodni znajduje się w górnej części dolnej strefy warstw, w której wydzieliła się jeden horyzont miedzionośny. Większość odsłoneń rud Cu występuje w środkowej warstwie produktywnej, zawierającej na różnych obszarach po 3–4 horyzonty miedzionośne.

Zmineralizowaną Cu spotyka się głównie w szarych piaskowcach deltowych, skałach mieszanych i iłach z domieszką węglistej substancji organicznej. Skały miedzionośne znajdują się w części dolnej profilu osadów deltowych. Mineralizację Cu dostrzec można częściowo w szarych skałach mieszanych, rzadziej – w iłach facji przybrzeżno-morskiej, przeważnie w iłach szarych, niekiedy w skałach mieszanych facji płytkomorskiej. Dla skał miedzionośnych przybrzeżno-morskich i płytkomorskich charakterystyczna jest obecność śladów węglistej substancji organicznej.

Facje miedzionośne reprezentowane są przez określony zestaw podstawowych typów skał, ich ilościową współzależność, formę występowania, miąższość i jednolitość na płaszczyźnie, skład granulometryczny i mineralny oraz właściwości strukturalno-teksturalne. Facje deltowe, jako najbardziej miedzionośne, zawierają do 10% objętości subformacji czerwono-terygeniczej. Reprezentowane są one przeważnie przez piaskowce szare (do 90%) o miąższości od 0,5 do 2–3 m. Małą grupę stanowią warstewki skał szarych o nikłej miąższości (od 0,01 do 0,1 m) i mieszanym składzie oraz iłów.

Osady deltowe charakteryzują się rytmicznością. Sekwencje mają budowę dwudzielną: część dolna reprezentowana jest przez piaskowce, górna zaś przez skały mieszane, rzadko przez muły. Miąższość osadów deltowych waha się od 0,5 do 25 m, średnio wynosząc od 3–5 m.

Skład mineralny iłów o różnym pochodzeniu, w tym miedzionośnych, nie wykazuje istotnych zmian; zmianie ulega tylko wzajemny stosunek minerałów skałowtwórczych.

Materiał okruchowy iłów reprezentowany jest głównie przez kwarc allogeniczny (do 95%), muskowit (5–10%), pojedyncze ziarna skaleni, biotytu oraz minerały akcesoryczne: granat, cyrkon, ilmenit, leukoksen, rutil, turmalin, staurolit, anataz, apatyt, sfen, amfibole, magnetyt. Wśród minerałów autogenicznych szeroko rozpowszechnione są: kalcyt pelityczny i dolomit. W miedzionośnych iłach szarych, oprócz wymienionych wyżej minerałów pojawia się chalkozyn, występujący z reguły w wychodniach zawierających zwęglone resztki roślinne w formie drobnych wtrąceń wśród podstawowej masy skalnej. Oprócz tego ujawniono pojedyncze ziarna chalkopiryty, lelingitu, jalpaitu i smaltynu<sup>13</sup>. Wśród minerałów wtórnych najczęściej zaobserwować można malachit, rzadziej – dygenit, kupryt, kowelin i miedź samorodną, rozwijające się po chalkozynie w strefie utleniania.

Masa podstawowa iłów reprezentowana jest przez minerały ilaste: hydromiki, montmorillonit, rzadziej kaolinit oraz chloryt. Jako domieszka mineralna występuje kwarc.

Skały o składzie mieszanym trudno odróżnić w warunkach terenowych od drobnoziarnistych piaskowców ilastych. Na podstawie składu granulometrycznego można stwierdzić, że skały te reprezentują fację piaskowcowo-mulasto-ilastą.

<sup>13</sup> Khrushchov i inni 1977, s. 48.

Skład mineralny frakcji mułowcowej i piaszczystej skał mieszanych reprezentowany jest, podobnie jak w iłach, przeważnie przez kwarc (90–95%), muskowit i pojedyncze ziarna skaleni, biotyту i minerałów akcesorycznych, wśród których występują pojedyncze ziarna piroksenów. W odmianach szarych występują fragmenty zwęglonych substancji organicznych.

Skład spoiwa skał mieszanych jest zbliżony do składu podstawowej masy iłów, ale z nieco innym stosunkiem minerałów. Charakteryzuje się on wyższą zawartością węglanów w stosunku do iłów, która sięga średnio 20%. Forma i rozmiar cząstek ilastych oraz ich zestaw w skałach mieszanych są identycznie jak w iłach, a współwystępowanie minerałów miedzionośnych skał szarych o składzie mieszanym – w iłach miedzionośnych. Biorąc pod uwagę współzależność części okruczowej i spoiwa w opisanych skałach można wydzielić dwa jego typy: bazalny i porowy.

Skład granulometryczny i mineralny piaskowców zróżnicowanych typów facyjnych, w tym deltowych piaskowców miedzionośnych, nie wykazuje dużych różnic. Należy pod tym względem wyróżnić piaskowce mulaste i ilasto-mułowcowe. Odmiana średnio- i drobnoziarnista jest spotykana najczęściej. W części okruczowej piaskowców ujawniono kwarc (85–90%), skalenie (do 10%) i muskowit (do 5%). Regularnie spotyka się oddzielne ziarna biotyту i minerałów akcesorycznych.

Wśród minerałów akcesorycznych obecne są najczęściej: granat, ilmenit, cyrkon, rutil, turmalin, staurolit. We frakcjach ciężkich, oprócz wymienionych już wyżej, zauważyć można pojedyncze ślady magnetytu, epidotu, amfiboli i piroksenów.

Skład spoiwa piaskowców (do 50% objętości skały) nie różni się zasadniczo od składu masy podstawowej iłów i spoiwa skał mieszanych. Notuje się tu spoiwo węglanowe, ilasto-węglanowe, węglanowo-ilaste typu bazalnego i błonowo-porowego. Ważną rolę odgrywają tu często tlenki i wodorotlenki Fe. Wśród węglanów przeważa kalcyt pelitowy. Tlenki i wodorotlenki Fe (do 5%) rozkładają się w skale równomiernie, tworząc miejscami skały laminowane.

Piaskowce odznaczają się podwyższoną zawartością węglistego detrytus roślinnego w całej masie skalnej.

Podstawowym minerałem rudnym piaskowców miedzionośnych oraz innych skał – iłów i skał o mieszanym składzie – jest chalkozyn rozwinięty w dwóch generacjach. Chalkozyn pierwszej generacji występuje w postaci licznych wtrąceń w spoiwie, czasem zastępując go całkowicie, lub w postaci odrębnych wrostków, rzadziej soczewek, z reguły na odcinkach zawierających zwęglone resztki roślinności. Chalkozyn drugiej generacji rozwija się w postaci owalnych tworów („globul”) wśród resztek organicznych lub koncentruje się wzdłuż pęknięć.

Wystąpienia chalkozynu są ksenomorficzne i skupiają się w cemencie piaskowców tworząc spoiwo typu porowego, rzadziej zastępując prawie zupełnie część węglanową spoiwem bazalnym. Wyjątkowo rzadko spotyka się odrębne ziarna chalkozynu w kształcie zbliżonym do rombu.

Skład chemiczny chalkozynu oznaczony metodą mikrorentgenowsko-spektralną, przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Wyniki analizy chemicznej chalkozynu (%)

Table 3

The chalcosine chemical analysis results (%)

Skład (% wag.)			Suma (%)	Formacje mineralogiczne
Cu	Fe	S		
78,1	0,8	19,8	98,7	chalkozyn I
76,9	2,0	19,8	98,7	chalkozyn I
78,4	0,4	21,5	100,3	dygenit
78,4	0,4	20,6	99,4	chalkozyn I

Dygenit dosyć często rozwija się na ziarnach chalkozynu, tworząc struktury obwódki. Czasem wyodrębnia się on w postaci żyłek chalkozynu. Miąższość obwódek i żyłek nie przewyższa 0,5–0,8 mm. Na granicy dygenitu i zastępującego go chalkozynu miejscami zauważa się włókniste i punktowe wytrącenia miedzi rodzimej. Niekiedy chalkozyn zastępowany jest przez miedź rodzimą, która współwystępuje dosyć często z kuprytem, koncentrując się przeważnie w postaci drobnych, wrosniętych ziaren. Tylko w odosobnionych przypadkach wytwarza samodzielne skupienia. Kupryt w postaci obwódek i żyłek, a także oddzielnie wyodrębnionych ziaren, występuje w badanych próbkach w znacznie mniejszych ilościach (kupryt całkowicie zastępuje tu chalkozyn).

Pojedyncze ziarna chalkopiryty obecne są w piaskowcach. Ziarna te są zwykle ksenomorficzne i zaokrąglone, dopasowane do spoiwa skał. Rozmiar ziaren nie przewyższa 0,01 mm. W pojedynczych przypadkach w szlifach polerowanych notuje się kowelin, lelingit, alpait i smaltyn. W miejscach wychodni piaskowców miedzionośnych i iłów występuje malachit.

Piaskowce miedzionośne (tab. 4) są stosunkowo bogate w krzemionkę (średnia zawartość 62%) i odpowiednio zubożone o  $Al_2O_3$  (7,9%). Zawartość  $TiO_2$  w tych skałach wynosi średnio 0,57%. Podstawowymi nośicielami Ti są minerały akcesoryczne, w których średnia zawartość  $Na_2O$  wynosi 1,99%, przewyższając nieznacznie  $K_2O$  (średnio 1,48%). Charakterystyczne są dosyć wysokie zawartości CaO (9,07%) i MgO (2,76%). Średnia zawartość MnO wynosi 0,08%, a zawartość  $Fe_2O_3$  (1,3%) jest wyższa w stosunku do FeO (0,66%), co świadczy o słabo redukcyjnych warunkach osadzania się piaskowców. Zawartość CuO waha się od 0,44 do 2% i wynosi średnio 1,09%.



Tabela 4

Wyniki analizy chemicznej skał miedzionośnych Przykarpacia (%)

Table 4

The Predcarpathie cuprous rocks chemical analysis results (%)

Związek chemiczny	Nr wzorca mineralnego, facja, miejsce pobrania próby				
	próba 193 ity szare, przybrzeżno- morskie, obszar M-120, Łan- czyn, rzeka Prut	próba 244 ity szare, mor- skie, obszar M-45, potok Rotunziwa	próba 27 piaskowiec szary, przy- brzeżno-morski, obszar M-7, Łojewo, potok Latowiec	próba 39 piaskowiec szary, przy- brzeżno-morski, obszar M-19, Łojewo, potok Latowiec	próba 75 piaskowiec szary, deltowy, obszar M-31, prawy brzeg rzeki Łuczka
SiO <sub>2</sub>	49,00	50,18	61,00	64,22	62,21
TiO <sub>2</sub>	0,67	0,75	0,47	0,588	0,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,38	15,23	5,75	6,50	7,91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70	2,16	0,12	1,12	0,66
CaO	13,21	9,87	10,44	9,97	9,07
MgO	2,53	3,42	1,85	2,04	2,76
K <sub>2</sub> O	2,26	2,30	1,05	1,14	1,48
Na <sub>2</sub> O	0,45	0,70	0,84	0,95	1,99
FeO	1,62	1,75	1,43	1,29	1,30
MnO	0,11	0,14	0,18	0,12	0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,11	0,10	0,12	0,08
strata przy nagrzewaniu	14,54	12,71	3,35	2,70	3,57
SO <sub>3</sub>	0,079	0,051	5,58		
Σ	99,83	98,78	99,82	99,76	100,3
S <sub>ogólny</sub>	0,11	0,027	śląd	śląd	0,14
S	0,075	0,007			
C <sub>ogólny</sub>	2,88	2,40	0,14	0,18	0,43
CO <sub>2</sub> węglowy	2,58	2,16	5,10	8,46	6,46
C <sub>organiczny</sub>	0,30	0,24			
SiO <sub>2</sub>	0,65	1,27			
CuO	0,168	0,413	0,18	0,11	1,09
H <sub>2</sub> O			2,24	0,26	0,60

W skałach miedzionośnych o składzie mieszanym zauważa się niższe zawartości krzemionki (~53%) i odpowiednio podwyższone Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~14%). Ilość TiO<sub>2</sub> wynosi średnio 0,8%, przewyższając nieco jego zawartość w piaskowcach miedzionośnych. W skałach tych ilość K<sub>2</sub>O (2,2%) przewyższa Na<sub>2</sub>O (0,8%). Zawartość CaO (~9%) i MgO (~3%) jest stosunkowo wysoka. Spozrzec można zbliżone ilości FeO i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (średnio 1,9%). Zawartość CuO waha się od 0,01 do 0,34%, natomiast zawartość MnO jest stosunkowo niska i wynosi do 0,11%.

Tabela 5

## Wyniki analizy spektralnej skał miedzionośnych Przykarpacia (%)

Table 5

## Predcarpathie cuprous rocks spectrum analysis results (%)

Pierwiastki chemiczne	Próba 1 iły szare, rzeka Nadworna	Próba 3 piaskowiec, rzeka Bystrzyca Nadwórniańska	Próba 6 piaskowiec szary, Łanczyn, rzeka Prut	Próba 14 aleurolit Łanczyn, rzeka Prut	Próba 16 piaskowiec, Łanczyn	Próba 36 iły czarne, Łojewo, potok Latowiec	Próba 75 piaskowiec, rzeka Łuczka	Próba 108 Czerniw	Próba 193 Łanczyn, rzeka Prut
Ni	0,003	0,002	0,001	0,003	0,006	0,005	0,001	0,0023	0,002
Co	0,001	0,001	0,0005	0,001	0,001	0,001	-	0,008	0,001
Pb	0,006	0,001	0,0003	0,003	0,2	0,003	0,001	0,005	0,005
Ag	0,0001	0,0002	-	0,001	-	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Cu	0,05	0,3	0,1	0,5	0,1	0,2	0,5	0,1	0,3
Sn	0,0001	-	-	-	0,0006	0,0003	-	0,0005	0,0001
Mo	-	-	-	-	0,0002	-	-	0,001	-
Mn	0,01	0,02	0,015	0,08	0,02	0,01	0,03	0,083	0,03
Cr	0,006	0,005	0,004	0,008	0,01	0,01	0,006	0,01	0,004
V	0,005	0,004	0,004	0,1	0,01	0,1	0,005	0,02	0,01
Ti	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,15	0,36	0,2
Nb	-	-	-	0,001	0,001	0,001	-	0,0006	0,0005
Zr	0,015	0,015	0,02	0,01	0,007	0,008	0,006	0,01	0,01
Be	0,0003	0,001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003	0,0001	0,0004	0,0001
Sc	0,0015	0,006	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,0003	0,002	0,0008
Ba	0,02	0,01	0,06	0,06	0,03	0,03	0,02	0,008	0,01
Ce	0,03	0,02	0,1	0,01	-	0,008	-	-	0,04
La	0,015	0,01	0,01	0,01	-	0,008	0,01	-	0,3
Y	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,002	0,006	0,003
Yb	0,0004	0,0003	0,0003	0,001	0,0005	0,0004	0,0003	0,0005	0,0005
Ga	0,001	0,0001	0,001	0,001	0,003	0,0015	0,001	0,002	0,001
Li	0,001	0,001	0,001	0,002	0,007	0,03	0,001	-	0,002

## Wyniki analizy spektralnej skał miedziowych Przykarpacia (%)

## Predcarpathie cuprous rocks spectrum analysis results (%)

Pierwiastki chemiczne	Próba 244 iły szare, potok Rotunziwa	Próba 302 iły szare, Mołodiatin, rzeka Kobylica	Próba 304 piaskowiec, Mołodiatin, rzeka Kobylica	Próba 318 iły szare, rzeka Kobylica	Próba 323 piaskowiec szary, Białe Ostawy, rzeka Ostawa	Próba 359 piaskowiec, Zarzeczce, rzeka Pрут	Próba 360 piaskowiec, rzeka Bystrzyca Sołotwińska	Próba 367 rzeka Bere- znye
Ni	0,003	0,01	0,001	0,02	0,003	0,009	0,002	0,001
Co	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,005	–	0,0005
Pb	0,003	0,01	0,001	0,01	0,006	0,008	0,006	0,002
Ag	–	0,0005	–	0,001	0,0001	0,0001	0,006	0,0001
Cu	0,3	>1,0	0,2	0,1	0,1	1,0	0,3	0,1–2
Sn	0,0002	0,0003	–	0,001	–	–	0,0004	–
Mo	–	0,0001	–	0,0002	–	0,0008	0,0001	–
Mn	0,1	0,03	0,06	0,04	0,04	0,06	0,003	0,02
Cr	0,008	0,006	0,002	0,015	0,006	0,001	0,01	–
V	0,01	0,02	0,003	0,02	0,01	0,008	0,015	0,004
Ti	0,3	0,3	0,1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,15
Nb	0,0005	0,001	0,0004	0,002	0,0006	0,0006	0,001	–
Zr	0,02	0,01	0,01	0,015	0,01	–	0,004	0,006
Be	0,01	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	–	0,0001
Sc	0,04	0,0006	0,0003	0,003	0,002	–	0,002	0,0003
Ba	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,004	0,01	0,04
Ce	0,04	–	0,06	–	0,04	–	–	–
La	0,04	–	0,02	–	0,02	–	0,002	–
Y	0,003	0,002	0,003	0,008	0,002	0,008	0,004	0,002
Yb	0,0003	0,0005	0,0001	0,001	0,0002	0,0007	0,0003	0,0001
Ga	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,006
Li	0,003	0,005	0,001	0,006	0,002	–	0,001	–

Tabela 7

Wyniki analizy spektralnej piaskowców miedzionośnych kompleksu stebnickiego Przykarpacia, odcinek Nadwórna (%)

Table 7

Pre-Carpathie Stebnik complex cuprous sandstone spectrum analysis (%) results, Nadvornaya area

Pierwiastki chemiczne	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 4	Nr 5	Nr 6	Nr 7	Nr 8	Nr 9
Si	>5	>5	6	6	10	8	6	5	6
Al	1	0,6	6	3	3	1	1	5	5
Mg	0,3	0,3	0,6	0,5	0,3	0,2	0,2	0,6	1
Ca	2	0,2	5	0,2	0,1	0,2	0,2	0,5	0,3
Fe	4	0,4	0,5	0,6	1	0,5	0,5	2	2
Mn	0,5	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Ni	0,0001	0,0001	0,0005	0,0004	0,0005	0,0002	0,0002	0,0002	0,001
Co	-	-	0,0001	-	-	-	-	0,0005	0,0004
Ti	0,05	0,02	0,06	0,06	0,1	0,06	0,6	0,15	0,10
V	0,001	0,0005	0,002	0,001	0,001	0,0006	0,006	0,0005	0,004
Cr	0,0005	0,004	0,0010	0,001	0,0006	0,0005	0,0005	0,003	0,001
Mo	0,01	0,01	-	0,0006	0,001	0,01	0,01	0,002	0,004
Zr	0,004	0,03	0,006	0,010	0,004	0,004	0,004	0,006	0,005
Nb	0,0004	0,0002	0,0004	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,0006	0,0006
Cu	>2	>2	0,2	2	2,5	3	3	2	3
Pb	0,045	0,045	0,003	0,015	0,015	0,03	0,03	0,0200	0,015
Ag	0,006	0,015	0,0001	0,005	0,003	0,01	0,01	0,005	0,004
Bi	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002
Zn	0,01	-	0,01	0,01	0,01	-	-	0,15	0,01
Sn	0,0001	-	0,003	0,0002	-	0,0001	0,0001	0,0003	0,0001
Ge	0,0010	0,0002	-	0,0001	0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Ga	0,0001	0,0001	0,0004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0004	0,0002
Be	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Sc	0,0004	0,0002	0,0006	0,0005	0,0005	0,0003	0,0003	0,001	0,0005
Y	0,001	0,0006	0,002	0,001	0,0006	0,0006	0,0006	0,002	0,001
Yb	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001
P	0,2	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Ba	-	0,05	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,01	0,01
Li	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002

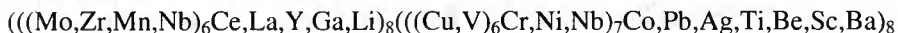
Iły miedzionośne, w odróżnieniu od innych skał rudnych, zawierają najniższą ilość krzemionki (do 50%) i odpowiednio najwyższą  $Al_2O_3$  (do 15%). Zawartość  $TiO_2$  (0,7%) nie różni się w sposób istotny od zawartości tego składnika w innych skałach rudnych. Ilość  $K_2O$  (2,3%) przewyższa  $Na_2O$  (~0,6%),  $CaO$  (~12%) i  $MgO$  (~3%), których zawartość jest dosyć wysoka, co jest charakterystyczne dla wszystkich skał miedzionośnych. Odnotowano również niską zawartość  $MnO$  (~0,12%),

zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (~2%) nieznacznie przewyższa  $\text{FeO}$  (~1,7), a  $\text{CuO}$  waha się od 0,168 do 0,413%.

Według danych ilościowej analizy spektralnej dla każdego z wydzielonych typów skał miedzionośnych ustalono podstawową regularność rozpowszechnienia niektórych pierwiastków (tab. 5, 6 i 7).

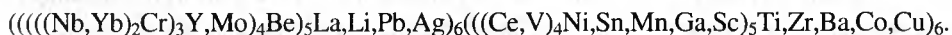
Biorąc pod uwagę średnią zawartość pierwiastków śladowych w rudnych iłach pływiczny morskiej maksymalnie koncentrują się tu: Sn, Cr, Zr, Be, Sc, La, Y, Ga; w rudnych iłach mielizny przybrzeżnej – Co, Pb, Ce; a w rudnych piaskowcach deltowych – Ag i Nb.

Zgodnie ze schematem związków korelacyjnych i korelacji wielokrotnej, w wyróżnionych typach genetycznych skał, zarysowuje się geochemiczne współwystępowanie pierwiastków śladowych. W rudnych piaskowcach deltowych odnotowano ściśle związki korelacyjne ( $r > 0,75$ ) Ba z Ti, Yb z Cr, V z Pb, La z Ce i Mn z Mo. W formule korelacji wielokrotnej rudnych piaskowców deltowych

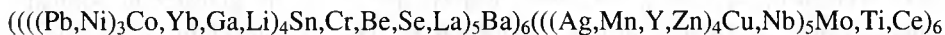


w interakcjach najniższych ujawnia się parageneza Cu i V. Asocjację tę można tłumaczyć wpływem związków organicznych, z którą mogą być powiązane chalkofilne Pb i Ag, grupujące się w interakcji wyższej.

W iłach rudnych strefy pływiczny morskiej zauważa się bardzo ścisły związek ( $r > 0,9$ ) pomiędzy Nb i Yb, z którymi z kolei powiązane są ( $r > 0,75$ ) Cr, Mo i Y. W ścisłym związku pozostają również Mn i Cu oraz szereg Sn-Ga-Ni. Zgodnie z formułą korelacji wielokrotnej ścisły związek występuje pomiędzy Nb, Yb i Cr, a także Mn i Cu



Złożony obraz współzależności pierwiastków śladowych obserwuje się w rudnych iłach przybrzeżnej strefy pływiczny morskiej. Ujawniono tu ścisły związek Mn z Y ( $r > 0,9$ ), z którymi współwystępuje Ag ( $r > 0,75$ ). Porównywalne związki istnieją w szeregu Nb-Zr-V i w wielokacie Pb-Co-Ni-Cr-La-Li-Sn-Yb-Ga. Z formuły korelacji wielokrotnej



wynika wniosek o ścisłym związku Mn, Ag, Y, Zr z Cu, Nb i V, a także z Ti i Ce.

Najdokładniej zbadanymi i typowymi wśród wychodni rud Cu są obszary Łojewa, Jabłonowa, Nadwórnej, Kałusza, Delatyna<sup>14</sup>.

Obszar Łojewa położony jest na północno-wschodnim skraju miejscowości Delatyn (skały rudne ujawniono tu w lewym stoku doliny rzeki Prut i Łojewa, dopływów Latowiec i Olchowiec). Wydzielić można 4 horyzonty miedzionośne; minera-

<sup>14</sup> Według niepublikowanych informacji W. Girmego i W. Waszczenki.

lizacja miedzionośna lokalizuje się w piaskowcach deltowych i łąch zawierających węglisty detrytus roślinny.

Horyzont pierwszy mieści się w części dolnej warstwy środkowej. Według danych geofizycznych ciało rudne występuje w warstwie na głębokości 450 m, jego miąższość wynosi 3–3,5 m, a Cu o zawartości około 0,15% na miąższości 1 m.

Horyzont drugi występuje na głębokości 70–75 m, stratygraficznie wyżej od pierwszego. Miąższość ciała rudnego ocenia się na 1,2 m, a zawartość Cu – 0,32%, Pb – 0,1% na miąższości 0,6 m. Rozległość ciała rudnego ocenia się na nie mniej niż 100–150 m.

Horyzont trzeci ujawnia się na lewym brzegu rzeki Prut. Jego miąższość wynosi od 0,2–0,5 m, rzadko 1 m. Zawartość Cu w ciele rudnym wynosi 1,25% na miąższości 1 m. Mineralizacja miedzionośna tworzy tu soczewki i plamy o nieregularnej formie. Dostrzec tu również można drobne wrostki Au i Ag. Według danych geofizycznych opisywany horyzont sięga głębokości 250 m, przy szerokości 40 m.

Horyzont czwarty występuje w pokrywie warstwy środkowej. Ciało rudne charakteryzuje się niejednorodną miąższością formy płytowej, ze zwężeniami i zgrubieniami, niekiedy rozpadając się na szereg soczewek o rozmiarach 0,1–0,3 m, rozciągniętych od 1–2 do 2–7 m. Ciało rudne występuje tu w części dolnej osadów deltowych. Miąższość ciała waha się od 0,5 do 4,8 m. Zawartość Cu mieści się w szerokim przedziale wartości – od dziesiątych części procenta po 15,9%.

Według danych z badań geofizycznych czwarty horyzont występuje na głębokości 600 m i ma szerokość 40 m.

Obszar Jabłonów ulokowany jest w międzyrzeczu rzek Nasarad – Dubowy. Wydziela się tu 3 horyzonty miedzionośne o miąższości od 4,5 do 12–20 m.

Horyzont pierwszy występuje w dolnej części warstwy środkowej. Odstonięcia rud miedzi są tu niejednorodne na całej powierzchni, wyodrębniając się w postaci soczewek o miąższości do 1 m i długości w granicach kilku metrów. Zawartość miedzi wynosi 0,15%, przy miąższości 0,5 m.

Horyzont drugi charakteryzuje się miąższością 10–20 m. Ciało rudne jest niejednorodne co do miąższości. Najintensywniejszą mineralizację dostrzec można w „soczewkach” wzbogaconych detrytusem roślinnym. Miąższość takich „soczewek” wynosi 0,2–0,3 m, a rozległość warstw do 1–2 m. W przestrzeni pomiędzy „soczewkami” występują drobne, rozproszone wrostki malachitu. Intensywność mineralizacji zmienia się znacznie od spągu ku stropowi warstwy rudonośnej. Zawartość Cu wynosi 0,3%, przy miąższości 4 m. Oprócz miheratów Cu obecne są tu galena i sfaleryt.

Horyzont trzeci występuje w części górnej warstwy środkowej. Mineralizacja Cu w piaskowcach zlokalizowana jest na kilku poziomach, od spągu po strop, w postaci soczewek o małej miąższości (0,1–0,2 m) i przewarstwień bogatych w metale i drobne rozproszone wrostki malachitu. Zawartość miedzi w piaskowcach waha się od 0,03 do 0,63% i wynosi średnio 0,2%.

Oprócz opisanych wyżej horyzontów rudonośnych w granicach badanego obszaru zauważono jeszcze kilka warstw iłów szarych i soczewek piaskowców ze zmineralizowaną Cu.

Iły miedzionośne występują przeważnie jako formy o małej miąższości (0,2–0,3 m), rzadko osiągając wielkość rzędu 0,7–1,0 m. Zawartość Cu w iłach waha się od 0,05 do 0,8%.

Obszar Nadwórna znajduje się pomiędzy rzekami Bystrzyca Nadwórniańska i Bystrzyca Sołotwińska. Wydzielić tu można 3 horyzonty rudonośne (fot. 4).

Pierwszy znajduje się w części dolnej warstwy środkowej. Miąższość horyzontu wynosi 25 m, przy średniej zawartości Cu 0,57% i Ag – 40–63 g/t. Został on stwierdzony dzięki odwiertowi na głębokości 72–79 m. Zawartość Cu wynosi 1,95%, przy miąższości 0,5 m. Według danych geofizycznych pierwszy horyzont ma długość do 2200 m i szerokość 140 m.

Horyzont drugi charakteryzuje się miąższością 1 m; średnia zawartość Cu wynosi 0,2% i więcej.

Trzeci horyzont miedzionośny mieści się w części górnej warstwy środkowej. Miąższość zmineralizowanej strefy piaskowca wynosi 1 m, zawartość Cu – 0,2%, a Pb – 0,15%. Na tym terenie dostrzec można punkty mineralizacji, w których minerały zawierające Cu występują w szarych iłach płytkomorskich lub przybrzeżnomorskich. Miąższość stref rudnych waha się od 0,1 do 0,5 m. Zawartość Cu wynosi od 0,1 do 2%. Dostrzega się tu także podwyższoną zawartość Ag (do 100g/t).

Obszar Kałusz występuje w międzyrzeczu rzek Łomnicy i Łukwy. W środkowej warstwie produktywnej notuje się 3 horyzonty miedzionośne.

Pierwszy odsłania się w łózysku strumienia Bereznycze. Mineralizacja Cu występuje w spągu warstwy piaskowca deltowego. Miąższość ciała rudnego wynosi 6,1 m, przy średniej zawartości Cu 0,18%.

Miąższość ciała rudnego drugiego horyzontu miedzionośnego ocenia się na 1 m, a zawartość Cu na 0,975%.

Trzeci horyzont rudny występuje w części górnej warstwy środkowej. Miąższość części rudonośnej piaskowca wynosi 0,4 m, a zawartość Cu – 0,32%. W granicach badanego obszaru odnotowano jeszcze dwa punkty mineralizacji Cu.

Obszar Delatyn położony jest pomiędzy miejscowościami Delatyn i Strymba. W jego granicach ujawniono szereg anomalii geofizycznych i wykonano odwierty, które ujawniły w warstwie środkowej piaskowca punkty wzbogacone o minerały miedzionośne (zawartość Cu od 0,01 do 0,03%).

**III.** Na obszarze karpacko-bałkańskim, w tym i metamorficznym kompleksie rachowskim, wyznaczono kilka wielkich pokładów formacji miedziowo-pyrytowej okresu alpejsko-proterozoicznego. Typowymi reprezentantami dawnych pokładów

miedziowo-pyrytowych okresu przedalpejskiego poza granicami Ukrainy są: Smolnik (Czechy), Belan (Rumunia), Bor (Jugosławia). Pokłady tego typu na terenie Ukrainy znajdują się w rachowskim kompleksie metamorficznym<sup>15</sup> (ryc. 2). Według danych geologiczno-mineralogicznych są one pokrewne wyżej wspomnianym złożom, szczególnie pokładom z Belan. W rachowskiej wychodni formacji miedziowo-pyrytowej, w warstwach dyłowieckich, zbliżonych wiekiem do warstw Tulgesz pokładu Belan, podstawowym komponentem jest miedź, której zawartość w masywnych rudach sięga 12–15%. Skład tych rud jest złożony – podstawowym minerałem rudnym jest tu chalkopiryt. W ilościach podrzędnych notuje się sfaleryt, galeńę i sole siarczanowe. Wymienione pokłady rudne są jeszcze niedostatecznie zbadane. Wcześniejsze badania geologiczne przeprowadzone przez N. Szyrinbekowa pozwalają na wytypowanie kilku obszarów z wychodniami napowierzchniowymi rud miedziowo-pyrytowych w rejonie miejscowości Rachów, gdzie występują w dolinach prawych dopływów rzeki Cisy. Maksymalna miąższość warstw rudnych wynosi 5–6 m, długość zaś 100–120 m. Oddzielne bryły warstw rudnych spotyka się w łóżyskach potoków<sup>16</sup>. Monolity rudne o zbliżonym składzie mineralnym i miąższości do 2 m, rozłokowane na powierzchni terenu, spotyka się w pobliżu miejscowości Kosowska Polana (na północ od Łucza, 16 km od Rachowa). Na przełęczy pomiędzy Rachowem i Kosowską Polaną ujawniają się na powierzchni również odstonięcia rud polimetalicznych (rejon starych sztolni).

W badaniach geochemicznych ważnym wskaźnikiem jest obecność znacznych zawartości Ag (do 70 g/t), Au (do 5 g/t) i Pd (0,1%). Nie stwierdzono natomiast obecności Sb i Bi.

Typowym przykładem składu chemicznego (%) rudy miedziowo-pyrytowej jest wzorzec N5 (analiza spektralna): Mn – 0,03, Ni – 0,005, Co – brak, Ti – 0,001. V – < 0,001, Cr – 0,001, Mo – 0,0003, Hf – nie ust., Nb – 0,001, Cu > 10, Pb – 0,001, Ag – 0,005, Y – 0,001, Au – 0,0003. Brak tu takich pierwiastków, jak: Zn, Sn, Ge, Ga, Be, Yb, Li, Ba, As, Zr, Ta.

W rozwoju i formowaniu się podobnego typu złóż miedziowo-pyrytowych należy wyróżnić kilka etapów: początkowy – przedrudny, powiązany z magmatyzmem geosynklinalnym typu spilitowo-diabazowego, kiedy to tworzą się warstwowe ciała rudne o drobno rozproszonym rozkładzie minerałów. Następny etap charakteryzuje się przegrupowywaniem pierwiastków rudnych. Na ostatnim etapie, po zakończeniu magmatyzmu o kwaśnym składzie (riolity), zachodzi późniejsze różnicowanie się złóż rudnych pochodzenia wulkanicznego, aż do tworzenia się wystąpień rudnych typu żyłnego poza granicami rozłokowania rud pierwotnych. Wychodnie rud miedzi w rachowskim kompleksie hutniczym są najslabiej zbadane spośród wychodni znanych na terenie Ukrainy zachodniej i wymagają w przyszłości specjalistycznych badań geologiczno-geochemicznych.

<sup>15</sup> Obwód Zakarpacki, rejon Rachowski.

<sup>16</sup> Na przykład w środkowym biegu Strumienia Połońskiego.



IV. Miedź rodzima, jako potencjalny surowiec dla metalurgii nieżelaznej w okresie istnienia kultury trypolskiej, jest dosyć dobrze rozpoznana na terenie Wołynia, gdzie napotyka się ją w bazaltach i tufach ciągnących się szerokim pasmem w kierunku północnym i północno-zachodnim. Długość tego pasma wynosi około 125 km, przy szerokości od 14 do 22 km. Bazalty rozlokowane są w granicach pęknięcia tektonicznego o tej samej długości. Specyficzną cechą ich rozmieszczenia jest formowanie się niewielkich obszarów, w których bazalty występują w postaci pokrywy przeławicającej się z tufitami. Maksymalna miąższość pokrywy bazaltowej wynosi ponad 40 m. Dotychczas znany jest szereg odkrywek, gdzie ujawniła się pokrywa bazaltowa: Rafałówka, Janowa Dolina, Dowhe Pole, Berestowiec, stara kopalnia w miejscowości Wielki Mydzk i niewielkie wyrobiska w innych punktach (fot. 5, 6).

Bazalty Wołynia uważa się za utwory platformowe typowej formacji trappowej. U góry bazalty te przykryte są pokrywą skał osadowych paleogeńskiego wypiętrzenia turonu ( $Cr_2t$ ); zajmują one dużą powierzchnię. Warstwy osadowe wypiętrzenia cenomańskiego ( $Cr_{cm}$ ) występują w postaci niewielkich skupisk.

Osady paleogeńskie obecne w północnej części strefy, reprezentowane są przez warstwy kijowskie ( $Pg_2kv$ ). Szczególnie w kopalni Rafałówka występują one na bazaltach i złożone są z wapieni o małej miąższości. Osady neogeńskie składają się ze skał pokładu sarmackiego ( $N_1S$ ). Wychodzą one na powierzchnię w rejonie miejscowości Wielki Mydzk, na południe od Berestowca. Charakterystyczna pod tym względem jest kopalnia Rafałówka (fot. 5). Tu, poniżej gleby współczesnej, występują paleogeńskie wapienie o małej miąższości (do 1,5–2 m), z wkładkami utworów krzemionkowych (fot. 7). Nieznaczna głębokość zalegania krzemieni mogła sprzyjać ich wykorzystaniu w odległych epokach historycznych, dla potrzeb ludności prądziejowej. Paleogeńskie wapienie występują bezpośrednio na bazaltach, które zaliczają się do ryfejskiego kompleksu dajkowo-efuzywnego; ich wiek bezwzględny ocenia się na około 600 mln lat.

W górnej części profilu bazaltów występują typowe cechy strefy utlenienia, tworzące skorupę wietrzeniową. W różnych kopalniach jej miąższość jest zmienna. Typ skorupy wietrzeniowej można zaliczyć do otwartego, ponieważ proces wietrzenia narusza tylko części górne pokrywy bazaltowej, a jej miąższość waha się od 1,5 do 5 m. Niekiedy bazalty wychodzą na powierzchnię. Charakterystyczną cechą mineralogiczną strefy utlenienia bazaltów jest obecność seladonitu, nadającego bazaltom wyraźną zieloną barwę.

W bazaltach Wołynia obecność miedzi rodzimej została stwierdzona i po raz pierwszy zbadana przez polskich geologów, którzy dokładnie ją opisali<sup>17</sup>. Według oceny S. Małkowskiego ogólne zasoby miedzi w Wielkim Mydzku wynoszą

<sup>17</sup> Małkowski 1931, s. 384–402; 1933, s. 352–361; Krajewski 1935, s. 407–415; Kowalski 1936, s. 316–328; Wojciechowski 1939, s. 401–409.

2500 kg. Wielkie okazy miedzi rodzimej znajdowano w różnych czasach w kopalniach w miejscowościach Rafałówka, Dowhe Pole, Żyrycze, Janowa Dolina i Hutwyń. Waga okazów miedzi rodzimej waha się od 100 do 800–900 g. Okazy o mniejszej wadze można spotkać na całym terytorium występowania bazaltów (fot. 8). Miedź rodzima pokryta jest czasami cienką błonką malachitu lub kuprytu, a w rzadkich przypadkach – azurytu. W różnych kopalniach miedź samorodna ma odmienne właściwości morfologiczne. W rejonie miejscowości Wielki Mydzk spotyka się je w postaci utworów nieregularnie zaokrąglonych. W skałach w miejscowości Dowhe Pole wypełnia ona pęknięcia, niekiedy występuje w postaci blaszek i utworów dendropodobnych lub w postaci błon i skorup, drobnych inkluzji, gęstych wrostków drobnoziarnistych w podstawowej masie bazaltu.

Miedź rodzima w niewielkich ilościach występuje w szkliwie wulkanicznym bazaltów i tufów. Oprócz niej w kompleksie bazaltowym występują nieznaczne ilości minerałów siarczkowych. Wśród tych ostatnich należy wymienić chalkozyn występujący w paragenezie z miedzią rodzimą. Minerale ten jest odkrywany w postaci niedużych soczewek lub żyłek. Chalkopiryt tworzy skupiska drobnych kryształów lub żyłek, które można zauważyć w bazaltach w miejscowościach Janowa Dolina i Hutwyń. Kupryt jako minerał strefy utlenienia występuje w postaci cienkich błon i blaszek po miedzi rodzimej. W niektórych przypadkach można zauważyć zastępowanie kuprytu malachitem.

Malachit i azuryt występują w postaci nalotów lub powłok na powierzchni miedzi rodzimej. Minerale są obecne w bazaltach w miejscowościach Wielki Mydzk

Tabela 8

Wyniki analizy spektralnej miedzi rodzimej Wołynia (%)

Tabela 8

Volyn cuprous rocks spectrum analysis results (%)

Pierwiastki chemiczne	Nr 1	Nr 2	Nr 3	Nr 4	Nr 5	Nr 6	Nr 7	Nr 8	Nr 9	Nr 10
Fe	1,5	1,5	1	1,5	1	2	0,9	1,5	0,3	1,3
Si	1	0,7	0,8	1,5	0,003	1	1	1	0,5	1
Mg	0,3	0,1	0,4	1	0,03	3	0,1	0,15	0,2	0,6
Mn	0,03	0,03	0,2	0,3	–	0,1	0,003	0,004	0,001	0,01
Ca	0,3	0,2	1	1	–	0,1	0,001	–	0,5	0,2
Al	0,5	0,4	0,3	1	0,002	1	0,01	0,1	0,4	0,6
Na	–	–	–	1	–	–	–	–	–	–
Ag	1	1	1	0,2	0,08	0,1	0,25	1	–	1
Cr	1	1	1	1	1	1	1,2	1,2	1	0,01
Pb	–	–	–	0,0001	0,0001	0,0001	0,005	–	–	–
Sn	–	–	–	–	–	–	0,006	–	–	–

Odcinki wystąpień rudnych: Rafałówka (Nr 1–8), Żyrycze (Nr 9), Dowhe Pole (Nr 10).

i Janowa Dolina. W ten sposób za podstawowy surowiec rudny można uważać miedź rodzimą, której znaleziska występują w górnej części utlenionej warstwy bazaltowej. Podczas prac terenowych pobrane zostały próbki miedzi rodzimej z trzech obszarów (Rafałówka, Dowhe Pole, Żyrycze). Obszar miejscowości Rafałówka jest jednym z najbogatszych w miedź rodzimą. Badania składu chemicznego próbek miedzi rodzimej (tab. 8) wykazały podwyższoną zawartość Fe, Ag i Cr. Pierwiastki te znajdują się w miedzi jako domieszka strukturalna i mogą pełnić funkcję cechy korelacyjnej przy identyfikacji składu chemicznego miedzi rodzimej i wyrobów miedzianych kultury trypolskiej na terenie zachodniej Ukrainy. Zawartość pierwiastków głównych, z wyjątkiem Fe, może ulegać zmianie i nie jest charakterystyczna, ponieważ są one obecne jako domieszki mechaniczne zagarnięte ze skał zawierających (w procesie ruchu pierwotnego) roztwór hydrotermalny. Miedź rodzima charakteryzuje się nieznaczną ilością Pb lub jego zupełnym brakiem. Korelacja wyników analizy spektralnej jej próbek z badań wcześniejszych i nowych znalezisk pozwala na wyróżnienie, jako szczególnej cechy geochemicznej, nieobecności takich pierwiastków, jak: Ni, Zn, Sn, Sb. Stale nieobecne są także As i Bi.

Miedź rodzima z obszaru Dowhe Pole, stosownie do zawartości podstawowych pierwiastków głównych i śladowych, odpowiada miedzi z obszaru Rafałówka, podczas gdy miedź z obszaru Żyrycze zawiera mniejszą ilość domieszek, co świadczy o jej wysokiej czystości. Według danych E. Lazarenki i innych<sup>18</sup> miedź z obszaru Wielki Mydzk charakteryzuje się największą czystością na całym świecie.

Dzisiejszy stan naszej wiedzy o miedzi rodzimej Wołynia pozwala przypuszczać, że metal ten mógł być wykorzystywany w dawnych epokach historycznych jako surowiec do produkcji wyrobów miedzianych. Sprzyjało temu zaleganie miedzi rodzimej blisko powierzchni, w skorupie wietrzenia bazaltów oraz spora waga odłamków. Ocena skali wykorzystania tego surowca jest na razie przedwczesna, z powodu niedostatku badań metalowych zabytków archeologicznych, znalezionych w obrębie obszarów rozwoju bazaltów miedzionośnych oraz poza strefą ich koncentracji. Jednakże geolog polski S. Małkowski jeszcze w latach 1928–1930 ujawnił w rejonie miejscowości Wielki Mydzk (obwód równeński) dawne wyrobiska w postaci wąskich wykopów, w których wypełniskach odnalazł kamienne siekiery i fragmenty naczyń kultury ceramiki sznurowej<sup>19</sup>. Dane te i wyniki analizy spektralnej serii wyrobów miedzianych kultury ceramiki sznurowej z Wołynia pozwoliły N. Ryndinie mówić o „szczególnej” roli miedzi wołyńskiej w miejscowej produkcji<sup>20</sup>.

Nasze badania wyrobów miedzianych kultury trypolskiej (z osiedla Hłyboczek w obwodzie tarnopolskim i cmentarzyska sofijewskiego w obwodzie kijowskim) wykazały znaczne podobieństwo ich składu chemicznego do wołyńskiej miedzi rodzimej.

<sup>18</sup> Lazarenko i inni 1960, s. 509.

<sup>19</sup> Małkowski 1931, s. 400.

<sup>20</sup> Ryndina 1980, s. 24–41.

W dalszych badaniach miedzi rodzimej Wołynia należałoby zwrócić uwagę na dobór próbek z obszarów najslabiej zbadanych, a także na prace eksperymentalne powiązane z poznaniem składu makro- i mikrodomieszek w metalu naturalnym i po jego stopieniu, w próbkach czystego metalu rodzimego i utlenionego, pokrytego „koszulką” z minerałów charakteryzujących procesy wietrzenia skał.

### PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wyniki terenowych badań geologicznych na terenie Przykarpacia i Naddniestrza potwierdziły obecność Cu w wychodniach skał rudnych pochodzenia osadowego, w których tylko gdzieś zachowały się odcinki z utlenionymi rudami siarczowymi. Wniosek ten daje podstawę twierdzeniu o ich intensywnym użytkowaniu w przeszłości, przy czym zawartość minerałów miedzi mogła być zupełnie wystarczająca do uzyskania metali kolorowych. Doniesienie geologów o znalezieniu w rudach utlenionych niewielkich okazów miedzi samorodnej jest potwierdzeniem istnienia w przeszłości procesów utleniania na wielką skalę i przydatności warstw rudonośnych do celów metalurgicznych w okresie funkcjonowania kultury trypolskiej.

Parametry geochemiczne najbogatszych rud miedzionośnych, znanych dotychczas z terenów Naddniestrza i Przykarpacia, świadczą o tym, że metale kolorowe otrzymane przez wytapianie tych rud powinny mieć skład chemiczny właściwy dla miedzi o różnych zawartościach domieszek Pb, rzadziej Zn, a także brązu ołowiwego.

W celu ustalenia powiązań składu chemicznego rud i metali należałoby przeprowadzić badania metalowych zabytków archeologicznych z południowej części obwodu tarnopolskiego i północno-wschodniej części obwodu iwano-frankowskiego (dawnego stanisławowskiego), znajdujących się w strefie rozwoju rud miedzi.

Otrzymane dane składu chemicznego rodzimej miedzi Wołynia pozwoliły ustalić chemiczne kryterium ich identyfikacji z miedzianymi wyrobami kultury trypolskiej, których podstawowym wskaźnikiem jest Ag i Cr, a z pierwiastków głównych – Fe.

Wychodnie rud miedziopyrytowych i polimetalicznych w górskich okolicach Karpat Ukraińskich wymagają gruntowniejszych badań geologiczno-geochemicznych, w tym oceny zasobów rud i przeprowadzenia prac eksperymentalnych w celu uzyskania z nich metali kolorowych.

Dlatego też jako najbardziej obiecujące kierunki przyszłych badań archeologicznych można określić:

1. Dalsze rozszerzanie i precyzowanie naszej wiedzy o pokładach rud miedzionośnych i miedzi rodzimej na terenie Ukrainy Zachodniej i rejonów przylegających (w tym krajów ościennych) – jako bazy surowcowej dla dawnej produkcji metali kolorowych.

2. Badania składu chemicznego wyrobów miedzianych i miedziopochodnych epoki chalkolitu Ukrainy prawobrzeżnej i wschodniej Polski, a jednocześnie wypracowanie niezawodnych metod związku wstecznego, w relacji: wyrób miedziany – źródło surowca; wyrób miedziopochodny – źródło surowca.

3. Poszukiwanie i kompleksowe badania archeologiczno-geochemiczne zabytków dawnej metalurgii na terenie Przykarpacia i Karpat.

Przekład z języka rosyjskiego:  
 Sławomir Pietrzak i Robert Sokołowski

#### BIBLIOGRAFIA

- Andreyeva-Grigorovich A.S., Stupnickiy V.M.  
 1976 *Nannoplankton nizhnelovoykh otlozheniy yugo-vostochnovo Predkarpatsya*, „Geologicheskii Zhurnal”, t. 36, s. 139–143.
- Biryuleva L.V., Biryuliev A.E., Kachor L.D.  
 1966 *Mineralogii nizhnedevonskikh meditsykh peschanikov Pridnestrovyya (voprosy mineralogii ostadochnkh pbrzovaniy)*, Lvov, s. 159–166.
- Burov V.S., Glushko V.V., Pishvanova L.S.  
 1971 *Neogenovye otlozheniya Pridkarpatskogo progiba (Geologicheskoye stroyeniye i goryuchie iskopayemye Ukrainskikh Karpat)*, Lvov, s. 42–54.
- Czernykh E.N.  
 1966 *Istoriya drevneyshey metallurgii Vostochnoy Evropy*, Moskva.  
 1978 *Gornoye delo i metallurgiya v drevneyshey Bolgarii*, Sopiya.  
 1989 *Metall i drevnye kultury: uzlovye problemy issledovaniya*, (w:) *Estestvennonauchnye metody v arkeologii*, Moskva, s. 14–30.
- Geologicheskaya istoriya*  
 1993 *Geologicheskaya istoriya territorii Ukrainy. Paleozoy*, Kiev.
- Klochko V.I.  
 1994 *Metallurgicheskoye proizvodstvo v eneolite – bronzovom veke*, (w:) *Remeslo epokhi eneolita – bronzy na Ukraine*, Kiev, s. 96–132.
- Kowalski M.  
 1936 *Wyniki rozbioru chemicznego bazaltów i skal z nimi związanych z Wołynia, w poszukiwaniu śladów miedzi*, Biuletyn P.I.G., t. 44, s. 316–328.
- Krajewski R.  
 1935 *Ślady miedzi rodzimej w Janowej Dolinie*, Biuletyn P.I.G., t. 42, s. 407–415.
- Krasheninnikov V.A.  
 1971 *Stratigraphiya miocenovykh otlozheniy Sredizemnomorya po phoraminipheram*, Trudy Geologicheskogo Instituta SSSR, Moskva.
- Khrushchov D.P., Kompanec G.C.  
 1988 *Litologiya galogenykh i krasnocvetnykh phormacyi Predkarpatsya*, Naukova Dumka, Kiev.
- Khrushchov D.P., Nechaev U.A., Kardash V.G., Galin S.A.  
 1977 *Mednoe orudneniye striplichirovannogo tipa v otlozheniyakh, parageneticheski svyazannykh s solenosnymi phormacyami Ukrainy*, Kiev.

- Lazarenko E.K., Matkovskiy O.I., Vinar O.M., Shashyna V.P., Gnalv G.M.  
1960 *Mineralogiya viverzhenikh kompleksiv Zakhidnoy Volini*, Lvov.
- Lazarenko E.K., Srebrodolskiy B.I.  
1969 *Mineralogiya Podshlaya*, t. 1, Lvov.
- Lurye A.M.  
1963 *Medenosnost devonskikh krasnocvetov Pridnestrovyia*, Lvov.
- Małkowski S.  
1931 *Z geologii Wołynia*, „Rocznik Wołyński”, t. II, s. 384–402.  
1933 *Nowe wiadomości o występowaniu miedzi w dorzeczu Horynia.*, Biuletyn P.I.G., t. 36, s. 352–361.
- Narbutas V.V.  
1984 *Krasnocvetnyye phormacii nizhnego devona Pribaltiki i Podolii*, Vilnius.
- Nikiphorova O.I., Predtechenskiy N.N.  
1972 *Opornyj razrez silura i nizhnego devona Podolii*, Moskva.
- Ryndina N.V.  
1971 *Drevneysheye metallobratyvyayusheye proizvodstvo Vostochnoy Evropy*, Moskva.  
1980 *Metall v kulturakh shnurovoy keramiki Ukrainskogo Predkarpatyia, Podolii i Volyni.* „Sovetskaya Arkheologiya”, t. 3, s. 24–41.  
1998 *Drevneysheye metallobratyvyayusheye proizvodstvo Yugo-Vostochnoy Evropy*, Moskva, s. 16–18.
- Spravochnik*  
1983 *Spravochnik po litologii*, Moskva.
- Steininger F., Rogl F.  
1982 *Stratigraphic correlation of the Tethys – Paratethys Neogene: Project 25 (Geological Correlation)*, Paris, s. 66–67.
- Stratigraphiya USSR*  
1975 *Stratigraphiya USSR*, Naukova Dumka, t. 10, Kiev.
- Venglinskiy I.V., Goreckiy V.A.  
1979 *Stratotypy miocenovykh otlozheniy Volyno-Podolskoy plyty, Predkarpatskogo i Zakarpatskogo progibov*, Kiev.
- Wojciechowski I.  
1939 *Ślady miedzi w serii osadów typu tufitów bazaltowych w Hancewiczach na Polesiu*, Biuletyn P.I.G., t. 14, s. 401–409.

## BASSETS OF COPPER ORE IN WESTERN UKRAINE AS A RAW MATERIAL BASE OF COLOR METALLURGY IN THE PERIOD OF TRIPOLYE CULTURE

### Summary

The objective of joint scientific investigations among the archaeologists and geologists–chemists is to determine the role of Western Ukrainian copper ore manifestations as possible raw material in non-ferrous metal production during Tripolie culture stage.

The preliminary study of chemical composition of Tripolie culture hardware taken from Ternopol, Kiev and Cherkassy regional museums initiated the beginning of this work. The foundry forms findings from archaeological monuments near by the copper ores series outcrops in Prydnestrovie (Ivano-

Frankovsk, Ternopol region) and Volhynia can serve as an important reason for the local ores exploitation benefit as well. Copper ore manifestation of different genesis and age in Western Ukraine were familiar to the ancient miners since they outcropped on day surface, and their oxidized height was rather significant.

The preliminary conclusion has been made on evidence derived from the materials on field expeditionary study carried out by the authors, and also by the factual data obtained before that copper ores by their chemical composition in modern exposures of Dnestr r. basin are close in the composition to a number of hardware from the archaeological monuments, by the example of Glybochok Bilche-Zolotoje. The chemical similarity of native copper from ancient Volhynia volcanogenic complexes to Tripolie stage copper from Kiev and Cherkassy regions has been fixed also.

The field study of copper ores formation natural sections in Western Ukraine has shown the today's absence of ore heights intensive oxidation sites. As a rule, the sections with malachite and atacamite weak development are observed. Modern sedimentary ore coppers oxidized heights can be the family likeness to ancient ones, which were used in non-ferrous metallurgy.

It is necessary to take into account the fact, that ores being high in copper content could be yielded during the mining above the millennium's period. Due to subsequent natural dynamic processes in ravines and on the river valley slopes, where the copper ore layers large outcrops took place, they were overlapped by thick sediment masses. The statements of geologists by whom the significant outcrops of copper ores with large native copper inclusions were observed even 10–15 years ago can be as example of the above mentioned. At present these outcrops are overlapped by deluvial deposits (Predcarpathie deposits).

As chemical composition of Predcarpathie modern oxidized copper ores shows, the copper content within is quite enough for metal copper producing. The experimental evidence provided by the metal melting from this ore have shown the capabilities of producing the metal from these ores wherein the chemical elements recrements as a whole can correspond to ore raw material.

Later on the missing information must be obtained of native copper chemical composition from Predcarpathie and Prydnestrovie sedimentary copper ore heights as the special literature sources pointed out. The performance of Volhynia native copper experimental melting will permit to establish geochemical criterion for Volhynia native copper identification with copper wares from archaeological monuments.

In connection with the further running of works on geology-geochemical study of rocks with copper metallization the reconstruction of ancient ore heights chemical composition has to be done taking in account the mineralogy-geochemical features of lithological rhythm modern complexes, and then it is essential to create a database on this ground.