



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В.Н. Кулешов

МАРГАНЦЕВЫЕ
ПОРОДЫ И РУДЫ:
ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ,
ГЕНЕЗИС, ЭВОЛЮЦИЯ
РУДОГЕНЕЗА

Научный мир

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

GEOLOGICAL INSTITUTE

TRANSACTIONS OF THE GEOLOGICAL
INSTITUTE

Founded in 1932

Vol. 606

V.N. KULESHOV

**MANGANSE ROCKS AND ORES:
ISOTOPE GEOCHEMISTRY, ORIGIN,
EVOLUTION OF ORE FORMATION**

Moscow
ScientificWorld
2013

ТРУДЫ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Основаны в 1932 году
Вып. 606

В.Н. КУЛЕШОВ

**МАРГАНЦЕВЫЕ ПОРОДЫ И РУДЫ:
ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ, ГЕНЕЗИС,
ЭВОЛЮЦИЯ РУДОГЕНЕЗА**

Москва
Научный мир
2013

УДК 551.4+552.4/552.5+552.543

ББК 23.6

Т78

Ответственный редактор

академик РАН М.А. Федонкин

Редакционная коллегия

М.А. Федонкин (главный редактор), *Н.П. Чамов* (заместитель главного редактора), *Ю.В. Карякин* (ответственный секретарь), *М.А. Ахметьев*, *Ю.О. Гаврилов*, *К.Е. Дегтярев*, *В.А. Захаров*, *В.В. Курносков*, *Ю.Г. Леонов*, *М.А. Семихатов*, *С.Д. Соколов*, *М.Д. Хуторской*, *И.М. Ерофеева*

Рецензенты

Б.Г. Покровский, *И.В. Викентьев*

Труды Геологического института/ Геол. ин-т. М.: Изд-во АН СССР, 1932–1964.– М.: Наука, 1964.
ISSN 0002-3272

Вып. 606. Кулешов В.Н. **Марганцевые породы и руды: геохимия изотопов, генезис, эволюция рудогенеза** /Отв.ред. М.А. Федонкин.– М.: Научный мир, 2013. – 508 с., 23 цв. илл.
ISBN 978-5-91522-364-5

Монография посвящена проблеме генезиса руд марганца, их классификации и выявлению закономерностей марганцевого рудогенеза в истории развития Земли. На основе данных по изотопному составу углерода и кислорода аутигенных карбонатов марганца как современных осадков, так и карбонатных марганцевых руд важнейших месторождений мира, показана главенствующая роль органического вещества в концентрации марганца в стратисфере. Приводится генетическая классификация руд марганца. Выделены главнейшие марганцеворудные периоды и эпохи в истории становления литосферы Земли.

Responsible Editor

academician of the RAS M.A. Fedonkin

Editorial Board

M.A. Fedonkin (Editor-in-Chief), *N.P. Chamov* (Deputy Editor-in-Chief), *Yu.V. Kariakin* (Executive Secretary), *M.A. Akhmetiev*, *Yu. O. Gavrilov*, *K.E. Degtyarev*, *V.A. Zakharov*, *V.V. Kurnosov*, *Yu.G. Leonov*, *M.A. Semikhatov*, *S.D. Sokolov*, *M.D. Khutorskoy*, *I.M. Erofeeva*

Reviewers

B.G. Pokrovsky, *I.V. Vikentiev*

Transactions of the Geological Institute / Geological Inst. Moscow: Publishers of the USSR Academy of Sciences, 1932–1964. – Moscow, Nauka, 1964. ISSN 0002-3272

Vol. 606: V.N. Kuleshov. **Manganese rocks and ores: isotope geochemistry, origin and evolution of ore formation** /Ed. by M.A. Fedonkin. – Moscow: Scientific World, 2013. + 508 p., 23 col. ill.
ISBN 978-5-91522-364-5

The monograph is devoted to the problem of genesis of the manganese ores, their classification and identification of patterns of manganese ore genesis in the history of the Earth. On the basis of the isotopic composition of carbon and oxygen in authigenic carbonate manganese of both recent sediments and carbonate manganese in the most important ore deposits of the world, the dominant role of organic matter in the concentration of manganese in stratisphere is shown. A genetic classification of manganese ores is provided. Main manganese ore periods and epochs in the history of the formation of the Earth's lithosphere are identified.

На переплете: месторождение Нсуга, Гана. Фото автора.

ISBN 978-5-91522-364-5

© Кулешов В.Н., 2013

© ГИН РАН, 2013

© Научный мир, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	11
-------------------	----

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. Марганцевые породы и руды. Общие сведения о разделении изотопов углерода и кислорода в седименто- и литогенезе	14
---	-----------

Глава 1. Марганцевые породы и руды	14
---	-----------

Глава 2. Общие сведения о разделении изотопов углерода и кислорода при образовании карбонатов в седименто- и литогенезе	18
--	-----------

2.1. Разделение изотопов углерода и кислорода в процессе образования осадочных карбонатных пород	21
2.2. Особенности формирования изотопного состава аутигенных карбонатов в зоне диагенеза	24
2.3. Факторы, контролирующие формирование изотопного состава углерода и кислорода в постраниадиагенетических аутигенных карбонатах	32

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. Карбонаты марганца в современных осадках	42
---	-----------

Глава 3. Карбонаты марганца в океанических осадках	44
---	-----------

3.1. Изотопный состав и происхождение кальциевого родохрозита в осадках Гватемальской котловины (Панамский бассейн, Тихий океан)	44
3.2. Карбонаты марганца в осадках Центрально-Американского желоба (поднятие Эль-Гардо, Тихий океан)	55

Глава 4. Карбонаты марганца в морских осадках	59
--	-----------

4.1. Карбонаты марганца в осадках Балтийского моря	59
4.2. Железомарганцевые конкреции Белого моря (Онежский залив)	67

Глава 5. Карбонаты марганца в озерных осадках (на примере озер Карелии)	72
--	-----------

5.1. Железомарганцевые стяжения оз. Пуннус-Ярви	72
5.2. Железомарганцевые стяжения оз. Кончозеро	96

Глава 6. Изотопно-геохимические закономерности формирования карбонатов марганца в современных осадках102

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ. Генетические модели марганцевого рудогенеза107

Глава 7. Генетические типы и классификация месторождений марганца...107

Глава 8. Модельные примеры формирования месторождений марганца113

- 8.1. Осадочно-диагенетические месторождения 114
- 8.1.1. Никопольский марганцеворудный бассейн 114
- 8.1.2. Мангышлакское месторождение 143
- 8.1.3. Марганцевые месторождения Грузии (на примере Чиатурского и Квирильского месторождений) 166
- 8.1.4. Безмошицкое рудопроявление (Предтимање) 213
- 8.1.5. Осадочно-диагенетические месторождения марганца разных районов мира 223
- 8.2. Месторождения гидротермально-осадочного и гидротермального генезиса 254
- 8.2.1. Гидротермально-осадочные месторождения Южного Урала 256
- 8.2.2. Парнокское месторождение железо-марганцевых руд 286
- 8.2.3. Месторождения гидротермально-осадочного генезиса других районов 301
- 8.2.4. Гидротермальные месторождения марганца 307
- 8.3. Эпигенетические (катагенетические) месторождения 310
- 8.3.1. Месторождение-супергигант – марганцеворудное поле Калахари (Северный Кейп, ЮАР) 310
- 8.3.2. Улутелякское месторождение марганца 336
- 8.3.3. Карбонаты марганца рудопроявлений Пай-Хоя 351
- 8.3.4. Месторождения рифовых фаций 364
- 8.4. Железомарганцевые месторождения железисто-кремнистых формаций 388
- 8.5. Метаморфизованные месторождения марганца 390
- 8.6. Месторождения кор выветривания 394

Глава 9. Изотопные особенности образования марганцевых пород и руд404

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ. Главнейшие эпохи и фазы накопления марганца. Эволюция марганцевого рудогенеза в истории Земли413

Глава 10. Главнейшие периоды и эпохи накопления марганца в истории Земли416

- 10.1. Архейский металлогенический период (3500–2500 млн. лет) 416
- 10.2. Протерозойский металлогенический период (2500–550 млн. лет) 421
- 10.2.1. Ранне-среднепротерозойская эпоха (2500–1000 млн. лет) 421

10.2.2. Позднепротерозойская (неопротерозойская) эпоха (1000–550 млн. лет)	426
10.3. Фанерозойский металлогенический период (эон)	430
10.3.1. Ранне-среднепалеозойская эпоха (Сm-D).....	430
10.3.2. Позднепалеозойская эпоха (С-P)	431
10.4. Мезо-кайнозойская марганцеворудная эпоха (Т-Pg).....	435
Глава 11. Эволюция марганцевого рудогенеза в истории Земли	441
Глава 12. Роль биосферы в рудогенезе марганца в геологической истории Земли.....	447
Заключение.....	453
Приложение. Методика подготовки проб к изотопному анализу углерода и кислорода	455
П.1. Способы разложения карбонатов до газообразной CO ₂	456
П.2. Подготовка проб карбонатов марганца к изотопному анализу разными методами и их сравнение.....	458
П.3. Подготовка проб Fe-Mn-оксидных стяжений оз. Пуннус-Ярви к изотопному анализу углерода и кислорода.....	470
Литература	473

CONTENTS

Foreword	11
PART 1. Manganese rocks and ores. Carbon and oxygen isotope fractionation in sedimento- and lithogenesis (overview)	14
Chapter 1. Manganese rocks and ores	14
Chapter 2. Carbon and oxygen isotope fractionation during formation of carbonates in sedimento- and lithogenesis	18
2.1. Carbon and oxygen isotope fractionations during formation of sedimentary carbonate rocks	21
2.2. Characteristics of formation of isotopic composition of authigenic carbonates in the diagenesis zone.....	24
2.3. Carbon and oxygen isotope composition of catagenetic carbonates	32
PART 2. Manganese carbonates in recent sediments	42
Chapter 3. Manganese carbonates in oceanic sediments	44
3.1. Isotopic composition and genesis of calcium rhodochrosite in the sediments of the Guatemala depression (Panama Basin, Pacific ocean)	44
3.2. Manganese carbonates in the sediments of the Central American trough (El-Gardo elevation, Pacific ocean)	55
Chapter 4. Manganese carbonates in marine sediments	59
4.1. Manganese carbonates in sediments of the Baltic Sea	59
4.2. Iron-manganese concretions in sediments of the White Sea (Onega Bay).....	67
Chapter 5. Manganese carbonates in lake sediments (on the example of the Karelian lakes)	72
5.1. Iron-manganese concretions in the Punnus-Yarvi lake	72
5.2. Iron-manganese concretions in the Konchozero lake.....	96
Chapter 6. Isotopic-geochemical regularities of formation of manganese carbonates in modern sediments	102

PART 3. Genetic models of manganese ore formation107

Chapter 7. Genetic types and classification of manganese ore deposits.....107

Chapter 8. Model examples of formation of manganese deposits113

8.1. Sedimentary-diagenetic deposits	114
8.1.1. Nikopol manganese-ore basin	114
8.1.2. Mangyshlak ore deposit.....	143
8.1.3. Manganese-ore deposits of Georgia (on the example Chiatura and Kvirila ore deposits).....	166
8.1.4. Bezmoshickoe ore manifestation (the Timan area)	213
8.1.5. Sedimentary-diagenetic manganese deposits in different regions of the world.....	223
8.2. Deposits of hydrothermal-sedimentary and hydrothermal genesis	254
8.2.1. Hydrothermal-sedimentary deposits of the South Ural	256
8.2.2. The Parnok iron-manganese ore deposit	286
8.2.3. Deposits of hydrothermal-sedimentary genesis in different regions of the world.....	301
8.2.4. Manganese ore deposits of hydrothermal genesis.....	307
8.3. Epigenetic (catagenetic) manganese ore deposits	310
8.3.1. A supergiant deposit – the Kalahari manganese ore field (Northern Cape, South Africa)	310
8.3.2. Ulutelyak manganese deposit.....	336
8.3.3. Manganese carbonates of the Pai-Khoi ore manifestations.....	351
8.3.4. Deposits of reef facies	364
8.4. Iron-manganese deposits of iron-siliceous formations.....	388
8.5. Metamorphosed manganese deposits	390
8.6. Supergene manganese ore deposits	394

Chapter 9. Isotopic particularities of formation of manganese rocks and ores 404

PART 4. The major epochs and phases of accumulation of manganese.

The evolution of manganese ore formation in the history of the Earth.....413

Chapter 10. The major epochs and phases of manganese accumulation

in the history of the Earth	415
10.1. Archaean metallogenic period (3500–2500 million years)	415
10.2. Proterozoic metallogenic period (2500–550 million years).....	421
10.2.1. Early-Middle Proterozoic epoch (2500–1000 million years).....	421
10.2.2. Late Proterozoic (Neoproterozoic) epoch (1000–550 million years).....	426
10.3. Phanerozoic metallogenic period (aeon)	430
10.3.1. Early-Middle Phanerozoic epoch (Cm-D)	430
10.3.2. Late Proterozoic epoch (C-P).....	431
10.4. Mezo-Cenozoic metallogenic epoch (T-Pg).....	435

**Chapter 11. The evolution of manganese ore formation in the history
of the Earth.....441**

Chapter 12. The role of the biosphere in manganese ore formation in the geological history of the Earth.	447
Conclusion	453
Appendix. Preparation of samples for isotope analysis of carbon and oxygen.	455
II.1. Methods of decomposition of carbonates to gaseous CO ₂	456
II.2. Preparation of manganese carbonates for isotopic analysis by different methods	458
II.3. Preparation of Fe-Mn-oxide concretion of Punnus-Yarvi lake for isotopic analysis	470
References	473

ПРЕДИСЛОВИЕ

Вопросам геохимии марганца, закономерностям размещения марганцевых месторождений, составу марганцевых руд и условиям их образования посвящена обширная научная литература (более 5 тыс. наименований). Общеизвестны в этом отношении труды В.И. Вернадского, А.Е. Ферсмана, А.Г. Бетехтина, Н.С. Шатского, Н.М. Страхова, С. Роя. Существенный вклад в выяснение природы месторождений марганцевых руд внесли исследования И.М. Варенцова, К.Ф. Парка, Дж. Оствальда, Б. Болтона, Ф. Вебера, Н. Бюкса, Дж. Гутцмера, Г.С. Дзоценидзе, Д.Г. Сапожникова, Е.А. Соколовой, Л.Е. Штеренберга и многих других отечественных и зарубежных исследователей.

Несмотря на то что накоплен огромный фактический и научный потенциал знаний в области геологии марганца и вещественного состава марганцевых пород и руд, многие вопросы марганцевого рудогенеза до сих пор остаются выясненными не до конца. Это касается, прежде всего, генетических моделей формирования основных промышленных типов марганцевых руд, заключенных в таких месторождениях-гигантах и марганцеворудных бассейнах, как Калахари (ЮАР), группы олигоценовых месторождений Паратетиса (Украина, Грузия, Казахстан, Болгария), Северо-Уральского (Россия), Карпентария (о. Грут-Айленд, Земля Анхерм и др.; Австралия) и других.

Построение тех или иных моделей формирования месторождений любого рудного полезного ископаемого, в том числе и марганцевых руд, изначально предполагает наличие логически завершенной и фактически обоснованной концептуальной основы, включающей в себя решение таких важных вопросов, как источники рудного и нерудного вещества, условия образования (экзогенные: климат, палеогеография, тип палеоводоёма, физико-химические условия и пр.; эндогенные: температура, рН, еН, давление и пр.), а также эволюцию процесса рудообразования во времени (для конкретного месторождения – в частности, в истории становления литосферы Земли – в целом). Разумеется, для разных промышленных типов руд они будут различными.

До сих пор остается открытым также вопрос об основных закономерностях эволюции процессов накопления марганца в породах литосферы на протяжении всей истории формирования Земли. Образование марганцевых пород и руд на протяжении геологической истории происходило неравномерно, и это зафиксировано в эпохах и периодах накопления марганца и обусловлено преобладанием тех или иных механизмов (моделей) марганцевого рудогенеза.

В настоящей работе на основе обобщения имеющихся литературных данных и собственного фактического материала сделана попытка в генетическом аспекте кратко осветить некоторые особенности формирования как самих месторождений марганца, так и основные закономерности марганцевого рудогенеза в истории геологического развития пород литосферы.

Основными типами марганцевых руд разрабатываемых месторождений являются оксидные и карбонатные. Первые из них представляют наибольший практический интерес. Однако основные запасы марганца за исключением браунитовых лютитов месторождений марганцеворудного поля Калахари (ЮАР), заключены в основном в карбонатных породах. Поэтому их изучение несомненно представляет большое практическое значение.

Одним из наиболее информативных прецизионных методов в геологии являются изотопные исследования. Данные по изотопному составу углерода и кислорода в карбонатах марганца во многих случаях позволяют выявить основные закономерности их генезиса и уточнить многие аспекты формирования самих месторождений марганца. Установленные закономерности распределения изотопного состава являются полезными также и при поисках новых месторождений марганца.

Несмотря на то что сегодня детально изучены геология и вещественный состав многих известных и промышленно разрабатываемых месторождений марганца и накоплена колоссальная база изотопных данных, планомерные изотопные исследования в марганцевых рудах до сих пор практически не проводились. Именно этот «пробел» в научной литературе и пытается заполнить автор настоящей работе.

В монографии приведено обобщение изотопных данных для представительной коллекции природных карбонатов марганца, отобранных как из современных осадков озер, морей и океанов, так и непосредственно из известных месторождений марганца стран бывшего СССР (Россия, Украина, Грузия, Казахстан) и стран дальнего зарубежья (Австралия, ЮАР, Гана, Габон, Бразилия и др.). В работе детально охарактеризованы основные генетические типы марганцевых пород и руд и особенности их формирования. Полученные изотопные данные позволили уточнить генетическую классификацию месторождений марганца. Установлено, что марганцеворудный процесс в осадочных толщах не заканчивается на стадии диагенеза, а интенсивно протекает также и позже – на стадии катагенеза (эпигенеза).

Выявленные особенности накопления марганца в стратиффере, обусловленные преобладанием тех или иных механизмов (моделей) марганцевого рудообразования, позволили выделить основные эпохи и периоды накопления марганца в истории развития Земли.

Выполнение изотопных исследований и написание настоящей монографии проводилось при участии и постоянной поддержке моих коллег. Обсуждение изотопных данных на протяжении длительного периода изучения месторождений марганца проходило при непосредственном участии моего учителя заведующего лабораторией геохимии изотопов и геохронологии ГИН РАН проф. В.И. Виноградова, которому автор бесконечно благодарен.

Особую благодарность автор выражает своему коллеге, д.г.-м.н. Б.Г. Покровскому, постоянно оказывавшему на протяжении всего периода научных исследований ценные консультации в области геохимии стабильных изотопов, а также проф. В.Н. Холодову, принимавшему участие в обсуждении полученных результатов.

Автор выражает глубокую признательность коллегам, специалистам в области геологии и геохимии месторождений марганцевых руд и марганценосных осадков, любезно предоставивших для изотопных исследований собственные коллекции: А.И. Брусницыну (СПбГУ), Е.В. Стариковой (СПбГУ), А.Г. Розанову (ИО РАН), В.Н. Свальнову (ИО РАН), Л.Е. Штеренбергу (ГИН РАН), Е.А. Соколовой (ГИН РАН) и Ж.В. Домбровской (ИГЕМ РАН). Автор благодарен А.Ф. Бычу, Ю.В. Миртову, С.М.

Миртовой (ЗапСибГУ, г. Новокузнецк) и Б.А. Горностаю (ПГО «Архангельскгеология», г. Нарьян-Мар) за большую помощь при отборе каменного материала во время проведения полевых работ.

Неоценимую помощь в понимании геологии месторождения-супергиганта марганцеворудного поля Калахари оказали профессора Йоханенсбургского университета (ЮАР) Н. Бюкс и Дж. Гутцмер, которым автор выражает искреннюю признательность.

Автор благодарен также Е.В. Покровской (ГИН РАН) за постоянное содействие в выполнении рентгеновских анализов и помощь при интерпретации рентгенограмм, а также М.И. Степанец (ГИН РАН) за выполнение химических анализов.

Автор также выражает искреннюю признательность М.С. Бузуку и М.А. Белокрысу (Inpart Ltd., AfroAsiaMinerals Ltd.), предоставившим возможность посетить важнейшие месторождения марганца Африки, Австралии и Бразилии.

Работа выполнялась в атмосфере сердечной и дружеской поддержки сотрудников лаборатории геохимии изотопов и геохронологии Геологического института РАН: Сулержицкого Л.Д., Рябинина А.Л., Головина Д.И., Герцева Д.И., Буякайте М.И., Драгавцевой Т.И., Макаровой Н.И., Певзнер М.И., Зарецкой Н.Е. и др., которым автор также искренне благодарен.

И наконец, автор бессилён в выборе слов благодарности своему учителю в области геохимии месторождений марганца, бессменному научному рецензенту практически всех научных публикаций по геохимии изотопов месторождений марганца, главному научному сотруднику Геологического института РАН д.г.-м.н. И.М. Варенцову.

На заключительной стадии написания работы научные исследования проводились при финансовой поддержке гранта РФФИ № 11-05-00584-а и Программы Президиума РАН № 27.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

МАРГАНЦЕВЫЕ ПОРОДЫ И РУДЫ. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАЗДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В СЕДИМЕНТО- И ЛИТОГЕНЕЗЕ

Глава 1

МАРГАНЦЕВЫЕ ПОРОДЫ И РУДЫ

Марганец – серебристо-белый, хрупкий металл, имеющий плотность 7.2–7.46 г/см, твердость 5 – 6 (по Моосу), температуру плавления 1244°C. Марганец является переходным металлом, относится к группе сидерофилов (геохимический класс по В.М. Гольдшмидту) и занимает 25 место (атомный номер) VII группы 4-го периода в Периодической системе таблицы Д.И. Менделеева; имеет атомный вес, равный 55. Среди его атомов известен один стабильный изотоп ^{55}Mn и 11 радиоактивных от ^{49}Mn до ^{58}Mn [Лаврухина, Юркина, 1974]. Среднее содержание марганца в земной коре составляет около 0.1% (вес.) [Краткий справочник..., 1970].

Основное электронное состояние марганца соответствует $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Его ионы могут иметь до десяти состояний окисления [Салли, 1959; Эмсли, 1993], среди которых в условиях земной коры реализуются лишь четыре – $\text{Mn}^{2+} (d^5)$, $\text{Mn}^{3+} (d^4)$, $\text{Mn}^{4+} (d^3)$ и $\text{Mn}^{7+} (d^0)$.

Основным потребителем марганца (более 90%) является металлургическая промышленность, где он используется преимущественно в виде сплавов с железом (ферромарганец) и кремнием (силикомарганец), а также металлического марганца (95–99% Mn), применяемых для раскисления и десульфуризации железа, образования жидких шлаков и легирования стали (от 1–2 до 12–14% Mn). В сравнительно небольшом количестве марганец используется в производстве сплавов с цветными металлами (медью, алюминием, никелем и др.) – манганина, бронз, латуни и др. Только 5–10% металла потребляется в электротехнической (для производства сухих батарей) и химической промышленности, керамиче-

ском и стекольном производстве, в сельском хозяйстве (добавки в минеральные удобрения и в корма для животноводства).

В природе марганец входит в состав различных марганцевых пород (син. манганолиты) – класс осадочных горных пород (понимаемых в широком смысле, образованных в результате процессов полного цикла седиментогенеза: от физического и химического разрушения материнских пород суши до преобразования осадков в осадочно-породных бассейнах до стадии катагенеза включительно), состоящих преимущественно (более 50%) из минералов марганца (Mn – 15–20% и более); часто используемый в литературе синоним – марганцевая руда.

В зависимости от содержания марганца различают также марганецсодержащую (5–15%) и марганцовистую (до 5% Mn) горную породу (карбонаты, яшмоиды, цемент обломочных пород и пр.).

Марганцевая порода по составу представлена двумя подгруппами химической и биохимической группы осадочных пород [Фролов, 1964, 1992] – карбонатной и оксидной (манганолититы). Манганолиты представляют собой осадочные горные породы и руды, главной частью которых являются оксиды и гидроксиды марганца [Геологический словарь, 1973. Т.1, с. 411], которые в природных условиях встречаются в виде пластов, линз, конкреций и кор выветривания (по марганцевым и марганецсодержащим породам) [Кулешов, 2011а].

Известно более 150 марганцевых и марганецсодержащих минералов. Однако промышленно важной является только незначительная их часть – преимущественно оксиды, гидроксиды и карбонаты марганца.

Главнейшие минералы оксидов и гидроксидов марганца представлены несколькими группами: 1) с высокой валентностью марганца: модификации MnO_2 : пиролюзит, рамсделлит; группа нсутита – $Mn^{4+}_{1-x} Mn^{2+}_x O_{2-2x} \cdot (OH)_{2x}$; группа (Ba, Na, K, Pb) $Mn_8O_{16} \cdot xH_2O$ (голландит, коронадит, криптомелан, манжироит); псиломелан (или романешит) [(Ba, K, Mn, Co) $_2 Mn_5 O_{10} \cdot xH_2O$]; группа бёрнита (Ca, Na)(Mn^{2+}, Mn^{4+}) $_7 O_{14} \cdot 3H_2O$; тодорокит (Na, Ca, K, Mn^{2+})(Mn^{4+}, Mn^{2+}, Mg) $_6 O_{12} \cdot 3H_2O$; рансьейт (Ca, Mn^{2+}) $Mn^{4+}_4 \cdot nH_2O$ и группа гидрооксидов марганца – MnOOH (гроутит, фэйткнехтит, манганит, крэднерит, квенселит, янгунит); 2) с низкой валентностью марганца: браунит $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$; биксбит (Mn, Fe) $_2 O_3$ и 3) минералы изоморфной системы $Fe_3O_4 - Mn_3O_4$: якобит, гаусманит и вреденбургит.

Минералы карбонатов марганца являются менее ценным марганцеворудным сырьем; используются главным образом в качестве флюсов при выплавке ферромарганца. Марганцевые карбонаты представлены минералами изоморфных рядов: родохрозит-кальциевый родохрозит – манганокальцит – марганцовистый кальцит [$MnCO_3 - (Mn_m, Ca_n) CO_3$] и олигонит-манганосидерит-кутнагорит – $(Mn_m, Fe_n, Mg_k) CO_3$.

В природе широко распространены также и марганецсодержащие породы метаморфического генезиса. Они образованы, как правило, в результате метаморфизма исходно осадочных марганцевых и марганецсодержащих пород. В них марганец входит в состав метаморфических минералов – силикатов (силикаты марганца, марганецсодержащие гранаты, амфиболы, пироксены), различных по составу и степени метаморфизма карбонатных пород, а также «омарганцованных» сланцев и филлитов. В корях выветривания по этим породам во многих случаях образуются крупные месторождения богатых оксидных руд марганца.

Значительную группу представляют марганецсодержащие породы гидротермального генезиса, слагающие рудоносные тела (как правило – жилы) с низкими содержа-

ниями марганца и незначительными запасами. В жильных породах марганец заключен как в собственных минералах – оксидах, карбонатах, силикатах и сульфидах, так и изоморфно входит в состав разных минералов. В оксидах марганца гидротермальных жил глубинного генезиса часто присутствуют и другие элементы – Pb, Ba, Zn, Ag и др. Пространственно и генетически гипогенные минералы марганца часто связаны с баритом, флюоритом, кальцитом, сульфидами цветных металлов и золото-серебряной минерализацией. В промышленном отношении марганецсодержащие породы этого типа, как правило, не представляют интереса.

В составе марганцевых пород могут присутствовать обломочный кварц, оксиды и гидроксиды железа, глинистые минералы, цеолиты, редко – фосфаты и сульфиды.

Главнейшими типами марганцевых руд, по А.Г. Бетехтину [1946], являются: браунит-гаусманитовые, псиломелан-пирролизитовые и псиломелан-вернадитовые, кварц-пирролизитовые, родохрозитовые, опало- и хлорито-родохрозитовые.

По запасам месторождения марганца подразделяются на уникальные (более миллиарда тонн), крупные (сотни миллионов тонн), средние и мелкие (десятки миллионов тонн и менее).

По размерам и форме рудных тел, изменчивости мощности, внутреннего строения и качества руд месторождения марганца (участки крупных месторождений для отработки самостоятельными предприятиями) соответствуют 1-й, 2-й и 3-й группам сложности «Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых» (ГКЗ, 1997).

К 1-й группе относятся месторождения простого геологического строения с рудными телами, представленными весьма крупными пластообразными горизонтальными или слабонаклонными залежами с выдержанной мощностью, равномерным распределением марганца и закономерной сменой различных типов руд; залегают в терригенно-карбонатных отложениях морского генезиса (примеры: Никопольское и Большетокмакское месторождения, Украина).

Ко 2-й группе относятся месторождения, также связанные с терригенно-карбонатными породами морского генезиса, но более сложного геологического строения, представленные весьма крупными полого падающими пластообразными залежами с невыдержанной мощностью, неравномерным распределением марганца, сложным и незаконномерным сочетанием различных типов руд и наличием безрудных прослоев (примеры: Чиатурское месторождение, Грузия; Северо-Уральская группа месторождений, Россия; а также некоторые вулканогенно(гидротермально)-осадочные и метаморфизованные месторождения с крупными и средними пластообразными залежами сложного строения, невыдержанной мощности, с неравномерным распределением марганца и незаконномерной сменой различных типов руд).

К 3-й группе относятся многочисленные гипергенные месторождения с мелкими линзообразными и гнездообразными залежами, с неравномерным оруденением и сложной морфологией, а также месторождения других промышленных типов с мелкими пластообразными и линзообразными залежами сложного строения, с невыдержанной мощностью и условиями залегания, неравномерным распределением марганца, незаконномерной сменой различных типов руд, с многочисленными прослоями и включениями пустых пород (примеры: Южно-Хинганское, Мазульское месторождения).

Следует отметить, что в настоящей работе термин «марганцевая руда» используется в научном понимании. В строгом смысле этот термин включает в себе экономическое значение: «руда – природное минеральное сырьё, содержащее металлы или их соедине-

ния в количестве и в виде, пригодном для их промышленного использования... Выделяются природно богатые руды и бедные руды, требующие обогащения...» [Горная энциклопедия, 1989, т. 4, с. 412], и: «руда – минеральное вещество, из которого технологически возможно и экономически целесообразно извлекать валовым способом металлы или минералы для использования их в народном хозяйстве...» [Геологический словарь, 1973, т. 2, с. 193].

В настоящее время марганцевые руды практически всех учтенных, состоящих на Госбалансе России, основных месторождений Урала (Северо-Уральской группы месторождений: Тиньинское, Лозьвинское, Юркинское Березовское и др.), Республики Коми (Парнокское), Еврейской АО (Южно-Хинганское), Иркутской области (Николаевское) и др. регионов [Потконен, 2001] в экономическом отношении, с применением существующих металлургических технологий их переработки, в большинстве случаев, особенно для карбонатных и оксидных железо-марганцевых руд, являются нерентабельными и не могут считаться рудами. Сегодня большинство из них («руд») в металлургии используются в качестве флюса или в качестве добавки к высококачественным, преимущественно импортным (Казахстан, Австралия, ЮАР) рудам, что приводит к удешевлению себестоимости конечного продукта.

Глава 2

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О РАЗДЕЛЕНИИ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КАРБОНАТОВ В СЕДИМЕНТО- И ЛИТОГЕНЕЗЕ

В настоящее время в научной литературе накоплена колоссальная база изотопных данных по осадочным и аутигенным карбонатам (известняки, доломиты, сидериты), образовавшимся в самых разнообразных геологических и физико-химических обстановках [Keith, Weber, 1964; Дегенс, 1967, 1971; Галимов, 1968; Schidlowski et al., 1975; Veizer, Hoefs, 1976; Hudson, 1977; Walls et al., 1979; Veizer, 1983; Mozley, Burns, 1993 и др.]. Результаты изотопных исследований позволили выявить характерные изотопно-геохимические особенности условий среды карбонатообразования.

В то же время в изотопном отношении до сих пор не раскрыта эволюция изотопно-геохимических систем при образовании и преобразовании карбонатных пород и карбонатных минералов в процессе литогенеза в разных типах бассейнов седиментации (породообразования). Это, как будет показано ниже, особенно важно для понимания условий образования и выяснения источников вещества карбонатных марганцевых пород и руд.

Следует также отметить, что изотопные данные до сих пор не привлекались в качестве критерия при выделении той или иной стадии или типа литогенеза, хотя первые попытки изотопных исследований в этом направлении в научной литературе уже имеются. Так, например, данные по изотопному составу карбонатов (углерод и кислород) и силикатных минералов (кислород) были привлечены для характеристики некоторых типов катагенеза [Махнач, 1989]. Была предложена также принципиальная схема формирования изотопного состава углерода в аутигенных карбонатах в процессе погружения осадочной толщи на глубину [Холодов и др., 1999].

Хорошо известно, что осадочные породы в течение своей геологической жизни с момента седиментации и в полном объеме постседиментационных преобразований – до метаморфизма (иногда – палингенеза), по мере накопления и погружения на глубину в условиях повышающихся температур и давлений претерпевают разнообразные физико-химические превращения (дегидратация, уменьшение пористости, изменение вещества на химическом и кристаллохимическом уровнях и т.д.). Карбонатное вещество в этом процессе является наиболее мобильным. Образование и преобразование карбонатов наблюдается практически на всех этапах и стадиях литификации исход-

ного осадка – начиная с раннего диагенеза и кончая метаморфизмом и гипергенезом. Преобразование происходит в самых разнообразных физико-химических обстановках и при участии вещества разного происхождения и, следовательно, с разным исходным изотопным составом углерода и кислорода.

Наиболее важными процессами в условиях погружения осадков на глубину (при повышении температур и давлений) в изотопном отношении являются гидролиз карбонатов, метаморфизм рассеянного и концентрированного органического вещества и дегидратация глинистых минералов. Эти процессы сопровождаются образованием CO_2 , летучих УВ, воды и других соединений. В этих условиях также происходят всевозможные изотопно-обменные процессы по кислороду и углероду между разными компонентами осадка или осадочной породы, которые протекают в условиях закрытости или открытости системы (для нас важно – относительно CO_2 и H_2O).

Очевидно, что столь разнообразные условия образования карбонатов и гетерогенность источников углерода и кислорода в них (например, разные источники воды, разнообразные по генезису и исходному изотопному составу силикатные и карбонатные породы, органическое вещество, летучие углеводороды, уголекислота и др.) должны были отразиться на изотопном составе образующихся аутигенных карбонатов, в том числе и марганцевых, и заключать в себе изотопно-геохимические особенности среды минералообразования той или иной стадии или типа литогенеза.

Следовательно, изотопные данные могут служить не только критерием генезиса или источника вещества карбонатов разной природы, но и, что очевидно, нести изотопные признаки среды (или условий) аутигенного карбонатообразования, т.е. заключать в себе информацию о стадийности процессов преобразования исходного осадка в литогенезе.

В научной литературе при употреблении термина «литогенез» разными авторами вкладывается разный смысл и понимаются разные стадии и, соответственно, процессы осадочного породообразования (табл. 2.1). Не останавливаясь на понимании этого термина теми или иными авторами, следует отметить, что такое разнообразие его использования имеет свои основания. Поэтому, учитывая неоднозначность смысловой нагрузки, вкладываемой разными авторами в понятие «литогенез», в настоящей работе этот термин будет пониматься в самом общем смысле и принимается как синоним «стадии осадочного породообразования». Т.е. в данном случае мы будем подразумевать все процессы осадочного породообразования, начиная с момента формирования собственно осадков в бассейнах седиментации и кончая процессами преобразования вещества в условиях глубокого погружения в недрах бассейнов осадочного породообразования (включая также и начальные стадии метаморфизма – метагенез).

Очевидно, что для понимания и интерпретации изотопных отношений углерода и кислорода в карбонатах, заключенных в разрезах осадочных пород, нам важно рассмотреть основные процессы разделения изотопов и основные закономерности формирования изотопного состава карбонатного вещества, характерные для всех этапов их образования (литогенеза). Эти процессы должны включать формирование карбонатов как в седиментогенезе, так и последующее преобразование осадка в условиях диагенеза и катагенеза, вплоть до ранних стадий собственно метаморфических процессов. Последние обычно выделяются в отдельную стадию метагенеза.

2.1. Разделение изотопов углерода и кислорода в процессе образования осадочных карбонатных пород

Геологические процессы седиментогенеза начинаются задолго до осаждения вещества на дне водоемов [Страхов, 1960, 1963]. Сюда включаются все физические и химические превращения продуктов разрушения исходных пород суши на пути их транспортировки до бассейна седиментации, а также процессы физической и химической дифференциации терригенного и химически растворенного вещества как на пути миграции, так и в пределах самого водоема (океаны, моря, озера, реки).

В изотопном отношении для нас наиболее важными являются процессы разделения изотопов углерода и кислорода при формировании собственно осадочных (органогенно-осадочных) карбонатов, протекающих в самих бассейнах седиментации с соответствующими им геологическими и геохимическими (в том числе и изотопными) особенностями.

Изотопные характеристики обломочных карбонатов, нередко присутствующие в терригенной составляющей осадков того или иного бассейна, будут относиться к прежним условиям образования разрушающихся карбонатов. Они могут иметь разное происхождение (осадочные, метаморфические, магматические и др.) и характеризоваться разным изотопным составом. Поэтому при изотопно-геохимических исследованиях следует выявлять наличие таких карбонатов и учитывать этот факт при интерпретации изотопных данных.

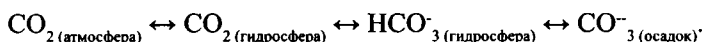
Современные карбонатные осадки образуются в самых разнообразных условиях. Эти процессы охватывают как просторы океанов и морей, где ареной их действия служат преимущественно верхние горизонты гидросферы и где образуются карбонаты Са и Mg в виде скелетных образований простейших организмов (кокколитофориды, фораминиферы и др.), так и разные типы морских и пресноводных водоемов, вплоть до мелководных озерных бассейнов в пределах континентов. Все эти карбонаты характеризуются своими собственными геохимическими условиями седиментации.

Широким распространением пользуются также и карбонаты, образованные в специфических, аномальных условиях химической и биохимической садки (зона действия приливов и отливов, солеродные бассейны, разные типы пресноводных и опресненных бассейнов и т.д.). Во всех случаях в образующихся карбонатах также будут заключены изотопные признаки условий их седиментации.

Процессы разделения изотопов углерода и кислорода в цикле осадочного карбонатообразования в настоящее время изучены детально. В целом выявлены характерные особенности формирования изотопного состава карбонатов разного геологического возраста – от глубокого докембрия до современных отложений, и образующиеся в разных обстановках (океанические, морские и пресноводные бассейны, карбонатообразование в солеродных и других типах водоемов, характеризующихся экстремальными условиями седиментации) [Baertschi, 1957; Degens, Epstein, 1962, 1964; Compston, 1960; Keith, Weber, 1964; Дегенс, 1967, 1971; Schidlowski et al., 1975; Veizer, Hoefs, 1976; Галимов, 1968; Галимов и др., 1975; Сидоренко, Борщевский, 1977, 1979; Кулешов, 1986a; Botz et al., 1988; Хефс, 1983; Magaritz et al., 1991; Brazier et al., 1990, 1994, 1996; Махнач и др., 1994a; Wada, Yoshioka, 1995; Загнитко, Луговая, 1998 и др.].

Несмотря на многообразие условий образования карбонатов в природе, закономерности формирования их изотопного состава во всех случаях будут одними

и теми же, а именно - определяться изотопным равновесием в изотопно-обменной системе (рис. 2.1):



Изотопный состав членов (компонентов) этой системы будет определяться, главным образом, температурой и достижением состояния изотопного равновесия между ними. Температура среды определяет величину констант разделения изотопов между членами этого равновесия на том или ином этапе.

В природных условиях одним из существенных факторов, которые следует учитывать при рассмотрении этой системы, служит наличие постоянных источников, «подпитывающих» или, наоборот, выводящих тот или иной компонент данного равновесия. Например, углекислота гидросферы может представлять не только растворенную CO_2 атмосферы, но и продукты жизнедеятельности организмов и растений в пределах самого водоема, а также продукты разложения органического вещества – углекислоты, на дне водоема или в толще илового или слабоуплотненного осадка, поступающей в придонные воды. Это же относится и к происхождению и источникам воды самого водного бассейна (морской, пресноводной, опресненной, приуроченность к дельтовым областям или очагам субаквальной разгрузки метеорных и других вод и т.д.).

Все эти особенности накладывают определенный отпечаток на изотопный состав среды карбонатообразования и как следствие – на изотопный состав отлагающихся карбонатов. Эта особенность позволяет применять изотопный метод для решения многих палеоэкологических задач, таких как определение палеотемператур водоема

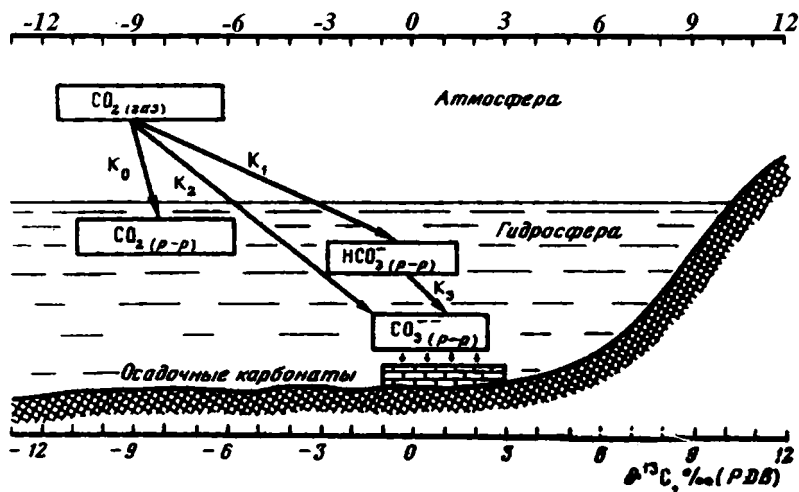


Рис. 2.1. Принципиальная схема разделения изотопов углерода в природной системе атмосфера-гидросфера-осадок.

по остаткам многих видов организмов (белемниты, моллюски, фораминиферы и др.) [Боуэн, 1969], установление биотических событий на многих рубежах геологической жизни биосферы (например, венда и кембрия [Magaritz et al., 1986, 1991; Brasier et al., 1990, 1996], сеномана и турона [Hilbrecht, Hoefs, 1986; Arthur et al., 1988; Найдин, Кияшко, 1994], мела и палеогена [Perch-Nielson et al., 1982; Magaritz et al., 1985] и в других более молодых отложениях [Kellogg et al., 1978; Shackleton, Cita, 1979; Shackleton, Hall, 1984 и др.]). Устанавливаются по створкам моллюсков и сезонные вариации изотопного состава углерода и кислорода [Золотарев, 1975; Найдин, Тейс, 1975 и др.].

Выпадающий в осадок карбонат обогащается тяжелыми изотопами углерода (^{13}C) и кислорода (^{18}O). Общие сведения о разделении изотопов в этой системе автором были изложены ранее [Кулешов, 1986, 2001а, б].

Осаждение карбонатного вещества из морской воды может происходить как хемогенным, так и органогенным путем. Разные исследователи по-разному оценивают их роль в процессе природного карбонатообразования. Большинство авторов считают, что CaCO_3 в морских водоемах может осаждаться неорганическим путем, т.е. любое изменение условий среды, вызывающее удаление CO_2 , увеличение температуры, усиление перемешивания или аэрации воды, а также увеличение парциального давления CO_2 в атмосфере за счет действия биогенных или неорганических факторов, ведущих к увеличению рН среды, способствует осаждению карбонатов.

Другие полагают, что в морской воде, даже пересыщенной CaCO_3 , невозможно спонтанное образование кальцита и арагонита. Это связано с присутствием магния, который препятствует образованию центров кристаллизации CaCO_3 . В морских условиях карбонат кальция отлагается, по мнению сторонников этой точки зрения, с помощью организмов, которые в процессе своей жизнедеятельности и образуют кальцит, арагонит или оба минерала. Самопроизвольное отложение карбоната кальция из насыщенной морской воды, не связанное с жизнедеятельностью морских организмов, в обычных морских условиях (исключая обстановки эвапоритовой седиментации, химическое осаждение CaCO_3 при резкой смене физико-химической обстановки и т.д.), по всей видимости, редкое явление.

Вне зависимости от способа отложения карбонатов из растворов (химическое или органогенное) изотопный состав образующегося карбонатного вещества будет подчиняться одним и тем же физико-химическим законам и будет определяться, главным образом, исходным изотопным составом среды карбонатообразования и коэффициентами фракционирования изотопов между компонентами этой среды. Величины коэффициентов фракционирования в обычных условиях седиментации зависят главным образом от температуры. Определенное влияние также оказывает концентрация CO_2 . Изменения в условиях осадконакопления, таких как соленость, рН и Eh среды, концентрация отдельных элементов и т.д., приводящих к сдвигу изотопное равновесие [Thode et al., 1965], в силу их ограниченности и специфичности распространения в природных условиях в настоящей главе не рассматриваются.

В целом можно считать установленным фактом, что изотопное равновесие в системе атмосфера–гидросфера–осадок, близкое к современному, установилось уже с момента появления первых карбонатов в раннем докембрии [Schidlowski et al., 1975, 1979; Schidlowski, 1993; Виноградов, Кулешов, 1976; Сидоренко, Борщевский, 1977; Кулешов, 1978, 1986а]. Исходные значения $\delta^{13}\text{C}$ в древних осадочных морских карбонатах должны быть заключены, по-видимому, в интервале от -2 до 3‰ (современные в целом занимают более узкий интервал: 0...2‰). Незначительные вариации изотопно-

го состава в этих пределах будут определяться разными условиями и разнообразием исходных изотопных характеристик среды в бассейнах седиментации.

Изотопный состав кислорода в морских карбонатах также достаточно постоянен (с теми или иными незначительными колебаниями в зависимости от среды и условий образования) на протяжении длительного геологического времени. Например, начная уже с отложений верхнего протерозоя Сибири [Magaritz et al., 1991; Покровский, Миссаржевский, 1993; Виноградов и др., 1998], Монголии [Brasier et al., 1996; Кулешов, Жегалло, 1997] и ряда других районов мира [Aharon et al., 1987; Brasier et al., 1990], мы находим неизменные в процессе метаморфизма карбонаты с высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (близкими к 28–30‰).

Карбонаты в опресненных морских бассейнах будут характеризоваться несколько облегченными величинами изотопного состава кислорода и углерода. Это обусловлено притоком в бассейн седиментации изотопно легких пресных вод и растворенной в ней углекислоты [Fettonsky et al., 1996; Лаврушин, Кулешов, 1999].

Наиболее легким изотопным составом углерода и кислорода характеризуются карбонаты пресноводных бассейнов. Определяющим фактором в этом случае служит исходный изотопно легкий состав среды карбонатообразования – пресные воды [Материалы..., 1987] и углекислота биогенного происхождения.

Таким образом, для нас важно, что карбонатное вещество в бассейнах седиментации отлагается в изотопном равновесии с растворенным бикарбонатом гидросферы. Все вариации величин изотопного состава углерода и кислорода в осадочных и органогенно-осадочных карбонатах будут отражать исходную изотопную неоднородность среды осадконакопления, которая зависит от типа водоема и его гидрохимических характеристик. В некоторых случаях вариации изотопного состава могут быть обусловлены изотопной неомогенностью акватории самого бассейна (вследствие притока пресных вод или застойных явлений).

На этом фоне могут наблюдаться также изотопные вариации более низкого порядка. Они выражаются в отклонениях величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в пределах 1–2‰. Такие отклонения могут быть следствием ряда причин – изменения изотопного состава углерода CO_2 атмосферы во времени, различия изотопного состава карбонатов в зависимости от вида живого организма(ов), климатических событий, сезонных и суточных колебаний температуры и т.д. Однако влиянием этих факторов при интерпретации изотопных данных для аутигенных карбонатов многих геологических объектов при решении вопросов их генезиса можно пренебречь, поскольку в любом случае значения изотопного состава углерода и кислорода будут укладываться в пределы, характерные для исходно осадочных пород.

2.2. Особенности формирования изотопного состава аутигенных карбонатов в зоне диагенеза

В процессе седиментации в зависимости от типа литогенеза [Страхов, 1960а, б, 1962, 1963] на дне водоема накапливаются разные по химическому составу и происхождению компоненты осадка. Это – разнообразные терригенные частицы, представленные продуктами физического и химического разрушения горных пород областей сноса; разнообразное органическое вещество, представленное продуктами жизнедеятельности и остатками живых организмов животного и растительного происхождения,

поступающих в осадок как с суши, так и из водной толщи самого водоема; растворенные органические и неорганические соединения; всевозможные продукты вулканических извержений и продукты разрушения этих пород и т.д. Такая «пестрота» состава компонентов делает осадок исходно неравновесным в химическом отношении. Поэтому, начиная уже с первых моментов геологической жизни осадка как геохимической системы, происходят разнообразные химические и, главным образом, биохимические процессы, стремящиеся привести систему к равновесию в соответствии с условиями окружающей среды. В этой обстановке происходит образование различных газообразных соединений (H_2S , CO_2 , CH_4 , NH_3 , N_2 и др.) и аутигенных минералов (карбонаты Ca, Mn, Fe; сульфиды железа, реже – марганца, глинистые минералы и др.), устойчивых в данных физико-химических условиях. Совокупность этих процессов получила название диагенеза. (По определению Н.М.Страхова: «Диагенез осадков есть... процесс весьма интенсивного минералообразования за счет того «сырого» материала, который поступает на дно в результате осаждения из водной массы бассейнов» [Страхов, 1954, с. 595]; согласно другому определению: «Процесс физико-химического уравнивания сложной и многокомпонентной системы реакционноспособных веществ в термодинамических условиях поверхности земной коры и есть то, что мы называем диагенезом осадка, или превращением его в породу» [Страхов, 1960, с. 79].)

В настоящее время преобразование осадков в условиях диагенеза изучено наиболее детально и прекрасно освещено в научной литературе [Страхов, 1954, 1960, 1963; Диагенез и катагенез..., 1971; Биогеохимия диагенеза..., 1976; Геохимия диагенеза..., 1980; Геохимия осадочного..., 1986; Логвиненко, Орлова, 1987 и др.]. Выделены основные геохимические этапы преобразования осадочного вещества в условиях смены таких параметров, как Eh и pH среды, обводненность иловых осадков, процессы обмена химическими компонентами между придонными и иловыми водами и т.д.

Установлено, что интенсивность биохимических процессов зоны диагенеза существенно зависит от исходной насыщенности органическим веществом и размерности терригенной составляющей осадка. Наиболее интенсивно эти процессы протекают в восстановительной зоне осадков, где происходит окисление органического вещества, главным образом, в результате сульфатредукции (реже – окисление кислородом оксидов марганца и железа). По мере погружения осадков на глубину интенсивность процессов сульфатредукции резко снижается вследствие израсходования сульфата иловых вод и затруднения подтока сульфата (диффузии иона SO_4^{2-}) из придонных вод.

В основе образования карбонатов в зоне диагенеза лежит та же равновесная углекислотно-карбонатная буферная система: CO_2 (газ) – CO_2 (р-р) – HCO_3^- (р-р) – HCO_3^{2-} (осадок). Компоненты этой системы (их концентрация), так же как и при седиментогенезе, находятся в физико-химическом равновесии и зависят от температуры и парциального давления газовой фазы. Изменение давления (p) CO_2 в левой части этой системы влечет за собой изменение концентраций компонентов правой части и как следствие – растворение или отложение твердой фазы (карбонатов).

Так, для зоны диагенеза с возрастанием pCO_2 в осадке увеличивается количество угольной кислоты (H_2CO_3), которая реагирует с карбонатами осадка и за счет их растворения в иловом растворе увеличивается содержание бикарбоната. И наоборот, с уменьшением pCO_2 разрушается избыток H_2CO_3 и часть растворенного бикарбоната переходит в осадок [Страхов, 1954].

На ранних стадиях диагенеза в результате интенсивной жизнедеятельности бактерий происходит окисление органического вещества и, следовательно, абсолютные

количества CO_2 в иловом растворе растут. В этом случае равновесие в рассматриваемой системе идет слева направо: твердые карбонаты осадка растворяются. Далее, по мере погружения осадка на глубину, с израсходованием окислителей (растворенный кислород воды, сульфат-ион, оксиды Fe и Mn) интенсивность генерации CO_2 резко сокращается и прекращается вовсе, давление CO_2 в растворе падает и создаются условия для выпадения карбонатов в твердую фазу.

Наиболее интенсивно этот процесс происходит в песчано-глинистых толщах [Страхов, 1954], Это обусловлено разной проницаемостью песков и глин. Здесь создаются все условия для дренажа углекислотно-водных растворов из глинистых отложений в песчаные. Благодаря непрерывному удалению CO_2 из песчаных пластов в системе песок – глинистые породы осуществляется непрерывный ток вещества из глинистых отложений в песчаные части разреза и происходит выпадение в осадок карбонатного материала. Аутигенный карбонат в зависимости от локальных физико-химических условий в проницаемой части разреза образует скопления разного морфологического типа: либо в концентрированной форме (конкреции и стяжения разной формы, зоны цементации и т.д.), либо в виде рассеянного карбоната.

Изотопный состав углерода. Одним из определяющих факторов формирования изотопного состава углерода диагенетических карбонатов служит изотопный состав исходных углеродсодержащих компонентов, которые могут иметь разное происхождение и, соответственно, разный исходный изотопный состав. Принципиальная схема распределения компонентов, принимающих участие в образовании изотопного состава аутигенных карбонатов в литогенезе, приведена на рис. 2.2 и 2.3.

Очевидно, источником изотопно тяжелого углерода зоны диагенеза являются исходно осадочные (органогенно-осадочные) карбонаты, которые попадают в осадок обычно после отмирания организмов или реже – как терригенные обломки карбонатных пород, привносимых с реками [Страхов, 1954]. Источником изотопно легкого углерода в осадках служит органическое вещество. Его окисление в условиях диагенеза приводит к образованию изотопно легкой CO_2 .

Изотопный состав аутигенных карбонатов зоны диагенеза в целом определяется составом углекислоты иловых вод. Она представляет собой совокупность CO_2 разного генезиса и ее изотопный состав будет зависеть от степени (доли) участия того или иного источника в ее составе. Очевидно, основным из таких источников будет служить углекислота микробиального происхождения. Широкомасштабность процессов сульфатредукции, т.е. окисление органического вещества с образованием изотопно легкой CO_2 , в современных осадках доказана. Это же подтверждается и многочисленными данными по изотопному составу углерода диагенетических карбонатов разных бассейнов и разного возраста [Галимов, Гири, 1968; Галимов, Мазур, 1972; Леин и др., 1975; Irving et al., 1977; Walls et al., 1979; Mozley, Burns, 1993; Macanlay et al., 1993; Махнач, 1996; Кулешов, Розанов, 1998 и др.].

Зона диагенеза в отношении изотопов углерода представляет собой неравновесную систему. Это обусловлено как первичной неоднородностью состава исходного осадка (неравномерность распределения органического вещества – остатки организмов и карбонатного вещества, неравномерность гидродинамических условий, литологический состав и др.), так и перераспределением вещества в ходе самого диагенеза (например, при конкрецииобразовании). В пределах разных зон осадка образование микробиальной CO_2 и растворение исходно осадочных карбонатов происходит с разной интенсивностью, что и обуславливает неравномерность распределения углекис-

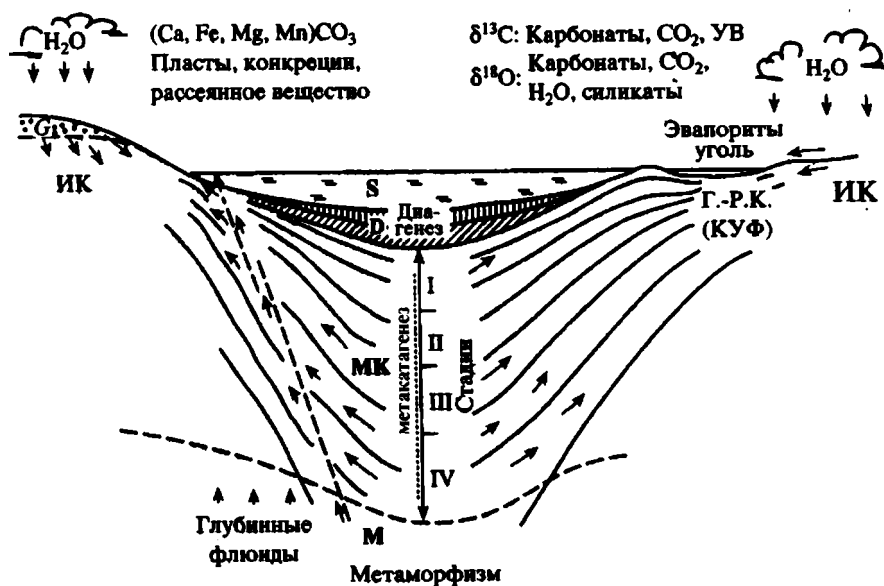


Рис. 2.2. Принципиальная схема стадий карбонатообразования в осадочных породах.

G – зона гипергенеза; S – седиментогенез; D – диагенез; МК – метакатагенез (стадии приведены по: [Неручев и др., 1976; Холодов, 1982 а,б]); М – метаморфизм; Г-РК – гравитационно-рассольный катагенез; КУФ – катагенез угленосных формаций; ИК – инфильтрационный катагенез.

лоты и ее изотопного состава в толще илового осадка. В конечном счете это приводит к «пестроту» изотопных отношений в аутигенных карбонатах как по литорали, так и по разрезу осадка зоны диагенеза.

Так, наблюдения в осадках Калифорнийского залива позволили обнаружить для разных групп карбонатного вещества существенные различия в вариациях изотопных отношений углерода (‰): суммарный карбонат осадков – от -14.7 до -5.1; карбонат раковин – от -0.4 до +3.1; карбонат конкреций – от -38.0 до -13.1; карбонат диагенетических минералов (протодоломит, магнезиальный кальцит) – от -40.0 до -18.1; органическое вещество осадков – от -24.5 до -21.2 [Леин и др., 1975; Иванов, Леин, 1980]. Такая же неоднородность изотопного состава углерода по разрезу осадков характерна и для различных аутигенных карбонатов в Балтийском море [Леин и др., 1986; Кулешов, Розанов, 1998].

Характерную группу диагенетических карбонатов с аномально легкими значениями изотопного состава углерода представляют карбонатные образования из областей развития газогидратов и областей подводной разгрузки и окисления метана. Такие карбонаты характеризуются аномально низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$, опускающимися вплоть до -60.0‰ и ниже [Hathaway, Degens, 1969; Леин и др., 1989].

Таким образом, можно констатировать, что CO_2 в иловых водах зоны диагенеза в отношении изотопного состава углерода не гомогенизирована и резко отличается от растворенной уголекислоты водной толщи бассейна; иными словами – уголекисло-

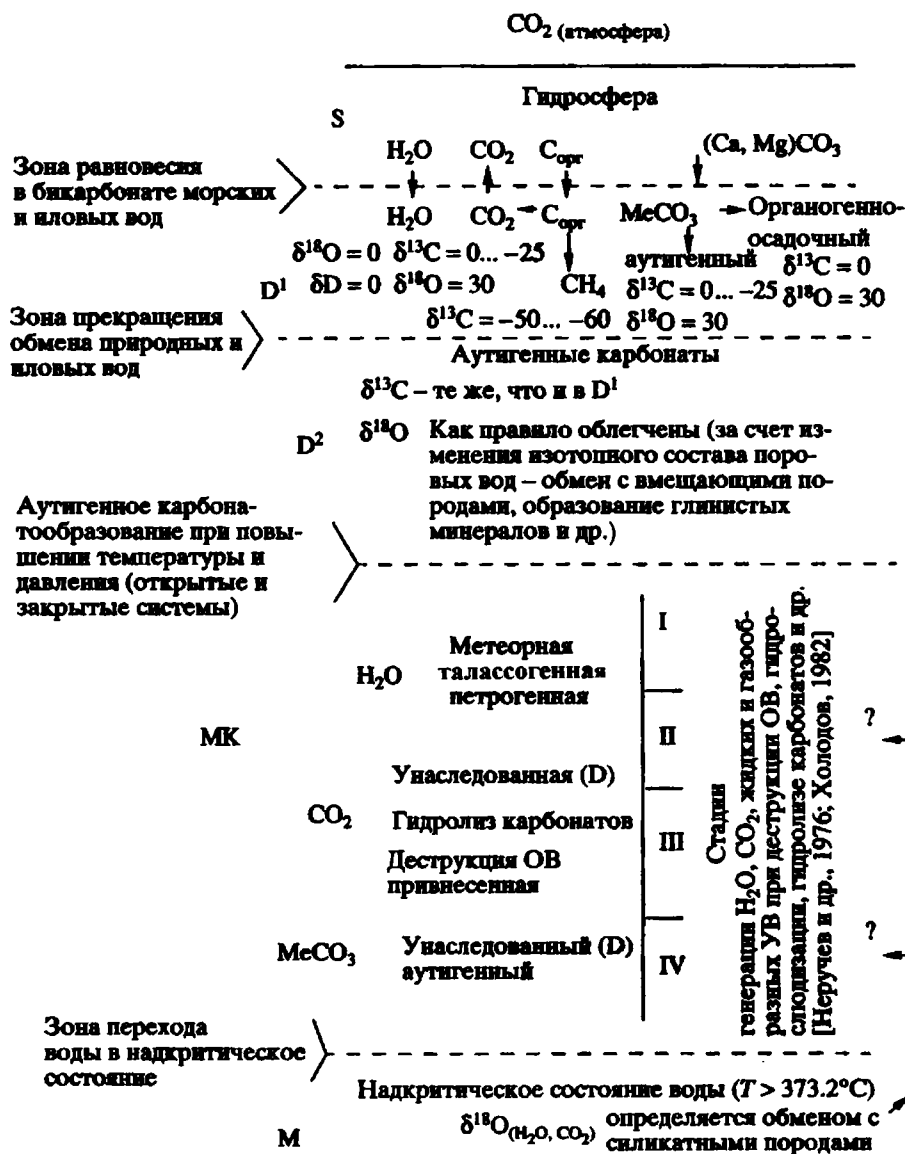


Рис. 2.3. Принципиальная схема стадийности аутигенного карбонатообразования и основных источников углеродно-кислородного вещества в литогенезе.

та иловых (зона диагенеза) и углекислота придонных вод (углекислота водной толщи бассейна) не находятся в изотопном равновесии между собой. Это явление носит глобальный характер и, следовательно, может служить критерием при определении верхней границы зоны диагенеза (с учетом особенностей бассейна седиментации и фациальной принадлежности изучаемых разрезов).

Положение верхней границы зоны диагенеза в разрезе: водная толща – осадок может быть разной и проходить как в толще придонной воды над осадком (водоемы с застойным гидрологическим режимом), так и внутри самого осадка (например, в зоне с сильным действием волноприбойных явлений, в результате которых верхний слой осадка постоянно перемешивается и обменивается с придонными водами).

По всей видимости, изотопно-обменные процессы по углероду происходят параллельно с «обменом веществом» между придонными и иловыми водами. Например, исчезающие из осадка в ходе диагенеза O_2 и SO_4^{2-} , а вместе с сульфатным ионом также Ca^{2+} и Mg^{2+} , интенсивно диффундируют в иловый раствор из придонной воды и поглощаются илом. В противоположном направлении, т.е. из илового осадка в придонные воды, диффундируют накопившиеся в илах газы (CO_2 , NH_3 , H_2S , CH_4 и др.), а также Mn^{2+} , P , Fe^{2+} , SiO_2 и другие компоненты [Страхов, 1954, 1956, 1960 и др.].

Изотопный состав кислорода в диагенетических карбонатах определяется температурой и изотопным составом кислорода иловых вод. В зоне раннего диагенеза иловые воды обмениваются с придонными (либо представляя захороненные воды) и имеют аналогичный им изотопный состав. Поэтому диагенетические карбонаты этой зоны в целом характеризуются изотопным составом кислорода, близким к составу карбонатов осадочного (органогенно-осадочного) происхождения (с учетом поправок на вариации изотопных отношений в зависимости от условий образования; например, температурные различия в верхних слоях гидросферы и в толще илового осадка).

Примером аутигенных карбонатов могут служить карбонаты марганца в разрезе постледниковых отложений Балтийского моря [Кулешов, Розанов, 1998]. Здесь, на фоне значительных вариаций изотопного состава углерода ($-9.1 \dots -6.9\%$), величины $\delta^{18}O$ в них достаточно постоянны ($28.8 \dots 30.1\%$). Это же отмечается и для аутигенных марганцевых карбонатов Тихого океана [Coleman et al., 1982; Свальнов, Кулешов, 1994].

По мере поступления осадочного материала на дно бассейна из толщи воды, т.е. в ходе накопления и погружения ранее образованных слоев на глубину осадочного бассейна, происходит постепенное уплотнение осадка с изменением его физических свойств. Пористость пород уменьшается до 50–45%. Обмен иловых и придонных вод в этих условиях становится более затруднительным и со временем прекращается полностью. Изотопный состав кислорода поровых вод в этих условиях вследствие изотопно-обменных процессов с кислородом силикатных минералов постепенно меняется.

Согласно данным бурения глубоководных осадков американским судном «Гломар Челленджер» в разных частях акватории Мирового океана, смещение изотопного состава иловых вод на 2–3‰ в разных скважинах отмечается, начиная с глубин 50–300 м [Lawrence et al., 1975; Perry et al., 1976; Mottl et al., 1983; Lawrence, Gieskes, 1981; Gieskes et al., 1987 и др.]. Поэтому образующийся аутигенный карбонат в равновесии с этими водами должен отличаться более легким изотопным составом кислорода по сравнению с карбонатами вышележащих осадков (зона раннего диагенеза). В некоторых случаях, например в областях с повышенным температурным градиентом, на конечный изотопный состав карбонатов этой зоны будет накладываться температурный эффект, который также приводит к облегчению изотопного состава кислорода.

Следовательно, при погружении осадков на глубину постепенно «затухают» обменные процессы между придонными и иловыми водами и меняется изотопный состав самих иловых (поровых) вод – происходит, как правило, обогащение легким изотопом кислорода (^{16}O). Поэтому изотопно-геохимическая система осадка в отношении таких компонентов, как уголекислота и карбонат, вступает в принципиально иную, новую стадию (или этап) своей геохимической жизни. Система становится закрытой относительно компонентов водной толщи бассейна (придонные воды). Изотопно-геохимические процессы в осадке на этой стадии в условиях постепенного погружения происходят, как правило, под воздействием возрастающих температур и давлений. Изменение изотопного состава среды на этой стадии литогенеза будет отражаться в изотопном составе образующегося аутигенного карбоната.

Таким образом, можно считать, что изотопные данные по кислороду в аутигенных карбонатах глубоководящих слоев осадка могут служить изотопным признаком (или критерием) смены стадий литогенеза. Это будет проявляться в том, что карбонаты, образующиеся ниже зоны обмена водой между осадком и придонными слоями водоема, т.е. ниже зоны *раннего диагенеза*, должны характеризоваться по сравнению с карбонатами верхней зоны более низкими (на 2–3‰ и более) величинами $\delta^{18}\text{O}$.

В природных условиях в зоне раннего диагенеза в некоторых случаях достигаются условия образования карбонатов, приближающиеся к закрытой системе. Здесь может происходить образование аутигенных карбонатов с аномальным изотопным составом кислорода, которые отличаются более низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ и не находятся в изотопном равновесии с кислородом морской воды. Такие условия создаются, как правило, в системах, изолированных от влияния морской воды. Образующийся здесь карбонат будет наследовать изотопный состав кислорода окислителя. Примерами таких сред могут служить условия образования карбонатного вещества внутри оксидных железомарганцевых стяжений Рижского залива (Балтийское море), Онежского залива (Белое море) и оз. Пуннус-Ярви (Карельский перешеек) [Варенцов и др., 1973, 1977; Кулешов, Чистякова, 1989; Кулешов, Штеренберг, 1988; Кулешов, 1999]. Изотопный состав кислорода карбонатов в этом случае определяется преимущественно составом кислорода оксидов Fe и Mn.

Более низкие значения изотопного состава кислорода в аутигенных карбонатах, также неравновесных с кислородом морской воды и растворенным бикарбонатом, могут наблюдаться и в сильно обогащенных органическим веществом осадках [Sass et al., 1991]. Такой же эффект обогащения изотопами ^{16}O новообразующихся диагенетических карбонатов можно ожидать также в условиях, когда микробальное окисление органического вещества происходит в среде с преобладанием кислорода самих сульфатов, характеризующихся исходно легким изотопным составом (2–3...15–18‰) [Claypool et al., 1980; Гриненко и др., 1986; Pierre, Rouchi, 1986]. Такие карбонаты можно встретить, по-видимому, в разрезах с эвапоритовыми отложениями.

Изотопный состав диагенетических карбонатов пресноводных бассейнов в целом характеризуется низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$. Это обусловлено более легким изотопным составом кислорода пресных вод по сравнению с морскими, которые, как уже отмечалось, зависят от географического положения пресноводного резервуара (широта местности, удаленность от береговой линии континента и пр.).

Таким образом, аутигенные карбонаты зоны раннего диагенеза (I и II стадия, по Н.М. Страхову [1954]) характеризуются изотопным составом кислорода, аналогичным составу осадочных (органогенно-осадочных) карбонатов, но отличаются от них

более легким изотопным составом углерода. Это отражено на принципиальной схеме (рис. 2.4), где показано в координатах $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ положение областей природных карбонатов разного генезиса. Здесь диагнетические морские карбонаты занимают верхнее левое положение (тяжелый изотопный состав кислорода и легкий – углерода).

Следует отметить, что нижняя граница этой зоны (по кислороду) для диагнетических карбонатов пресноводных бассейнов опустится до уровня величин $\delta^{18}\text{O} \approx 20\text{‰}$ (зависит от изотопного состава воды исходного водоема).

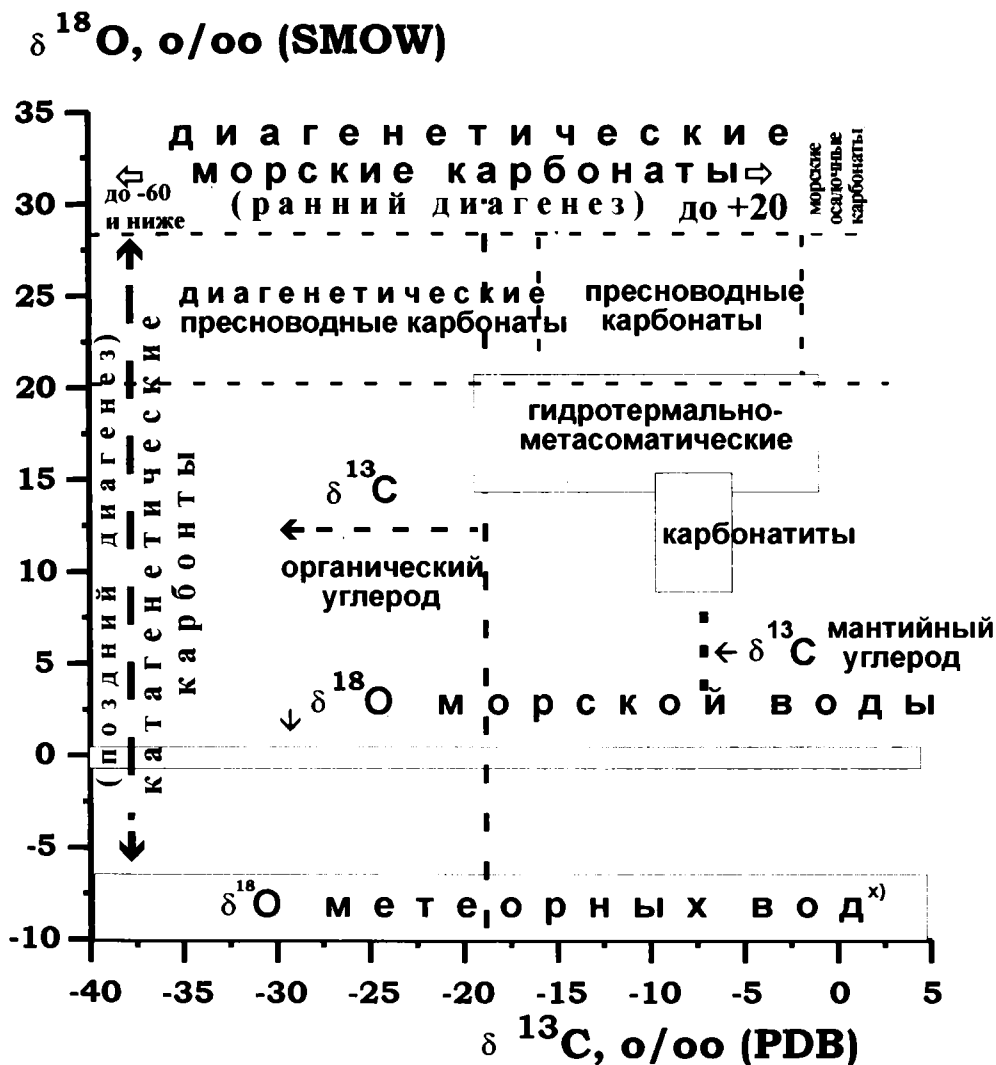


Рис. 2.4. Принципиальная схема расположения карбонатов разного генезиса в координатах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. * – границы метеорных осадков приведены условно; нижняя граница может быть опущена вплоть до величины $\delta^{18}\text{O} = -40\text{--}45\text{‰}$ (для полярных областей)

2.3. Факторы, контролирующие формирование изотопного состава углерода и кислорода в постраниагенетических аутигенных карбонатах

В отечественной научной литературе при описании постдиагенетических преобразований используются разные термины (см. табл. 2.1). Не вдаваясь в дискуссию о правомочности употребления того или иного термина, отметим, что в настоящей работе мы используем понятие «катагенез» в широком смысле, охватывающем все процессы постраниагенетического преобразования исходного осадка – до стадии раннего метаморфизма (включая катагенез).

Постдиагенетический этап геологической жизни осадка сопровождается широко-масштабными процессами преобразования исходного осадка, приводящими в ряде случаев к существенному изменению как текстурно-структурных признаков (сланцеватость, кливаж, стилолиты, бластез и др.), так и вещественного состава (преобразование и новообразование ряда минералов). Эти процессы обусловлены рядом причин, главными из которых являются химическая неоднородность состава компонентов исходных осадков, глубина их погружения, географическое (гумидный, аридный и др.) и структурно-тектоническое положение района и т.д. В зависимости от этого мы будем наблюдать процессы, свойственные тому или иному типу катагенеза.

В настоящее время нет единой классификации стадийности процессов катагенеза. Существующие классификации основываются на каком-либо одном признаке или параметре (отражательная способность витринита, степень углефикации РОВ, кристаллохимические превращения глинистых минералов и т.д.), которые отражают изменение условий окружающей среды аутигенного минералообразования (повышение температуры и давления) по мере погружения осадка на глубину.

Одной из наиболее универсальных классификаций процессов, происходящих при катагенетических преобразованиях, может служить гидрохимическая классификация, предложенная А.А. Махначом [1989]. Она основана на составе и, соответственно, происхождении подземных вод, которые участвуют в том или ином типе катагенеза. Эта классификация по существу является универсальной. Однако ее трудно применять в повседневной работе, поскольку в ряде случаев приходится проводить крайне сложные научные исследования по выявлению природы подземных вод (в некоторых случаях это практически невозможно сделать, например при определении степени участия петрогенных и мантийных вод).

Для изотопных исследований наибольший интерес представляет классификация, предложенная В.Н. Холодовым [1982а, б]. Она базируется на геологическом положении того или иного изучаемого геологического объекта и включает в себя генетические особенности и состав компонентов преобразующих флюидов: В.Н. Холодов выделяет три типа катагенеза: инфильтрационный, гравитационно-рассольный и катагенез в элизионных бассейнах; при этом не исключается также выделение в рамках данного подхода и ряда других типов катагенеза или их разновидностей.

Для наших целей, т.е. при выяснении происхождения карбонатов марганца, наибольший интерес представляет рассмотрение процессов преобразования карбонатного вещества и аутигенного минералообразования в элизионных системах. К ним относятся осадочно-породные бассейны, развивающиеся в тектонически активных областях, где в течение длительного геологического времени осуществляются нисхо-

дящие тектонические движения и постепенно накапливаются осадочные отложения огромной мощности [Карцев и др., 1969; Басков, 1970; Холодов, 1983; Холодов и др., 1999 и др.].

Эволюция осадочного породообразования в осадочно-породных бассейнах начинается с образования пластов рыхлых осадков на дне водоема. Затем, по мере накопления новых слоев осадков, предыдущие постепенно захороняются, претерпевают диагенетические преобразования и погружаются вглубь литосферы. В результате осадок оказывается в новых термодинамических условиях, характеризующихся в зависимости от глубины погружения и тектонического положения района высокими температурами и давлениями. Здесь происходят изменения в физико-химических и литологических свойствах осадочных пород, обусловленные стремлением исходно неомогенной системы достичь состояния равновесия и приспособиться к новым физико-химическим условиям.

Углекислотно-водная система в глубоких зонах погружения осадков – область катагенеза (метакатагенеза), представляет собой гетерогенную систему по происхождению и изотопному составу в той или иной степени литифицированных компонентов исходного осадка (см. рис. 2.3). Так, изотопный состав кислорода здесь будет определяться соотношением и исходным изотопным составом кислорода таких компонентов, как вода, CO_2 , карбонаты, силикатные минералы (для разреза с эвапоритовыми отложениями – кислород сульфатов). Изотопный состав углерода будет определяться, в свою очередь, соотношением и изотопно-обменными процессами между такими компонентами среды, как карбонаты, CO_2 и газообразные углеводороды. Источники этих компонентов в условиях глубокого погружения могут быть разными – аллохтонные, т.е. унаследованные с предыдущих стадий литогенеза (седиментогенеза и диагенеза) и погружившиеся на глубину, и автохтонные, т.е. вновь образовавшиеся в результате кристаллохимического и вещественного преобразования компонентов погружившейся породы в новых термобарических условиях. Кроме этого, рассматриваемая система может быть осложнена в результате привноса в систему углекислотно-водных компонентов извне (например с глубинными флюидами или инфильтрационными водами).

Формирование изотопного состава карбонатов в этих условиях целиком определяется температурой и изотопным составом окружающей углекислотно-водной среды в соответствии с константами фракционирования изотопов в этих условиях. В зависимости от происхождения и соотношения вода – порода поровые воды будут характеризоваться тем или иным составом. Поровая (интерстиционная) вода в условиях катагенеза может иметь разное происхождение: атмосферное (метеорное), талассогенное (захороненные морские воды), петрогенное (дегидратационное) и эндогенное (глубинное) [Махнач, 1989]. В целом каждый тип вод имеет собственные изотопные характеристики по кислороду и водороду [Ферронский, Поляков, 1983; Есиков, 1989]. Поэтому аутигенные карбонаты, отлагающиеся в изотопном равновесии с этими водами, будут отражать их изотопный состав с учетом температур образования.

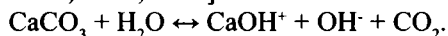
Изменения осадочных пород при нисходящих движениях существенно зависят от их литологического состава. Пластичные глины в этом процессе ведут себя как губки: на дне моря они пропитываются водой, а при погружении быстро уплотняются и отдают воду в смежные пласты. Жесткие песчаники, алевроиты, а также некоторые разновидности карбонатов, наоборот, слабо уплотняются при погружении и поэтому принимают отжимаемую из глин воду [Холодов и др., 1999; Холодов, 2006].

Наиболее существенные постдиагенетические преобразования отмечаются в разрезах с высоким содержанием глинистых пород. Это обусловлено главным образом изменениями пористости глин и их дегидратацией по мере погружения на глубину. На ранних стадиях погружения (глубины до 2–3 км) происходит достаточно равномерная потеря осадками воды за счет их уплотнения (уменьшения объема пор). Далее, в связи с трансформацией монтмориллонита в гидрослюда, происходит высвобождение межслоевой воды с образованием петрогенных вод [Хитаров, Пугин, 1966; Burst, 1969]. Здесь формируются зоны разуплотнения и аномально высоких пластовых давлений (АВПД), а сбрасывание вод из глин происходит спонтанно [Холодов, 1983, 1995; Шмариович, Холодов, 1982; Соколов, Холодов, 1993].

Одновременно с дегидратацией глин в поровых пространствах реализуются разнообразные химические реакции.

Для понимания геохимии изотопов углерода и кислорода для нас наиболее важными из них являются гидролиз карбонатов и деструкция рассеянного органического вещества [Неручев, 1976; Минский, 1979; Холодов, 1982, 1983]. Эти процессы протекают в условиях повышенных температур при погружении осадков на глубины 1.2–2 км и более.

Схематически реакцию образования углекислоты в результате гидролиза кальцита и магнезита можно выразить следующими суммарными уравнениями [Киссин, Пахомов, 1967, 1969]:



В ряду карбонатов $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3$ гидролиз усиливается от кальцита к сидериту. В этом же направлении возрастает количество образующейся свободной углекислоты и снижается минимальная температура ее выделения.

Количество выделяющейся углекислоты при гидролизе карбонатов существенно зависит от состава карбонатов и воды. Результаты экспериментов [Киссин, Пахомов, 1969] показали, что в среде морской воды образуется большее количество CO_2 (рис. 2.5).

Образующаяся таким образом углекислота в зоне умеренно высоких температур (150–200°C) может существенно обогащать подземные воды. Это подтверждается реальными наблюдениями. Так, для подземных вод мезозойских и палеогеновых отложений Предкавказья установлена зависимость содержания свободной углекислоты от пластовой температуры (рис. 2.6) [Киссин, Пахомов, 1969].

Однако по мере погружения осадка на глубину и, следовательно, увеличения лито(гидро)статического давления и температуры будет отмечаться обратный процесс – уменьшение растворимости карбонатов [Segnit et al., 1962]. Поэтому при рассмотрении процессов растворения карбонатного вещества при погружении осадочных толщ на глубину следует учитывать эти оба процесса.

Детальные исследования Н.А. Минского по растворимости и устойчивости кальцита с глубиной, основанные на применении различных физико-химических приемов, позволили установить, что кальцит на определенной глубине становится неустойчивым и растворяется. Глубина, на которой начинается растворение кальцита, существенно зависит от напряженности теплового поля и начальных значений рН поровых вод. Причем глубина начала растворения кальцита снижается с повышением напряженности теплового поля и уменьшением начальных величин рН. Граница устойчивости кальцита (г.у.к.) располагается на уровне приблизительно 1.5–2.0 км [Минский, 1979].

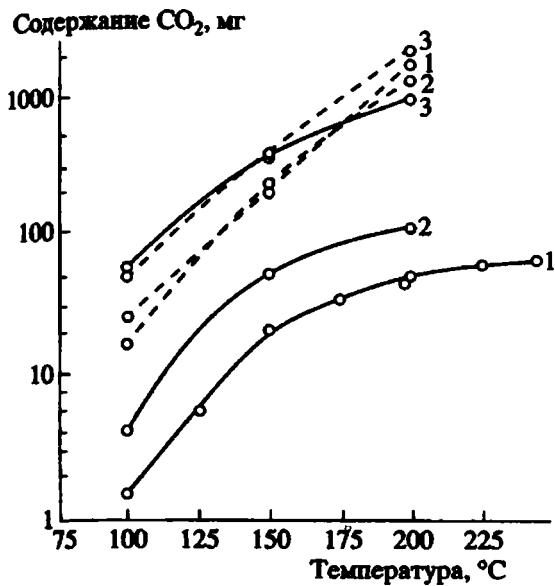
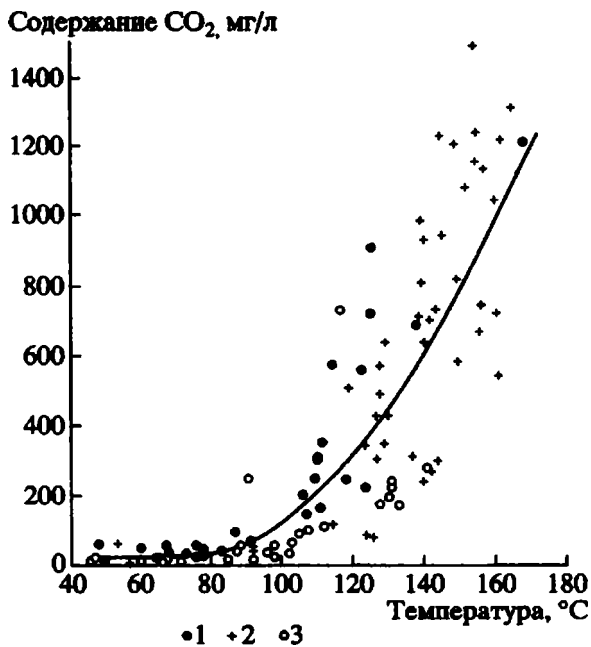


Рис. 2.5. Зависимость генерации углекислоты от температуры при взаимодействии горных пород с дистиллированной морской водой.

Сплошная линия – дистиллированная вода, прерывистая линия – морская вода; 1 – известняк; 2 – мергель; 3 – мергель глинистый, доломитизированный.

Рис. 2.6. Зависимость содержания свободной углекислоты в подземных водах Предкавказья от пластовой температуры.

Воды мезозойских и палеогеновых отложений: 1 – Западного Предкавказья; 2 – Восточного Предкавказья; 3 – Центрального Предкавказья.



• 1 + 2 • 3

Выделяемая в результате гидролиза углекислота в открытых системах активно вовлекается в процессы перекристаллизации карбонатного вещества, заключенного в осадочных породах. Об этом могут свидетельствовать, по-видимому, увеличение пористости карбонатных пород на глубинах 1.2–2.0 км [Доленко, Киселев, 1985; Минский, 1979; Прошляков и др., 1983; Мавыев и др., 1983 и др.], а также «запечатывание» карбонатным цементом песчаных коллекторов [Холодов и др., 1985].

Необходимо подчеркнуть, что гидролиз карбонатной составляющей в глинах легко осуществляется только в случае их хорошей проницаемости в отношении CO_2 . В случае закрытости системы относительно CO_2 и воды стадия гидролиза не находит своего выражения [Холодов, 1983; Холодов и др., 1999].

Одной из характерных особенностей зоны гидролиза является то, что растворение, перенос и осаждение карбонатов происходит на фоне прогрессирующего уплотнения пород, и в первую очередь глин. Поэтому на этой стадии погружения осадков новообразование карбонатов будет тесно связано с наличием пластов песчаников, характеризующихся хорошей проницаемостью. Аутигенные карбонаты, образующиеся в песчаных породах, должны нести изотопные особенности этой среды.

Изотопный состав углерода CO_2 растворов зоны гидролиза в закрытой системе (относительно CO_2 и H_2O) будет определяться исходным составом и количеством растворенных карбонатов, а для кислорода – как исходным составом растворенных карбонатов, так и изотопным составом кислорода поровых вод.

Другим важным источником углекислоты в условиях глубокого залегания горных пород служат продукты деструкции заключенного в них органического вещества. Процессы термического преобразования (термолиз и термокатализ) рассеянного органического вещества (РОВ) в глинах на глубинах около 3–4 км приводит к переходу гуминовых кислот в кероген, а затем к деструкции последнего с выделением массы жидких и газообразных углеводородов, битумоидов и протонефти. При этом за счет автохтонного органического вещества возникают преимущественно жидкие битумоиды, а за счет аллохтонного – массы газообразных углеводородов. По-видимому, реализующаяся на тех же глубинах трансформация глинистых минералов (гидрослюдизация монтмориллонита), разуплотнение глин и создание АВПД благоприятствует эмиграции продуктов разложения керогена за пределы глинистых толщ.

По данным С.Г. Неручева и др. [1976], метаморфизм ОВ осуществляется на всех этапах погружения горных пород. Этими авторами при катагенезе осадочных пород выделены четыре стадии преобразования ОВ (табл. 2.2). На всех стадиях наблюдается образование CO_2 и воды. В количественном отношении генерация этих соединений по стадиям неравномерная. Наибольшее их количество образуется на начальном этапе катагенеза (глубины до 1.8–2 км, температуры – в пределах 20–80°C); на стадии главной фазы нефтеобразования (глубина погружения до 3.5–3.7 км, температуры – от 60–80 до 140–160°C) – минимальное. Затем, с погружением пород, снова отмечается образование углекислоты в значительных количествах, достигая максимума на глубинах 5–9 км (фаза затухания процессов нефтегазообразования).

Одновременно с образованием углекислоты при метаморфизме ОВ происходит отделение и углеводородных газов (CH_4 и др.). Максимальные количества приходятся на глубины около 5 км (температуры порядка 140–220°C), что соответствует главной фазе газообразования.

Следовательно, по мере погружения пород в зону нефтегазовой генерации углекислотно-водная система должна достаточно резко менять свои изотопные характе-

Таблица 2.2

Стадии преобразования ОВ при катагенезе осадочных пород
[Неручев и др., 1976; Холодов, 1982]

Стадия	Основные показатели	Стадия метаморфизма ОВ*	Общая потеря РОВ и соотношение производных, %
I. Начальная фаза нефтегазообразования (углекисло-сероводородная)	$H_{\text{погр}}$ – 0.1-0.2...1.8-2 км $T^{\circ}\text{C}$ – 20-80 $P_{\text{атм}}$ – 420-540 Откр. пор. – 45...25%	Б БД	Общая потеря – 18 H_2O – 7.7; Битумоид – 4; CO_2 – 2,6; H_2S – 1,4; $\text{УВ}_{\text{газ}}$ – 1-2; O_2 – 0,8; NH_3 – 0,2;
II. Главная фаза нефтеобразования (битумно-нефтяная)	$H_{\text{погр}}$ – до 3.5-3.7 км $T^{\circ}\text{C}$ – 60-80...140-160 $P_{\text{атм}}$ – 830-940 Откр. пор. – около 5%	Д ДГ Г Ж	Общая потеря – 27 Нефть – 7.2; $\text{УВ}_{\text{газ}}$ – 1-2; Остаточный битумоид пород – 2.9; $\text{ОВ}_{\text{водораствор}}$ – 14.9-15.9
II. Главная фаза газообразования (дегидратационная и углеводородная)	$H_{\text{погр}}$ – до 5 км $T^{\circ}\text{C}$ – 140-160...200-220 $P_{\text{атм}}$ – 1255-1350	К ОС Т	Общая потеря – 12.1 CH_4 – 9.1; CO_2 – 2.3; H_2S – 0.4; N_2 -0.3; H_2 -следы
III. Фаза затухания процессов нефтегазообразования (углекисло-сероводороднокремнекислотная)	$H_{\text{погр}}$ – 5-9 км $T^{\circ}\text{C}$ – более 220 $P_{\text{атм}}$ – более 1350	ПА А	Общая потеря – 6.4 CO_2 – 5.9; $\text{УВ}_{\text{газ}}$ – 0.4 H_2S – 0.1; H_2 – следы

*Б – буроугольная, БД – буроугольно-длиннопламенная, Д – длиннопламенная, ДГ – длиннопламенная-газовая, Г – газовая, Ж – жирная, К – коксовая, ОС – отощенно-спекающаяся, Т – тощая, ПА – полуантрацитовая, А – антрацитовая.

ристики. Здесь изотопный состав углерода будет характеризоваться низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ и определяться составом продуктов деструкции органического вещества.

Для главной фазы нефтеобразования характерно карбонатное новообразование в наиболее проницаемых породах – песчаниках и алевролитах. Однако значительное количество карбонатов здесь может локализоваться и в самих глинах, поскольку переход монтмориллонита в иллит и формирование зон разуплотнения существенно увеличивает их проницаемость.

Качественные изменения в изотопной системе при переходе пород в зону НГГ можно видеть и в конкретных геологических наблюдениях. Так, для палеоген-неогеновых терригенных отложений Северного Предкавказья (Кубанская СГС-1, СГС-2) в рассеянном карбонатном веществе на глубине около 3000 м нами установлена аномалия по изотопному составу углерода и кислорода [Холодов и др., 1999]. Она проявлена в виде резкого смещения изотопных отношений в сторону низких величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 2.7). Здесь также можно видеть, что в изотопном отношении толща пород на глубинах ниже 3000 м не гомогенизирована. В нижней части изученного разреза величины изотопного состава карбонатного вещества снова «возвращаются» к отношениям, близким к осадочным породам. Это может быть следствием разной прони-

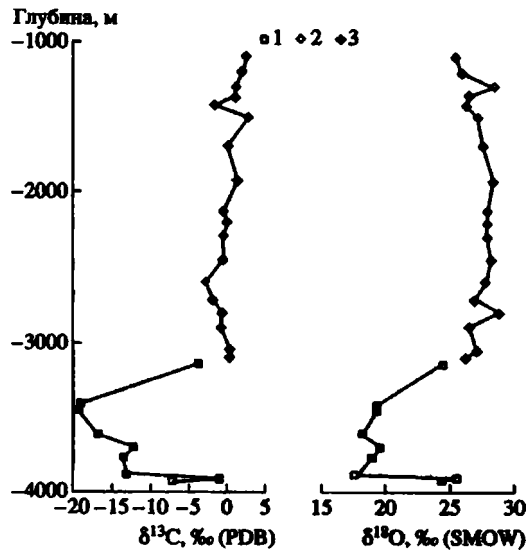


Рис. 2.7. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в рассеянном карбонатном веществе из керна Кубанской СГС.

1 – СГС-2; 2-3 – СГС-1: 2 – проницаемые (существенно алеврито- и песчано-глинистые) породы; 3 – непроницаемые (существенно глинистые) породы.

цаемости пород, что определило «пути миграции» катагенетических вод с изотопно легкой углекислотой зоны НГГ.

Существенным моментом при интерпретации изотопных данных является рассмотрение вопроса преобразования изотопного состава при перекристаллизации карбонатного вещества, захороненного с предыдущих стадий литогенеза. Одним из основных факторов в этом случае является открытость или закрытость системы относительно CO_2 и H_2O . Перекристаллизация в условиях открытой системы приводит, как правило, к более низким (легким) величинам изотопного состава кислорода. Это обусловлено, прежде всего, температурами среды в условиях глубокого погружения.

Большое значение в этом случае имеет также исходный изотопный состав воды катагенных флюидов, принимающих участие в этом процессе. Если полагать, что образование карбонатов (или их перекристаллизация) происходила при температурах порядка 70–100°C, соответствующих зоне гидролиза карбонатов на глубинах от 1000 до 2000 м, и при участии морских захороненных вод, тогда новообразованный (перекристаллизованный) карбонат при наличии изотопного равновесия в системе $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ должен характеризоваться более легким изотопным составом кислорода (примерно на 9–13‰) по сравнению нормально-осадочным карбонатом, отложившимся в бассейне в момент седиментации [Friedman, O'Neil, 1977].

К такому же эффекту приводит образование (перекристаллизация) карбонатов при участии воды с более легким изотопным составом. Примером таких вод могут служить инфильтрационные (метеорные), погрузившиеся в глубокие горизонты ли-

тосферы. Легкими изотопными отношениями будут характеризоваться также и воды, претерпевшие изотопно-кислородный обмен с силикатными породами магматического или метаморфического происхождения.

Изотопный состав углерода карбонатов в условиях перекристаллизации ведет себя более консервативно по сравнению с кислородом. Одним из распространенных механизмов смещения исходных величин $\delta^{13}\text{C}$ осадочных карбонатов может служить удаление части CO_2 в процессе декарбонатизации – кинетический эффект разделения изотопов [Устинов, 1976; Брандт и др., 1980]. Остаточный карбонат будет обогащаться легкими изотопами углерода в зависимости от коэффициента фракционирования и полноты разложения исходного количества карбоната [Кулешов, 1986].

Таким образом, процессы вторичного преобразования (перекристаллизации) исходно осадочного карбонатного вещества в открытой системе всегда должны приводить к изменению изотопного состава остаточного карбоната в сторону более низких величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

В закрытых системах изотопный состав карбонатов не претерпевает существенных изменений и может нести изотопные характеристики среды своего образования. Такие условия создаются, как правило, в «законсервированных» средах, где преобразование вещества происходило *in situ* без нарушения вещественного баланса в масштабе местного порового пространства. Примером этого может служить, по видимому, верхняя часть изученного нами разреза Кубанской скважины (см. рис. 2.7). Здесь видно, что изотопный состав кальцитов не зависит от пористости породы (пые и залитые кружки).

Детальные исследования П. Шолла с соавторами [Scholle et al., 1998] маастрихтского писчего мела Дании, поднятого скважинами с глубин 6125–6550 м, также не установили зависимости изотопного состава углерода и кислорода от пористости породы, меняющейся в изученных ими разрезах в пределах 20–45%.

Условия изотопно закрытых систем создаются и в мощных толщах карбонатных пород, которые в изотопном отношении достаточно консервативны. Для того чтобы ее нарушить, необходимо в нее внести значительные массы углерода и кислорода. Именно это обстоятельство и позволяет проводить в соответствующих карбонатных разрезах исследования по вариациям изотопного состава углерода с целью определения его колебаний в CO_2 древней атмосферы и выявлять события на рубежах многих геологических эпох (венд–кембрий, сеноман–турон, мел–палеоген и др.). Изотопный состав кислорода карбонатов в таких разрезах более «уязвим» и подвержен вторичным изменениям в результате движения подземных вод по проницаемым горизонтам этих пород.

При рассмотрении процессов формирования аутигенных карбонатов и их изотопного состава следует учитывать динамику развития самих элизионных систем. В результате погружения пластов до глубин 5–7 км и ниже происходит смена изотопных систем углекислотно-водных флюидов. Поровые растворы проходят все стадии катагенетического преобразования осадочной толщи. В зависимости от условий преобразования (открытая или закрытая система, соотношение вода–порода и т.д.) может реализоваться тот или иной механизм аутигенного карбонатообразования или же система останется «законсервированной» на длительное геологическое время и будет сохранять изотопные метки среды своего образования.

В результате инверсионных тектонических движений осадочные горные породы могут оказаться выведенными на дневную поверхность и претерпевать изотопно-гео-

химические преобразования в условиях гипергенеза или в приповерхностных условиях в зоне воздействия атмосферных вод (инфильтрационный катагенез). В этом случае новообразованный карбонат будет характеризоваться низкими величинами изотопного состава углерода и кислорода и трудно отличим по изотопным признакам от аутигенного карбоната глубоких зон катагенеза. В такой ситуации необходимы детальные литологические и геохимические исследования.

Распространенную группу аутигенных карбонатов в осадочно-породных бассейнах представляют выделения в виде конкреционных образований и различных стяжений. Их формирование традиционно считается диагенетическим. Доля постдиагенетических (катагенетических) конкреций в общем процессе конкрециеобразования до сих пор считается незначительной [Зарицкий, Македонов, 1985]. Однако имеющиеся изотопные данные для значительной части карбонатных конкреций разного состава (кальцитовые, доломитовые, сидеритовые, родохрозитовые и др.) позволяют считать, что формирование конкреций в условиях катагенеза происходило также интенсивно и широкомасштабно.

Это хорошо видно, как будет показано ниже, на примерах карбонатных марганцевых конкреций и стяжений из разных месторождений и рудопроявлений различного возраста. Об этом также свидетельствуют данные по кальцитовым, доломитовым и сидеритовым конкрециям Восточного Предкавказья [Кулешов, Гаврилов, 2001] (рис. 2.8). На приведенном рисунке отчетливо видно, что значительная часть конкреций по изотопным характеристикам существенно отличается от раннедиагенетических морских карбонатов и образована позднее (по всей видимости, преимущественно в условиях катагенеза).

Аутигенное катагенетическое карбонатообразование широко проявлено также и в виде рассеянных карбонатов. При этом в ряде случаев наблюдается многоактное выделение вторичных карбонатов (разные генерации). Например, для мезозойских терригенных пород Западной Сибири по керну Ново-Уренгойской СГС устанавливается несколько катагенетических генераций кальцита, доломита и сидерита [Япаскурт и др., 1992; Предтеченская и др., 1993; Вакуленко и др., 1997 и др.].

Следует отметить, что разные генерации катагенетических карбонатов, как правило, характеризуются разным изотопным составом, что обусловлено разными изотопными характеристиками и температурами углекислотно-водных катагенных растворов. Причем кроме изотопных различий разные генерации этих растворов могут характеризоваться и разным химическим составом растворенных компонентов, что отражается также и на составе отлагающихся карбонатов. Одним из примеров могут служить уже упомянутые конкреции Пай-Хоя, где в координатах $\delta^{13}\text{C}$ (‰) – MnO (‰) конкреции разного возраста образуют отдельные «поля» [Кулешов, Беляев, 1999]. Это же можно видеть и на примере некоторых зональных (кальцит-доломитовых) конкреций Восточного Предкавказья [Кулешов, Гаврилов, 2001].

Таким образом, карбонаты разных стадий литогенеза характеризуются специфическими изотопными особенностями и в координатах $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ образуют свои собственные изотопные поля (см. рис. 2.4). Наиболее тяжелым изотопным составом углерода и кислорода, как уже отмечалось, характеризуются осадочные (органогенно-осадочные) карбонаты, которые на этом графике занимают правое верхнее положение. Противоположную группу с наиболее низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$ составляет окисленный углерод органического происхождения (левая часть графика). Пресноводные и высокотемпературные карбонаты глубинного происхождения располагаются в ниж-

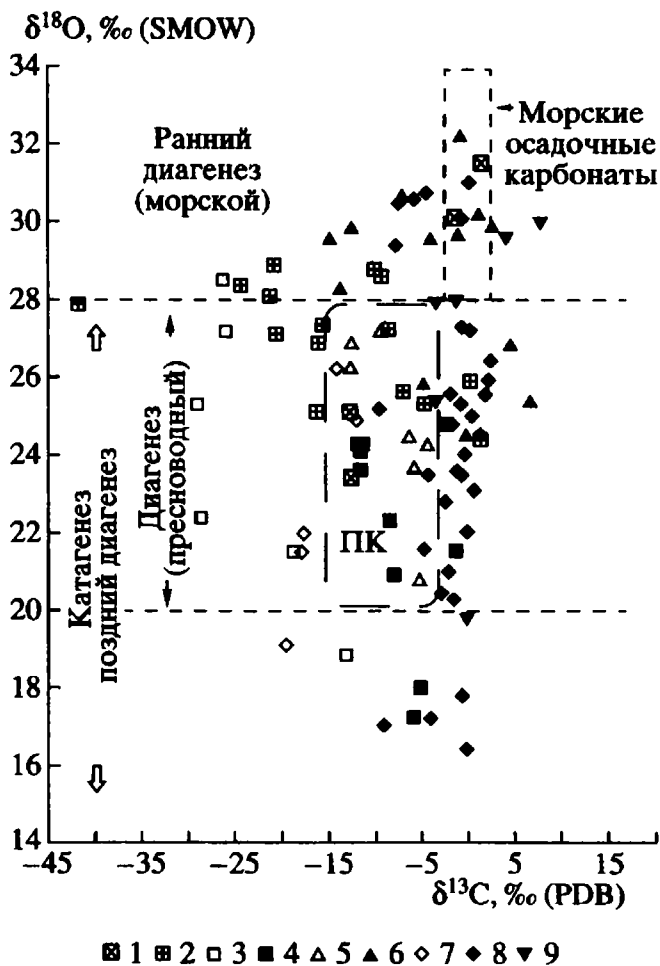


Рис. 2.8. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных конкрециях Восточного Предкавказья. 1 – Сулак, доломитовые (олигоцен); 2 – Дагестан, Гербиль, кальцитовые (мел); 3–4 – Сев. Осетия, Лезгор (юра): 3 – кальцитовые, 4 – сидеритовые; 5–6 – Тызыл, Балкария (юра): 5 – кальцитовые, 6 – сидеритовые; 7–8 – Аварское Кайсу (юра): 7 – кальцитовые, 8 – сидеритовые; 9 – Черек Безенгийский, сидеритовые (юра).

ней части графика с низкими значениями изотопного состава кислорода. В средней части графика располагаются карбонаты, имеющие смешанный источник углеродно-кислородного вещества – магматические, гидротермальные, метасоматические и др. [Галимов, 1968; Кулешов, 1986а].

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КАРБОНАТЫ МАРГАНЦА В СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКАХ

Для понимания генезиса древних карбонатных, оксидных и оксидно-карбонатных марганцевых пород и руд необходимы представления об условиях формирования марганецсодержащих отложений в современных бассейнах седиментации – океанах, морях и озерах.

Как известно, процесс современного железомарганцевого породо- и рудообразования распространен достаточно широко. Он протекает как на дне Мирового океана, так и в пределах окраинных и внутриконтинентальных водоемов (моря, озера). Накопление Fe-Mn-пород и руд проявлено, главным образом, в форме различных оксидных железомарганцевых корок и конкреционных стяжений, а также металлоносных осадков зон подводной разгрузки гидротермальных систем. В большинстве случаев они имеют диагенетическое происхождение и характеризуются теми или иными минерало-геохимическими признаками, отражающими специфические условия их образования (тип водоема, местоположение, источник рудного вещества и т.п.).

Накопление марганца в форме карбонатов – аутигенные карбонаты сложного состава – также довольно распространенное явление в плейстоцен-голоценовых осадках озер, морей и областей приконтинентального литогенеза океана. Для них характерно изменчивое содержание Mn, Ca, Mg и Fe. Полагают [Логвиненко и др., 1972], что для формирования аутигенного карбоната марганца (родохрозита) благоприятные условия создаются в процессе диагенеза при невысоких содержаниях органического вещества в осадках. Такие условия наблюдаются в переходной зоне океана: от прибрежных – сильно восстановленных осадков, к пелагическим – окисленным.

В настоящее время марганценозные осадки и железомарганцевые корки и стяжения изучены детально с минералогических и геохимических позиций; установлены основные закономерности их генезиса и распространения как в пределах акватории Мирового океана, так и в окраинных и внутриконтинентальных морях и озерах. Результаты этих исследований хорошо изложены в обширной научной литературе и их рассмотрение далеко выходит за рамки тех вопросов, которые затрагиваются в настоящей работе.

Не вызывает сомнения, что выяснение условий образования марганцевых карбонатов является чрезвычайно важным для понимания процессов и источников вещества при формировании месторождений марганца суши. Это обусловлено прежде все-

го тем, что первичными марганецсодержащими породами («проторе») качественных марганцевых руд многих разрабатываемых месторождений мира служили карбонаты марганца, заключенные в разрезах пород осадочного и вулканогенно-осадочного генезиса. В этом отношении чрезвычайно важными, как будет показано ниже, являются изотопные исследования – изучение изотопного состава углерода и кислорода. Именно этим вопросам в данной работе и будет уделено основное внимание.

Необходимо отметить, что несмотря на важность изучения железомарганцевых стяжений глубоководных океанических осадков, ресурсы которых в современных океанах составляют колоссальные количества [Wedepohl, 1980; Sorem, 1986; Commeau et al., 1984; Arher, 1985; Bostrom, Kunzendorf, 1986; Varentsov, 1996 и др.], в экономическом отношении их освоение сегодня нерентабельно и остается пока в перспективе [Cameron, 1983; Железомарганцевые..., 1984; Rarsotti, 1984; Jonson, Clark, 1985; Fellerer, 1986; Федорчук, 1988; Жукова, Киселев, 1990 и др.].

Кроме этого, важным моментом является также и то обстоятельство, что среди известных месторождений марганца в пределах континентов, пород, аналогичных океаническим железомарганцевым стяжениям, пока не обнаружено. Этот факт представляет собой одну из характерных особенностей эволюции марганцевого рудогенеза в истории становления и эволюции литосферы Земли и обусловлен, по-видимому, особенностями развития океанов и консолидированных блоков (литосферы) как тектонических структур.

Глава 3

КАРБОНАТЫ МАРГАНЦА В ОКЕАНИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

В настоящее время в изотопно-геохимическом отношении наиболее полно изучены карбонаты марганца в осадках Тихого океана. В результате работ американского НИС «Гломар Челленджер» в акватории Перуанского побережья Тихого океана (Гватемальская впадина) в керне некоторых скважин обнаружены марганецсодержащие карбонаты. Изотопные исследования, проведенные М. Колманом с соавторами [Coleman et al., 1982] и нами [Свальнов, Кулешов, 1994], а также единичные изотопные данные других авторов [Pedersen, Price 1982] для Mn-карбонатов этого района показали существенные отличия изотопного состава углерода от собственно осадочных карбонатов, изотопно равновесных с бикарбонатом морской воды.

Изотопный состав карбонатов марганца из других районов Тихого океана практически не изучен. Имеются лишь единичные разрозненные данные.

3.1. Изотопный состав и происхождение кальциевого родохрозита в осадках Гватемальской котловины (Панамский бассейн, Тихий океан)

Материал и методы исследования. В 41-м рейсе НИС «Дмитрий Менделеев» проводилось комплексное изучение региональной изменчивости полей железомарганцевых конкреций, вмещающих их осадков и процессов седиментации [Розанов, 1989]. Одним из районов работ служила Гватемальская котловина Тихого океана. Сбор осадков (дночерпательные пробы, колонки длиной до 412 см) проводился на глубинах 3490–3740 м (рис. 3.1) [Свальнов, Кулешов, 1994].

Отличительными чертами обследованной части Гватемальской котловины являются: интенсивное обогащение верхних 10–25 см осадков гидроксидами марганца, наличие крупных железомарганцевых конкреций на поверхности и в толще осадка, широкое распространение продуктов кислого вулканизма, относительно высокая их кремнистость и заметно варьирующая карбонатность.

Поверхностный (гомогенный) слой разрезов представлен темно-коричневыми глинисто-радиоляриевыми илами, нередко обогащенными диатомеями, иногда слабо известковистыми. Местами распространены радиоляриево-диатомовые осадки. Мощность гомогенного слоя изменяется в пределах 2–11 см. Ниже вскрыта пестроцветная

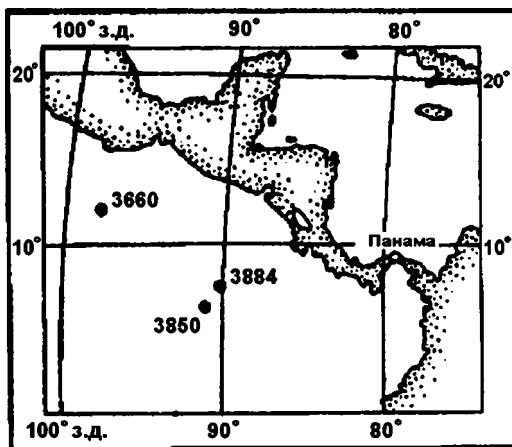


Рис. 3.1. Местоположение изученных скважин в Гватемальской котловине (Тихий океан) [Свальнов, Кулешов, 1994].

биотурбированная толща в разной степени окисленных осадков. Основу вскрытых четвертичных разрезов составляют глинисто-радиоляриевые осадки, часто слабо известковистые, местами обогащенные диатомеями. Встречаются также слои фораминиферо-кокколитовых илов, обогащенных радиоляриями, и радиоляриево-диатомовых отложений.

В исследованных колонках (рис. 3.2) прослеживаются два уровня накопления вулканокластического материала, представленного туффитовыми кремнисто-глинистыми илами, слойками и линзами светло-серой тефры кислого состава. На большинстве станций линзы или слои тефры мощностью 2–6 см, а также перекрывающие их глинисто-радиоляриевые и радиоляриево-диатомовые туффитовые илы мощностью 3–19 см залегают в пределах горизонта 5–44 см. Второй уровень обогащения глинисто-радиоляриевых илов вулканокластикой прослеживается в интервале от 80 до 310 см.

Макро- и микроскопическое изучение собранных образцов позволило выявить стяжения и рассеянные мелкие агрегаты кристаллов аутигенного карбоната марганца на станциях 3850, 3884 и 3899 (рис. 3.3). Для изучения изотопного состава углерода и кислорода использованы стяжения карбоната марганца, а также раковины планктонных фораминифер, извлеченных из стяжений и вмещающих осадков.

Результаты минералогического исследования изученных проб показывают, что в наших образцах трудно растворимые карбонаты представлены карбонатом марганца – кальциевым родохрозитом.

Состав осадков. На ст. 3899 (12°16,3' с.ш., 97°06,0' з.д.; глубина 4095 м) мощность вскрытого четвертичного разреза составляет 382 см. Колонка в основном представлена (см. рис. 3.2) серовато-зелеными и зеленовато-серыми пелитовыми глинисто-диатомовыми илами, обогащенными радиоляриями.

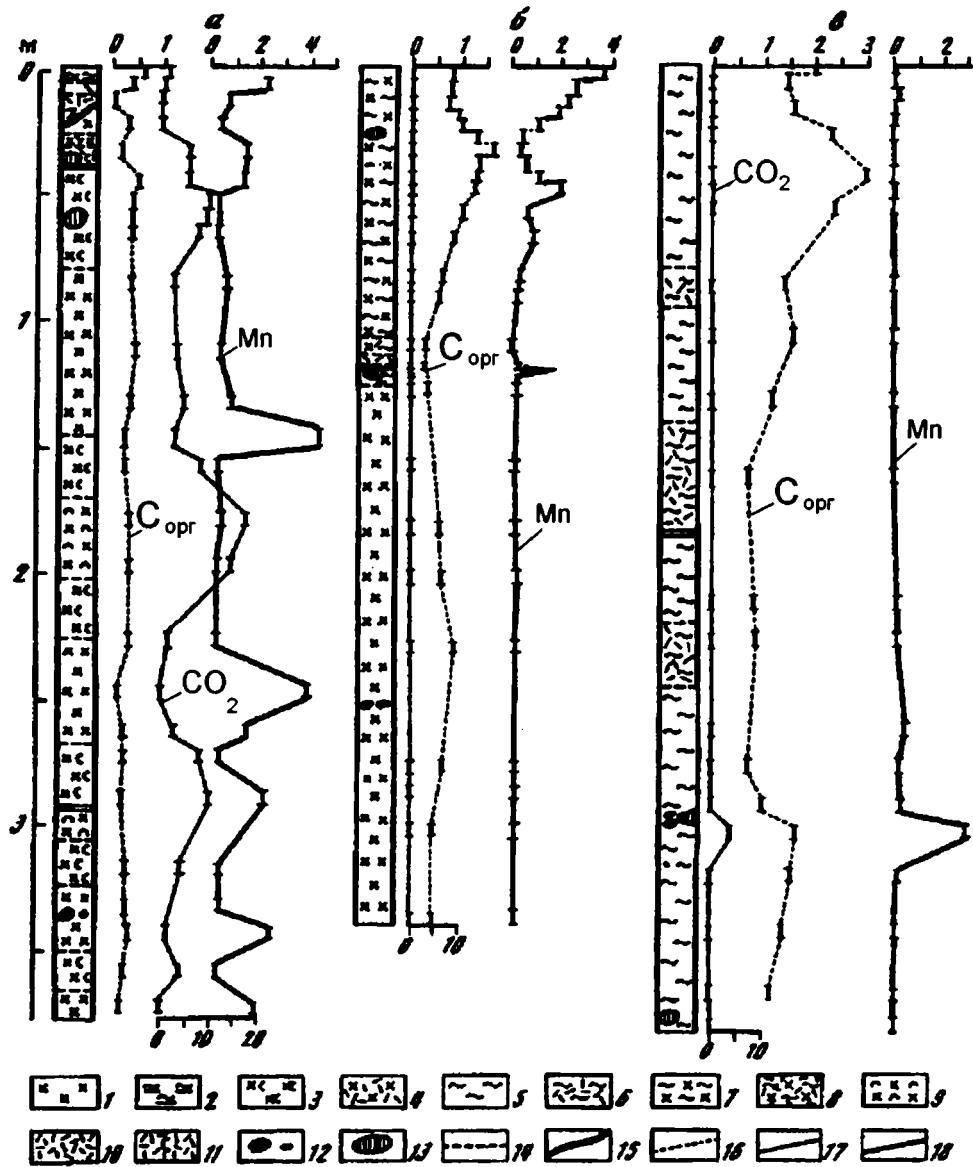


Рис. 3.2. Литолого-геохимическая характеристика осадков Гватемальской котловины (Тихий океан) [Свальнов, Кулешов, 1994] (а – ст. 3850, гл. 3660 м; б – ст. 3884, гл. 3585 м; в – ст. 3899, гл. 4095 м). 1-9 – илы (1 – глинисто-радиоляриевые; 2 – то же, обогащенные диатомеями; 3 – то же, слабоизвестковистые; 4 – то же, туффитовые; 5 – глинисто-диатомовые, обогащенные радиоляриями; 6 – то же, туффитовые; 7 – радиоляриево-диатомовые; 8 – то же, туффитовые; 9 – известково-глинистые, обогащенные радиоляриями); 10 – тефра; 11 – то же, слабоизвестковистая; 12 – стяжения кальциевого родохрита; 13 – железомарганцевые конкреции; 14-15 – границы раздела (14 – постепенные, 15 – резкие); 16-18 – кривые содержаний, %: 16 – C_{opr}, 17 – CO₂, 18 – Mn_{вал.}

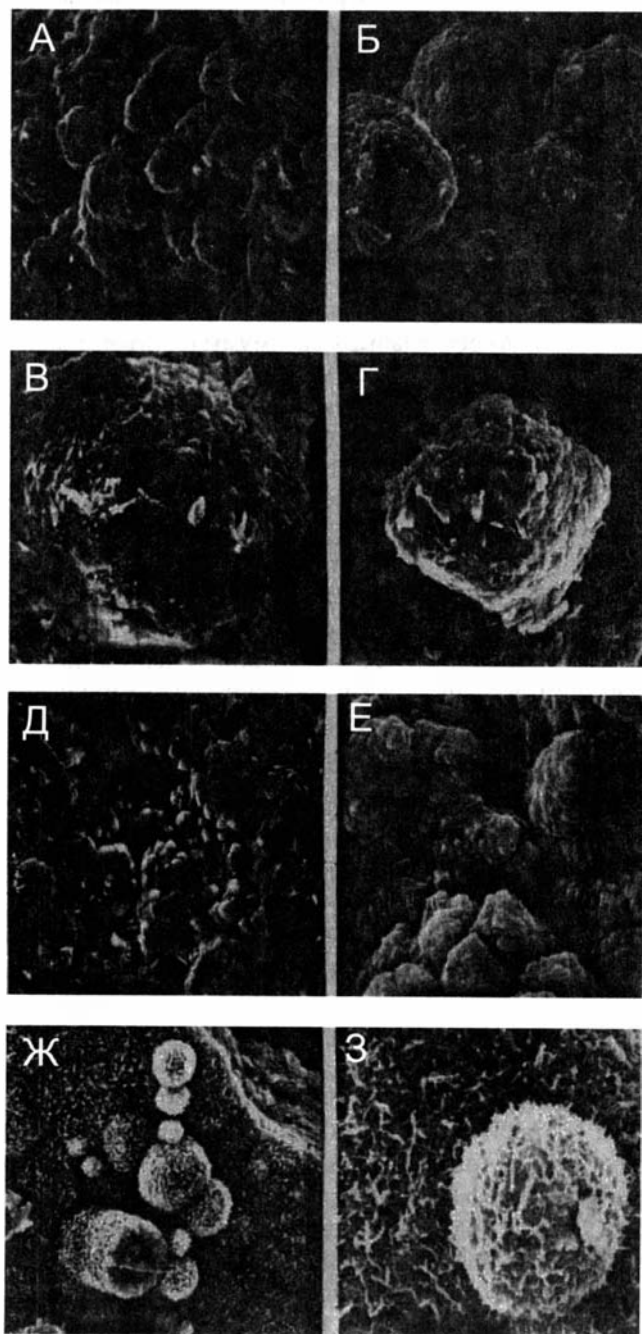


Рис. 3.3. Электронно-микроскопические снимки кальциевого родохрозита; Гватемальская впадина, Тихий океан (пояснения см. в тексте) [Свальнов, Кулешов, 1994].

Стяжения карбоната марганца размером до 5 см обнаружены на глубинах 295–300 см. Одно из стяжений постепенно переходит в разложившуюся железомарганцевую конкрецию, из которой при диагенезе вынесен практически весь марганец. Внутренняя часть стяжений плотная, серого цвета, внешняя оболочка рыхлая, коричневатосерая. В стяжениях встречены редкие скелетные остатки планктонных фораминифер, радиолярий и диатомей. Непосредственно выше горизонта со стяжениями (интервал 293–295 см) мелкие агрегаты карбоната марганца составляют около 3% площади шлифа, а ниже (гор. 300–302 см) – до 45%.

Глинисто-диатомовые илы колонки характеризуются довольно стабильным химическим составом (табл. 3.1). Содержание остаточного органического углерода колеблется от 0.7 до 3.0% (см. рис. 3.2), убывая вниз по разрезу. Однако, на глубинах 42–47 и 301–306 см наблюдаются относительные максимумы (соответственно 3.0 и 1.6%). Карбонатность осадков в пересчете на CaCO_3 менее 1% и только непосредственно ниже горизонта со стяжениями достигает 8.3%. Здесь же выявлен пик марганца на фоне устойчиво низких концентраций, прослеживается некоторое обогащение илов ванадием.

В поведении других проанализированных элементов аномалии не обнаружены. Распределение их в разрезе вполне адекватно отражает условия восстановительного диагенеза, а также смены типов осадка [Свальнов, Кулешов, 1994].

На ст. 3884 (7°27.0' с.ш., 92°43.8' з.д.; глубина 3585 м) получена колонка осадков длиной 340 см (см. рис. 3.2). В интервале 249–255 см среди глинисто-известкового ила, обогащенного радиоляриями, встречены желтовато-серые уплощенные стяжения карбоната марганца размером до 1.5 см. Последние содержат до 15% скелетов радиолярий, 3% диатомей, детрит единичных планктонных фораминифер. Мелкие агрегаты аутигенного карбоната выявлены также на глубинах 48–50, 60–62 и 119–121 см (соответственно 20, 2 и 3% площади шлифа). Содержание детрита планктонных фораминифер во вмещающих илах не превышает 1%.

По химическому составу осадки на ст. 3884 несколько обеднены относительно осадков ст. 3899 органическим веществом и алюминием, но обогащены марганцем (см. табл. 3.1). Карбонатность глинисто-радиоляриевых и радиоляриево-диатомовых илов обычно составляет менее 1% CaCO_3 . Содержание остаточного органического углерода колеблется в пределах 0.25–1.64%. Максимум выявлен на глубине 30–35 см. Сравнительно повышенные концентрации марганца приурочены к осадкам с выделениями аутигенного карбоната, а максимум его (3.66%) отмечен в слое 0–5 см. Глинисто-радиоляриевые илы (гор. 119–121 см), также вмещающие железомарганцевую конкрецию, обогащены кобальтом и медью.

На ст. 3850 (6°37.5' с.ш., 93°21.0' з.д.; глубина 3660 м) мощность вскрытого четвертичного разреза составляет 376 см. Колонка в основном представлена в разной степени окисленными пелитовыми глинисто-радиоляриевыми илами, иногда слабо известковистыми, туффитовыми или обогащенными диатомеями. Нижний пепловый слой включает железомарганцевую конкрецию диаметром около 3–4 см. Еще одна конкреция (размером по длинной оси до 7 см) встречена среди слабоизвестковых глинисто-радиоляриевых илов на глубине 56–63 см. В интервале 330–340 см светло-коричневые глинисто-радиоляриевые илы включают желтовато-белые стяжения карбоната марганца размером по длинной оси до 3 см. Рассеянные мелкие агрегаты аутигенного карбоната обнаружены также на глубине 146–148 см, где они составляют 3–5% площади шлифа. Вмещающий их глинисто-радиоляриевый ил содержит округлые выделения гидроксидов марганца (до 7%), детрит скелетов планктонных фора-

Таблица 3.1

Химический состав основных типов изученных осадков Гватемальской впадины (Тихий океан) (% от сухого вещества)*
[Свальнов, Кулешов, 1994]

Номер станции (координаты)	Горизонт (см)	Тип осадка**	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	П.п.п.	Сумма
3850 (6°37,5' с.ш., 93°21.0' з.д.)	10-14	Г	67.6	0.32	12.4	3.16	0.97	1.50	1.06	3.38	7.2	97.59
	30-35	Тси	46.9	0.46	10.2	4.91	1.54	1.97	11.20	2.04	18.3	97.52
	130-135	Грси	47.5	0.52	9.3	6.08	1.02	3.08	8.22	1.36	20.5	97.58
	340-345	ГР	50.0	0.56	10.1	6.19	2.80	3.53	5.18	1.47	17.8	97.63
3884 (7°27.0' с.ш., 92°43.8' з.д.)	0-5	РД	54.4	0.62	10.5	4.83	3.94	3.32	1.48	1.43	17.1	97.62
	12-16	«	48.3	0.56	9.7	5.27	2.27	3.22	6.25	1.35	20.6	97.52
	25-30	«	53.2	0.53	9.5	6.18	0.55	4.07	3.19	1.46	18.8	97.48
	55-60	«	54.7	0.49	9.5	5.03	0.86	4.14	2.74	1.67	18.4	97.62
	87-93	«	56.9	0.45	10.2	4.80	0.40	3.23	3.44	2.14	16.0	97.65
	119-120	ГРд	55.5	0.62	11.0	6.20	2.04	3.53	1.37	1.63	15.7	97.59
	125-130	ГР	59.1	0.57	10.6	8.08	0.42	2.96	1.38	1.85	12.5	97.46
	285-290	«	56.1	0.58	10.6	5.80	0.42	3.03	2.28	1.65	17.0	97.46
3899 (12°16.3' с.ш., 97°06.0' з.д.)	0-5	ГДр	55.0	0.60	12.5	6.30	0.25	3.38	1.11	1.55	16.7	97.39
	25-30	«	54.0	0.74	14.0	6.11	0.13	3.25	1.81	1.94	15.5	97.48
	105-110	«	56.4	0.78	12.7	5.92	0.19	3.67	1.43	1.99	14.5	97.58
	260-265	«	56.2	0.66	13.1	6.34	0.61	3.61	1.25	1.80	14.0	97.57
	290-295	«	54.0	0.79	15.0	6.63	0.58	3.59	1.84	2.01	13.0	97.44
	340-345	«	56.3	0.91	14.3	6.00	0.23	2.83	1.40	2.10	13.4	97.47
	377-382	«	57.1	0.63	13.2	6.82	0.26	3.70	1.03	2.11	12.7	97.55

* Аналитик Т.Г. Кузьмина (ИО РАН)

**Г – гетра; Тси – то же, слабоизвестковистая; илы: Г_{рс} – глинисто-радиоляриевые, слабоизвестковые; ГР – глинисто-радиоляриевые; ГРд – то же, обогащенные диатомеями; РД – радиоляриево-диатомовые; ГДр – глинисто-диатомовые, обогащенные радиоляриями.

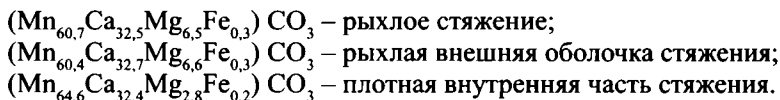
минифер (5–7%) и кокколиты (1–2%). В стяжениях карбоната марганца встречаются единичные радиолярии и около 2% детрита планктонных фораминифер.

Распределение элементов в колонке (см. табл. 3-1) контролируется типами осадков и диагенетическими процессами. Содержание остаточного органического углерода колеблется в пределах 0.20–0.66%, слабо уменьшаясь вниз по разрезу. Карбонатность осадков крайне изменчивая и возрастает местами от менее 1 до 40% CaCO_3 . Обратная тенденция прослеживается в распределении марганца (см. рис. 3.2). В целом же относительно ст. 3884 и 3899 осадки на ст. 3850 обеднены органическим веществом, но обогащены марганцем и карбонатом кальция.

Таким образом, выделения аутигенного карбоната марганца в изученных колонках наблюдаются в разных типах осадков на фоне содержаний остаточного органического углерода 0.3–1.6%, при низкой карбонатности (CaCO_3 : от менее 1 и до 8.3%) и концентрации марганца 0.4–4.5%.

Состав аутигенного карбоната марганца. Изучение в иммерсии и в шлифах показало, что аутигенный карбонат представлен шаровидными агрегатами с N_0 1.736 и N_c 1.545. В электронном сканирующем микроскопе отчетливо прослеживаются сростки сфероидальных выделений карбоната марганца (см. рис. 3.3 а-е). На ст. 3899 на контакте его с разложившейся железомарганцевой конкрецией в сканирующем микроскопе обнаружены выделения аутигенных глинистых минералов, иногда наследующих, вероятно, форму биогенных остатков (см. рис. 3.3 ж-з).

Рентгеноструктурный анализ показал, что исследованные образцы сложены родохрозитом. Завышение базального отражения (2.899–2.1912 Å) свидетельствует об изоморфном замещении в родохрозите части ионов марганца ионами кальция и магния. Наиболее чистый родохрозит обнаружен на ст. 3850 (рис. 3.4). Наличие родохрозита подтверждается результатами изучения химического состава аутигенных стяжений (см. табл. 3.1). После пересчета карбонатных компонентов на сумму 100% получены следующие приближенные формулы исследованного минерала:



Таким образом, по комплексу признаков в осадках Гватемальской котловины аутигенный карбонат представлен кальциевым родохрозитом с заметной примесью магния. Близкий состав имеет родохрозит, обнаруженный в этой котловине ранее [Lynn, Wopati, 1965] – $(\text{Mn}_{50.80}\text{Ca}_{20.50})\text{CO}_3$. В скв. 503 (юг Гватемальской котловины) кальциевый родохрозит образует многочисленные стяжения в восстановленных осадках позднего миоцена – голоцена [Coleman et al., 1982]. Эти авторы предполагают, что родохрозит формировался вблизи поверхности дна в результате взаимодействия бикарбоната наддонной и поровой вод с двухвалентным марганцем очень высокой концентрации.

Изотопные данные. Подавляющее большинство имеющихся изотопных данных для современных карбонатно-марганцевых образований относится главным образом к озерным или морским осадкам. Собственно океанские марганцевые карбонаты в изотопном отношении изучены довольно слабо, что обусловлено недостаточной степенью обследования районов Мирового океана, где нахождение их наиболее вероятно.

Гватемальская котловина Тихого океана, как известно, является одним из известных районов широкого развития карбонатов марганца в современных осадках акватории Мирового океана. Имеющиеся в литературе изотопные данные для океанических

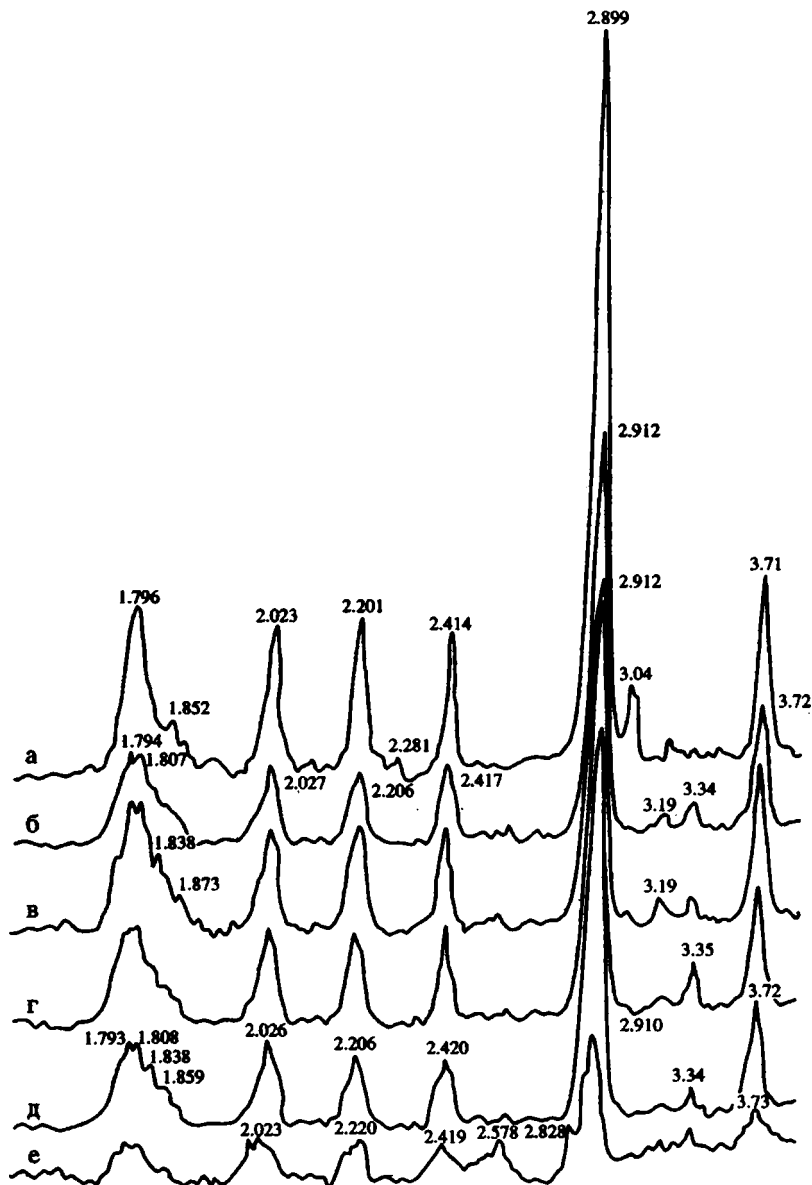


Рис. 3.4. Рентгеновские дифрактограммы кальциевого родохозита из осадков Гватемальской впадины, Тихий океан. а – желтовато-белое стяжение, ст. 3850, гор. 330-340 см; б – желтовато-серые уплотненные стяжения, ст. 3884, гор. 249-255 см; в-е – ст. 3899, гор. 295-300 см., в – коричневатое-серое рыхлое стяжение, г – коричневатое-серая рыхлая оболочка стяжения, д – серая плотная внутренняя часть стяжения, е – контакт родохозита и железомарганцевой конкреции.

осадков [Coleman et al., 1982; Pedersen, Price, 1982] относятся к карбонатам, отобранным именно в этом районе.

В работе [Coleman et al., 1982] детально изучен вещественный и изотопный состав углерода и кислорода в 17 образцах богатых марганцем карбонатов, вскрытых скважиной 503А и 503В (юг Гватемальской котловины). Общий предел вариаций изотопного состава в этих пробах составил от -3.8 до -1.2‰ для $d^{13}\text{C}$ и от 4.06 до 5.99‰ (относительно стандарта PDB) для $d^{18}\text{O}$. Полученные нами [Свальнов, Кулешов, 1994] изотопные данные оказались аналогичными (табл. 3.2, рис. 3.5): величины $d^{13}\text{C}$ меняются в пределах -2.5‰ ... -1.1‰ , а $d^{18}\text{O}$ – в интервале 34.9‰ ... 37.1‰ (относительно стандарта SMOW).

Приведенные изотопные данные существенно отличаются от свойственных озерным и морским карбонатам марганца в сторону более высоких величин $d^{13}\text{C}$. В настоящее время нет полной возможности сравнить изотопный состав изученных родохрозитов с аналогичными образованиями из других частей акватории Мирового океана. Однако, как будет показано ниже, родохрозиты из осадков Гватемальской котловины существенно отличаются по изотопным характеристикам от аналогичных образований других типов водоемов в сторону более высоких содержаний тяжелого изотопа ^{13}C . Это связано, по-видимому, со специфическими условиями образования карбонатов марганца в осадках этого района Мирового океана.

Установлено, что практически все известные карбонатно-марганцевые образования (ископаемые и современные морские и озерные [Кулешов, 1999, 2011а, б]) характеризуются низкими величинами $d^{13}\text{C}$. Это обусловлено тем, что карбонаты Mn в осадочных толщах формируются на стадии диагенеза при активном участии изотопно легкой углекислоты. Последняя образуется при окислении органического вещества в толще самого осадка, Поэтому можно полагать, что формирование карбонатов Mn в осадках Гватемальской котловины при диагенезе происходило в несколько иных, достаточно специфических условиях, отличающихся тем, что роль CO_2 органического происхождения в этом процессе была незначительной. Образование марганцевых карбонатов происходило, главным образом, в результате растворения и переотложения биогенного карбоната кальция осадков (по-видимому, раковин фораминифер и известковых скелетных остатков других организмов).

Для некоторых проб, имеющихся в нашем распоряжении, удалось изучить разные генетические разновидности карбонатов марганца, заключенные в одной и той же пробе. Так, изотопный состав углерода родохрозита из вмещающего осадка и из карбонатного стяжения одного и того же интервала колонки 3899 оказался идентичным: $d^{13}\text{C}$ меняется в пределах -2.5‰ ... -2.0‰ (ан. 2851, 2852, 2857, 2859). При этом, в некоторых стяжениях их внутренняя часть отличается более высокими величинами $d^{13}\text{C}$ (-1.9‰ , ан. 2853) по сравнению с внешней (-2.3‰ , ан. 2852). Аналогичные результаты были получены ранее в работе [Coleman et al., 1982]: для двух образцов из пяти ими изученных было обнаружено также постепенное утяжеление изотопного состава углерода от периферии к центру.

В целом изотопный состав карбонатно-марганцевого вещества не зависит от формы его нахождения в осадке (стяжения, дисперсное и др.). Наблюдаемые незначительные вариации величин $d^{13}\text{C}$ и $d^{18}\text{O}$ как в разных пробах, так и в пределах одного стяжения, связаны, по всей видимости (как это предполагается в работе [Coleman et al., 1982]), с локальными условиями (проницаемость осадка, физико-химическая неоднородность и др.) формирования Mn-карбонатов.

Таблица 3.2

Изотопный состав углерода и кислорода осадков Гватемальской котловины

Номер анализа	Номер образца	Место отбора образца и его характеристика	$d^{13}C, \text{‰}$ (PDB)	$d^{18}O, \text{‰}$ (SMOW)
2850	3884-250	Ст. 3884, гор. 249-253 см. Желтовато-серые карбонатные стяжения: Кальцит	-1.9	35.2
		Родохрозит	-1.6	35.5
2851	3899-1	Ст. 3899, гор. 295-300 см. Коричневато-серые рыхлые карбонатные стяжения: Кальцит	-2.6	35.7
		Родохрозит	-2.3	34.9
2852	3899-2	Там же. Коричневато-серая рыхлая оболочка карбонатного стяжения: Кальцит	-2.6	35.3
		Родохрозит	-2.3	36.9
2853	3899-3	Там же. Серая плотная внутренняя часть карбонатного стяжения: Кальцит	-2.3	35.4
		Родохрозит	-1.9	36.6
2854	3899-295	Там же. Желтовато-серое карбонатное стяжение с биогенными остатками: Кальцит	-3.0	32.1
		Родохрозит	-2.5	36.0
2855	3899-301-306	Там же, гор. 301-306 см. Зеленоватый темно-серый глинисто-диатомовый ил, обогащенный радиоляриями: Родохрозит	-1.9	37.1
2856	3859-335	Ст. 3850, гор. 330-340 см. Желтовато-белое карбонатное стяжение: Кальцит	0	33.3
		Родохрозит	-1.1	36.3
2857	3899	Ст. 3899, гор. 295-300 см. Осадок, отмытый от стяжений: Родохрозит	-2.3	-
2858	3899	Там же. Карбонатное стяжение: Кальцит	-0.9	-
		Родохрозит	-1.0	-
2859	3899	Там же, гор. 300-302 см. Осадок, промытый водой: Родохрозит	-2.0	-

Для сравнения был изучен изотопный состав углерода и кислорода в фораминиферах, которые отбирались как из вмещающего осадка, так и из самих карбонатно-марганцевых стяжений (табл. 3.3). Здесь проявляется устойчивая разница в величинах изотопного состава фораминифер и марганцевых карбонатов из стяжений. Первые в целом характеризуются более высокими величинами $d^{13}C$ (примерно на 2 промилле)

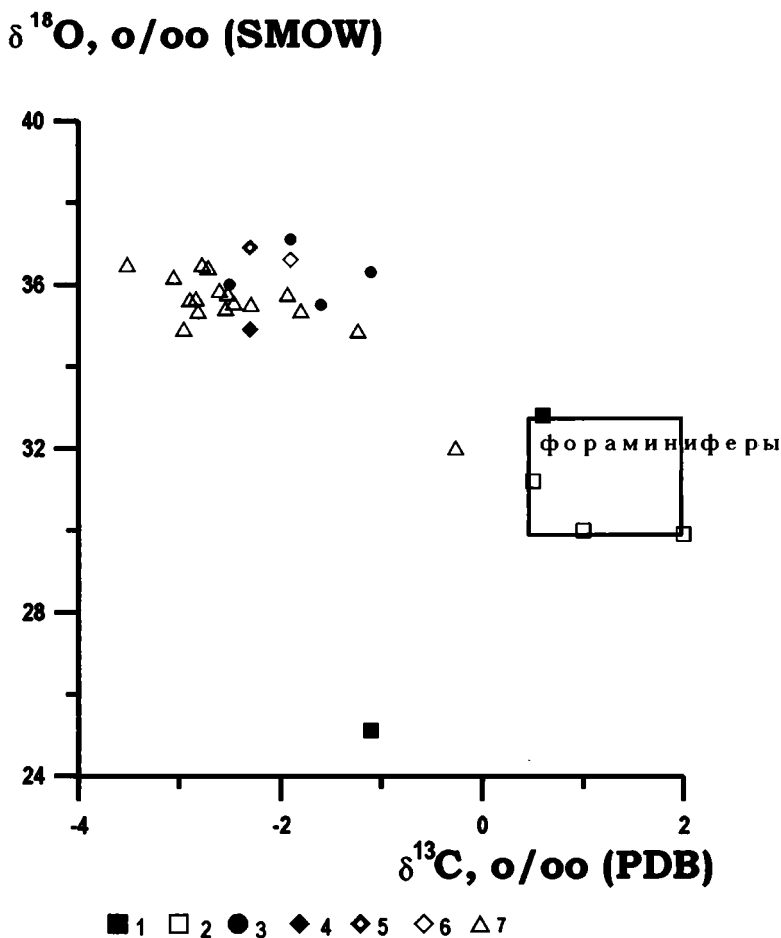


Рис. 3.5. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных стяжениях Гватемальской впадины (Тихий океан). 1 – фораминиферы из стяжений; 2 – фораминиферы из вмещающего осадка; 3 – стяжения ст. 3884, 3895, 3899; 4–6 – стяжение ст. 3899, гор. 295–300 см: 4 – рыхлое стяжение, 5 – оболочка стяжения, 6 – центральная часть; 7 – данные [Coleman et al., 1982].

по отношению к стяжениям. Это различие обусловлено, по-видимому, разным изотопным составом исходного бикарбоната и температурой формирования карбонатного вещества. Хорошо известно, что бикарбонат верхних горизонтов гидросферы, как правило, характеризуется более высокими величинами $d^{13}\text{C}$, что является следствием более высокой биопродуктивности приповерхностных горизонтов толщи воды. Поэтому карбонат фораминифер, образованный за счет бикарбоната верхних горизонтов гидросферы, должен иметь более высокие величины $d^{13}\text{C}$.

Таким образом, резюмируя полученные результаты, можно заключить, что аутигенный карбонат марганца в осадках Гватемальской котловины (Тихий океан) пред-

Таблица 3.3

**Изотопный состав углерода и кислорода фораминифер из осадков
Гватемальской котловины**

Номер анализа	Номер образца	Место отбора образца	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)
		Фораминиферы (>0.25 мм) из осадка		
3350	3850	Ст. 3850, гор. 330-340 см	2.0	29.9
3351	3884	Ст. 3884, гор. 240-253 см	1.0	30.0
3352	3899	Ст. 3899, гор. 295-300 см	0.5	31.2
		Фораминиферы из стяжений		
3353	3850	Ст. 3850, гор. 335 см	0.6	32.8
3354	3884	Ст. 3884, гор. 250 см	-1.1	25.1

ставлен кальциевым родохрозитом и сформирован, главным образом, в результате растворения и переотложения известковых раковин фораминифер и скелетных остатков других организмов. Изотопно легкая же углекислота, образованная в результате окисления $\text{C}_{\text{орг}}$, играет в этом процессе резко подчиненную роль. Источником марганца изученных стяжений служили вмещающие осадки, а иногда и Fe-Mn-конкреции, которые поставляли Mn при ремобилизации его в процессе диагенеза.

Основной чертой образования карбонатов Mn в осадках Гватемальской котловины является низкая геохимическая активность в этом процессе органического вещества, что обусловило относительно высокие величины $d^{13}\text{C}$ в изученных стяжениях.

3.2. Карбонаты марганца в осадках Центрально-Американского желоба (поднятие Эль-Гардо, Тихий океан)

Л.Е. Штеренбергом с соавторами [1992] были изучены осадки океанического склона Центрально-Американского желоба, поднятые на ст. 82105 (18°08.3' с.ш. и 104°43.2' з.д., глубина 4300 м) во время 8-го рейса НИС «Академик Николай Страх» в 1989 году.

Общая длина колонки осадков составила 457 см. В самой верхней части разреза (0–5 см) находится ил алевритистый с примесью туфогенного материала. В интервале 5–15 см ил алевритистый туфогенный с частыми ходами илоедов. На глубинах 15–57 см ил также алевритистый темно-коричневый с примесью туфогенного материала. Ниже во всей колонке осадков наблюдается ил алевритистый серый с неправильными по форме включениями и прослоями алевритистых илов, содержащих в своем составе примесь туфогенного материала. В низах разреза (300–457 см) колонки осадков этой станции, а также соседних станций (82108, 82101 и 8296) обнаружены в относительно большом количестве сульфиды железа, представленные в основном пиритом.

Содержания макроэлементов, а также CO_2 и $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадках четырех горизонтов: 15–25, 70–80, 240–250 и 400–430 см приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Содержание элементов в осадках ст. 82105 (Центрально-Американский желоб, Тихий океан, мас. %)

Интервал отбора проб, см	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO
15-25	45.77	0.80	17.64	6.89	0.14	3.04
70-80	48.96	0.74	17.48	7.41	0.17	2.38
240-250	48.01	0.90	18.17	7.30	0.66	2.03
400-430	50.09	1.00	17.32	6.61	0.73	2.67
Интервал отбора проб, см	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	C _{орг}
15-25	2.96	1.77	4.00	1.92	0.65	1.26
70-80	2.85	1.36	3.29	2.06	1.09	1.00
240-250	2.94	0.76	4.00	2.29	2.10	1.09
400-430	2.86	1.11	3.77	2.15	Нет	0.88

Наиболее высокие содержания MnO устанавливаются в осадках горизонтов 15–25 см, где во фракции >0.1 мм обнаружены оксиды и карбонаты марганца. Вниз по разрезу осадков происходит повышение количества Fe²⁺. Изучение фракции >0.1 мм позволило установить морфологически различные выделения карбонатов марганца, отличающиеся по химическому и минералогическому составу.

1. Сравнительно тонкие (доли мм) корковидные выделения, располагающиеся наиболее часто во внутренних стенках оксидных трубок. Толщина этих корок не постоянная и меняется на коротких расстояниях. Между стенками трубок, сложенных оксидами марганца и карбонатными корками, часто наблюдаются тонкие, почти пленочные, блестящие слойки черного цвета. Полуколичественный спектральный анализ этой блестящей пленки показал, что она сложена рентгеноаморфными кремнеземом и гидроксидами марганца.

2. Уплотненные, небольшой величины (редко достигающие 0.1 мм), обычно светлоокрашенные образования, характеризующиеся сглаженными верхними поверхностями. Они представляют собой осадки, сцементированные карбонатами марганца; с внешней поверхности также частично окислены.

3. Линзы и включения среди оксидных трубок, хорошо проявляемые при наблюдении среза последних. Эти карбонатные выделения часто располагаются согласно с поперечным сложением самих трубок.

4. Карбонатно-марганцевые образования в виде светлоокрашенных (розовато-белые и кремово-белые) включений среди серого ила, покрывающего с внешней стороны стенки оксидных трубок.

5. Мелкие, вытянутые в длину (доли мм) карбонатные выделения, напоминающие по внешнему виду виноградные гроздья. Дифрактограммы некоторых образцов приведены на рис. 3.6. Они свидетельствуют, что изученные образцы представляют собой поликомпонентные образования с изменяющимися главными отражениями: от 2.89

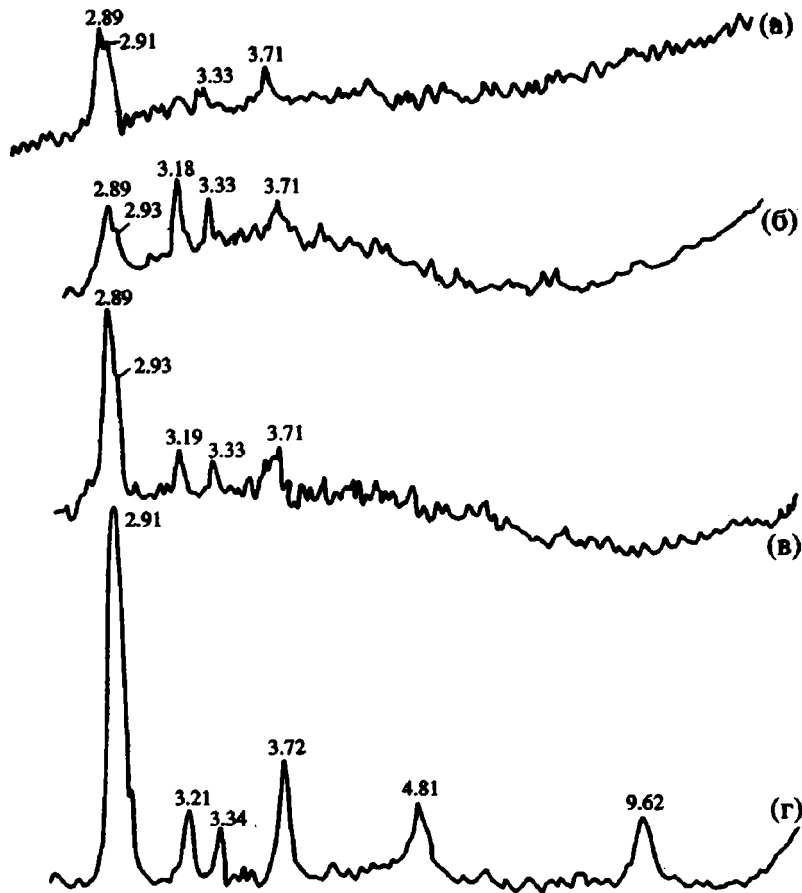


Рис. 3.6. Рентгеновские дифрактограммы карбонатно-марганцевых образований подн. Эль-Гардо [Штеренберг и др., 1992] (Центрально-Американский жёлоб, Тихий океан). а, б – карбонатно-марганцевые корки; в – мелкие обособленные стяжения карбонатов среди иловых отложений; г – оксидно-карбонатные образования марганца.

до 2.93Å. На полученных дебаеграммах появлялись отражения 2.96–2.97, что, по всей видимости, может свидетельствовать о присутствии манганокальцита.

Результаты анализов и их пересчеты позволили выделить три основные группы карбонатов марганца сложного состава, отличающихся друг от друга содержаниями основных и второстепенных катионов: $(\text{Mn}_{53}\text{Ca}_{41}\text{Mg}_6)\text{CO}_3$, $(\text{Mn}_{58}\text{Ca}_{39}\text{Mg}_3)\text{CO}_3$ и $(\text{Mn}_{61}\text{Ca}_{37}\text{Mg}_2)\text{CO}_3$.

Химико-минералогический состав марганцевых карбонатов, обнаруженных в верхней части осадков океанического склона Центрально-Американского желоба, поднятых на ст. 82105, достаточно сходен с составом карбонатов марганца, сформировавшихся в условиях диагенеза гемипелагической зоны ряда других районов Тихого

океана. Участие диагенетических процессов в образовании карбонатов марганца на этой станции подтверждается также и результатами изучения иловых вод, отжатых из осадков на ряде горизонтов [Штеренберг и др., 1992].

Количество марганца в иловых водах не остается постоянным и закономерно изменяется вниз по разрезу. В верхних частях разреза, где установлены микрозернистые образования карбонатов марганца сложного состава, содержание Mn^{2+} в иловой воде составляет 2 мг/л, а в нижней – всего 0.1 мг/л. Отметим, что в верхней части разреза осадков в иловой воде увеличено и содержание кальция, участвующего совместно с марганцем в формировании карбонатов сложного состава.

Содержание HCO_3^- с глубиной закономерно возрастает: от 0.317 г/л в интервале глубин 10–25 см до 0.781 г/л на гл. 420–430 см), а величины рН в иловых водах – уменьшаются: от 7.83 (гл. 10–25 см) до 7.75 (гл. 420–430 см).

Для изотопных исследований была отобрана проба осадка с наибольшими содержаниями марганца (глубины 15–25 см), который заключен в родохрозите. Величины изотопного состава для этой пробы составляют (‰): $d^{13}C_{PDB} = -6.01$ и $d^{18}O_{SMOW} = 35.0$.

Полученные изотопные данные хорошо согласуются с аналогичными данными для известных осадочно-диагенетических образований карбонатов марганца озер и морей [Кулешов, Чистякова, 1979; Кулешов, Штеренберг, 1988; Suess, 1979], и некоторых районов Тихого океана [Zheng et al., 1986], и свидетельствуют об активном участии органического вещества в процессе образования карбонатов марганца в условиях диагенеза.

Глава 4

КАРБОНАТЫ МАРГАНЦА В МОРСКИХ ОСАДКАХ

Марганценозные осадки в пределах современных морских водоемов распространены так же широко, как и в окенических, и представлены в основном оксидными образованиями (стяжения, корки, рассеянное вещество в илах) железо-марганцевого состава. Карбонаты марганца в осадках морей присутствуют крайне ограниченно, и локализованы преимущественно в Северных морях (Балтийское, Белое, Карское и др.) [Горшкова, 1931, 1967 и др.].

4.1. Карбонаты марганца в осадках Балтийского моря

Балтийское море является одним из немногочисленных районов Мировой акватории, где в современных осадках развиты процессы марганцевого карбонатообразования. С момента первых находок Mn-содержащих карбонатов в глубоководных осадках Балтики [Горшкова, 1960, 1967] и до настоящего времени детально изучены минералогия, геохимия и другие аспекты их образования. Однако изотопные исследования в аутигенных карбонатах Mn проведены еще недостаточно полно.

Так, Е. Зюссом [Suess, 1979] был изучен изотопный состав только углерода в образце родохрозита из иловых отложений Ландсортской впадины. Полученная величина $\delta^{13}\text{C}$ оказалась достаточно низкой (-13‰). Это дало ему основание, привлекая также изотопные данные по другим карбонатам из осадков Балтийского моря, заключить о диагенетическом образовании карбонатов Mn при активном участии в этом процессе углекислоты органического происхождения. Последняя образуется в результате микробиального разложения органического вещества.

Фактический материал. Был изучен изотопный состав углерода и кислорода в карбонатной составляющей осадков по разрезу колонки илов, поднятых прямоточной грунтовой трубкой с глубины 243 м на станции 3173, расположенной в центральной части Готландской впадины (57°20.9' с.ш., 20°18.8' в.д.) [Кулешов, Розанов, 1998] (рис. 4.1).

Голоценовые осадки изученной станции представлены терригенными пелитовыми зеленовато-серыми и черно-серыми илами, которые на глубине 168 см от поверхности осадка залегают на позднеледниковых голубовато-серых глинах. Осадки являются сильно восстановленными (Eh=-200 мв). Они обогащены органическим веществом ($C_{\text{орг}} = 9.9\text{--}5.79\%$) и содержат свободный сероводород, который проникает в

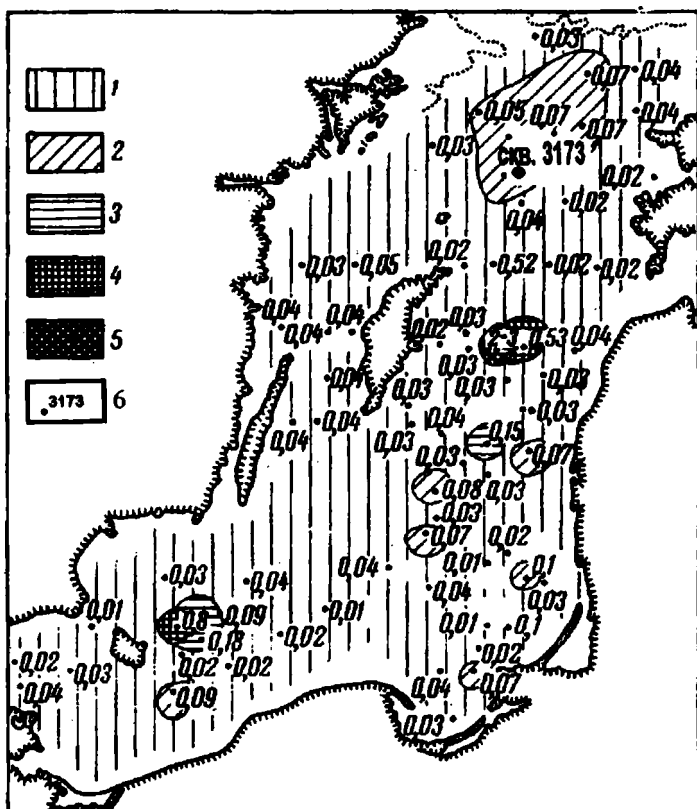


Рис. 4.1. Расположение скв. 3173 и содержание марганца (в %) в верхнем слое осадков Балтийского моря [Горшкова, 1967].

1 – <0.05; 2 – 0.05-0.1; 3 – 0.1-0.2; 4 – 0.5-1.0; 5 – 2-3; 6 – местоположение изученной скважины.

подстилающую толщу позднеледниковых глин, обуславливая также высокую степень их восстановленности ($E_h = -280$ мВ). Заметим, что диффузионное проникновение сероводорода происходит на фоне более низкого содержания органического вещества ($C_{орг}$ обычно на уровне 0.5%), характерного для этого периода осадконакопления.

Величины pH по имеющимся данным находятся в пределах 7.4–7.7. В поверхностном слое осадка, находящемся под воздействием придонной воды, эти величины опускаются иногда до 7.2. Подстилающие позднеледниковые глины характеризуются более низкими величинами: около 7.0–7.1.

Состав аутигенных карбонатов. Аутигенные карбонаты в осадках глубоководных впадин Балтийского моря имеют сложный состав. Рентгенографические исследования порошковых препаратов позволили установить присутствие карбонатов, соответствующих изоморфному минеральному ряду от кальцита и доломита, к родохзиту и анкериту. По расчетам Ф. Мангейма [Manheim, 1961], состав изученного им карбоната в темно-зеленом иле (станция S-33, гл. 188 м) соответствует формуле:

($Mn_{72}Ca_{16}Mg_{12}$) CO_3 . В своих расчетах Ф. Мангейм не учитывал железо, так как полагал, что Fe осаждается в отдельной фазе (сульфиды), хотя не исключает примесь этого элемента и в карбонатах. По мнению А.И. Блажчишина [1976], приведенная формула не совсем точна, поскольку содержание пирита и сидерита в осадках незначительно и оба эти минерала не компенсируют общее содержание железа в пробе.

Близкий состав аутигенного марганецсодержащего карбоната бы получен Е. Зюссом [Suess, 1979] для глубоководных осадков Ландсортской впадины: $Mn_{0.85}Ca_{0.10}Mg_{0.05}$. Согласно обобщению С. Калверта и Н. Прайса [Calvert, Price, 1977] в осадках Балтики состав смешанного карбоната изменяется в более широких пределах: от $Me_{0.6}Mn_{0.4}CO_3$ до $Me_{0.1}Mn_{0.9}CO_3$, где Me – двухвалентные катионы Ca, Mg и Fe.

Несколько иная формула смешанного карбоната, но уже с учетом железа, приводится М. Хартманом: $(Mn_{56.8}Ca_{25.46}Mg_{9.72}Fe_{8.02})CO_3$ [Hartman, 1964].

Состав аутигенных карбонатов колонки осадков изученной нами станции 3173 также представляет собой изоморфную смесь сложного минерального состава. Так, согласно данным Е.М. Емельянова с соавторами [1986], в колонке данной станции, за исключением проб с пониженным содержанием марганца и карбонатного углерода, встречаются именно смешанные карбонаты, близкие к составу: $Me_{0.3}Mn_{0.7}CO_3$ и $Me_{0.2}Mn_{0.8}CO_3$, где Me – катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} . В предшествующих исследованиях дифрактометрический анализ показал, что начиная с глубины около 1 м от поверхности осадка карбонат сложного состава сменяется слабокристаллизованным родохрозитом [Емельянов, Пустельников, 1975].

Рентгенографическое исследование (аналитик Е.В. Покровская, Геологический институт РАН) порошковых препаратов сухого осадка из двух интервалов колонки, характеризующихся наиболее высокими содержаниями Mn и CO_2 : пробы 2122 (интервал 40–51 см) и 2126 (интервал 150–155 см) (табл. 4.1), показали, что в рентгенограмме пробы 2122 отсутствуют рефлексы, свойственные карбонатным минералам. В то же время, в пробе 2126 отчетливо обнаруживается рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 2.886 Å и менее интенсивные, соответствующие межплоскостным расстояниям (Å): 2.409, 2.194, 2.021 и др. Формально такой набор рефлексов мог бы свидетельствовать о присутствии в пробе доломита. Но, учитывая высокое содержание в образце Mn, скорее всего мы имеем дело с родохрозитом с незначительной примесью кальцита и доломита.

Таким образом, результаты предшествующих исследований и наши данные свидетельствуют о том, что в осадках глубоководных впадин Балтийского моря аутигенные карбонаты присутствуют в основном в форме сложной изоморфной смеси минералов от кальцита и доломита до родохрозита и сидерита. Причем в верхних слоях осадка карбонатное вещество рентгеноаморфно, и только к низам голоценовах отложений наблюдается его раскристаллизация (по всей видимости, неполная).

Изотопные данные и их обсуждение. Изученные нами карбонаты в осадках Готландской впадины характеризуются незначительными вариациями изотопного состава углерода ($\delta^{13}C = -9.1 \dots -6.9\%$) и кислорода ($\delta^{18}O = 28.8 \dots 30.1\%$) (см. табл. 4.1). По сравнению с нормально-осадочными морскими карбонатами изученные пробы существенно обогащены легкими изотопами углерода ^{12}C . Такие изотопные характеристики в целом свойственны карбонатам диагенетического происхождения. Обогащение легким изотопом карбонатов обусловлено участием в их образовании изотопно легкой углекислоты биогенного происхождения, которая образуется в результате окисления органического вещества в условиях диагенеза.

Таблица 4.1

Содержание железа, марганца, серы, органического вещества ($C_{орг}$) и изотопный состав углерода и кислорода карбонатов в илах скв. 3173, Балтийское море

N пробы	Интервал см	Характеристика осадка	S_{H_2S} %	$S_{мир.}$ %	$Fe_{вал}$ %	$Fe_{мир.}$ %	$Mn_{вал}$ %	CO_2 %	$C_{орг.}$ % (PDB)	$\delta^{13}C, \text{‰}$ (SMOW)	$\delta^{18}O, \text{‰}$
2019	0-5	Ил терригенный, пелитовый, зелено-серый, темный	1.68	1.15	5.38	1.0	1.44	1.0	2.94	-	-
2020	10-15	То же	1.35	0.94	5.2	0.82	0.73	0.33	2.85	-	-
2121	20-25	Ил терригенный, пелитовый, микрослоистый, сапропелевидный, черно-серый	3.07	2.59	5.8	2.25	3.68	3.85	3.84	-8.3	29.9
2122	40-51	То же	4.86	4.44	6.5	3.86	5.6	5.94	5.7	-7.8	29.7
2123	70-76	«	2.39	2.02	5.5	1.76	4.96	5.28	3.6	-9.1	29.6
2124	90-100	Ил терригенный, пелитовый, зелено-серый	1.55	1.27	5.7	1.1	2.95	3.63	3.81	-8.0	29.2
2125	113-120	Ил терригенный, пелитовый, микрослоистый, зелено-серый	4.05	3.69	6.8	3.21	2.8	3.08	5.79	-6.9	28.8
2126	150-155	То же	1.38	1.18	5.2	1.03	6.54	6.6	5.19	-8.1	30.1

Аналогичные данные по изотопному составу углерода, как уже отмечалось, раньше были получены Е. Зюссом [Suess, 1979] для родохрозита Ландсортской впадины. Полученная им величина $\delta^{13}\text{C}$ несколько ниже и составляет -13% . Согласно выводам Е. Зюсса, а также Е. Фоса и В. Каннона [Force, Cannon, 1988] легкий изотопный состав этих карбонатов и их форма нахождения в осадке, которые являются псевдоморфозами по карбонатам (бактериальным), свидетельствуют об их образовании в результате замещения карбонатного субстрата в интерстиционной воде в присутствии разложившегося (деструктурированного) органического вещества.

Ранее А.Ю. Леин с соавторами [1986] изучали изотопный состав органического и минерального углерода в осадках Балтийского моря. Согласно полученным ими данным в осадках глубоководных впадин значения $\delta^{13}\text{C}$ суммарной углекислоты, представляющей собой продукт разложения углеродного вещества в 3-процентной соляной кислоте (HCl), варьируют от -21.6 до -8.1% , в том числе в илах Готландской впадины: от -18.1 до -8.1% . Эти авторы приходят к выводу, что источником изотопно легкой микробальной углекислоты в осадке является анаэробное микробиологическое разложение органического вещества, а наблюдаемые вариации величин $\delta^{13}\text{C}$ они объясняют разной степенью участия в процессе диагенетического карбонатообразования углерода разного происхождения: микробной CO_2 , осадочных карбонатов и органического вещества донных осадков. Ими предлагается также способ расчета доли участия изотопно легкой микробальной углекислоты в составе иловых карбонатов.

Более низкие величины изотопного состава углерода были получены [Sohlenius et al., 1996] для углерода осадков: $-30\text{...}-24\%$.

Изотопный состав кислорода в изученных нами карбонатах, как уже отмечалось, в целом достаточно выдержан по разрезу. Лишь на глубине 100–120 см от поверхности осадка отмечается незначительное облегчение изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O}$ – до 28.8%).

Распределение величин изотопного состава углерода по разрезу колонки, в отличие от кислорода, неодинаково. Наблюдаемые отклонения (пики) значений $\delta^{13}\text{C}$ в целом коррелируют с химическим составом осадка (рис. 4.2). Можно видеть, что наблюдается прямая корреляционная зависимость с содержаниями $\text{Fe}_{\text{вал}}$, $\text{C}_{\text{орг}}$ и менее отчетливо – $\text{S}_{\text{нпр}}$, и обратная – с содержаниями Mn и CO_2 . Кроме этого, как уже ранее неоднократно отмечалось [Emelyanov et al., 1982; Емельянов и др., 1986], концентрация марганца открасно коррелирует с содержанием CO_2 (рис. 4.3а). Отмеченные корреляционные зависимости изотопного состава углерода и химического состава илового осадка могут свидетельствовать о сложном и взаимозависимом геохимическом перераспределении химического вещества в зоне диагенеза илового осадка, которую в общем приближении можно рассматривать как закрытую геохимическую систему относительно рассматриваемых элементов.

Генезис карбонатов. Аутигенное происхождение карбонатной составляющей в голоценовых илах глубоководных впадин Балтийского моря сегодня у исследователей не вызывает никаких сомнений. Об этом свидетельствуют как имеющиеся в литературе изотопные данные [Suess, 1979; Леин и др., 1986; Sohlenius et al., 1996; Botther, Huckride, 1997], так и наши данные по углероду и кислороду. Однако полученные нами закономерности изменения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ по разрезу в карбонатах голоценовых илов и установленные корреляционные зависимости изотопного и химического состава илового осадка позволяют более детально осветить некоторые стороны условий карбонатообразования.

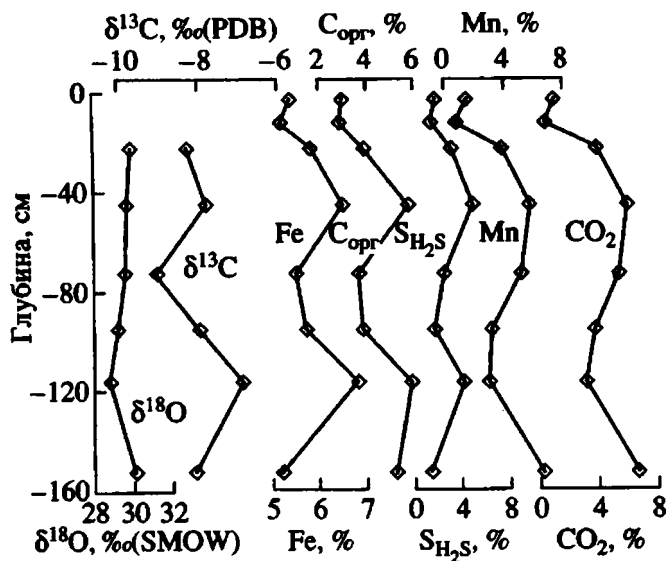


Рис. 4.2. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганца и химический состав илового осадка скв.3173 (Балтийское море) [Кулешов, Розанов, 1998].

Так, высокие величины $\delta^{18}\text{O}$ и их незначительные изменения по разрезу свидетельствуют о высокой стабильности изотопно-геохимической системы гидросфера–осадок. Можно полагать, что несмотря на достаточно сложную историю развития Балтики в период, последующий за ПБО (приледниковое Балтийское озеро), гидрологический режим в изотопно-геохимическом отношении оставался достаточно устойчивым. Можно было бы ожидать более значительные вариации величин $\delta^{18}\text{O}$, поскольку история развития Балтики после субарктического времени включает периоды как резкого уменьшения акватории моря и значительного сокращения поступления морских (океанических) вод и, естественно, повышения относительной доли пресных вод в бассейне (стадии морей Эхенейс и Анциловое), так и этапы интенсивного обмена водной массой с Мировым океаном. Последнее обусловлено интенсивным поступлением (трансгрессией) соленых морских вод (стадии морей: Иольдиевого, Мастоглоевого, Литоринового и, особенно, Послелиторинового и современного – Baltika) [Гуделис, 1976].

Следовательно, изменения степени изолированности гидросферы Балтики от Мирового океана приводили к изменениям солёности и химического состава воды и, естественно, к изменениям относительных количеств пресных вод. Все это должно было отразиться на изотопном составе кислорода гидросферы Балтийского моря и в конечном счете – на составе отлагающихся карбонатов. Принимая во внимание полученные изотопные данные, можно полагать, что в глубоководных впадинах Балтийского моря вследствие, по-видимому, застойных явлений, эти процессы не приводили к значительным изменениям изотопного состава кислорода придонных вод.

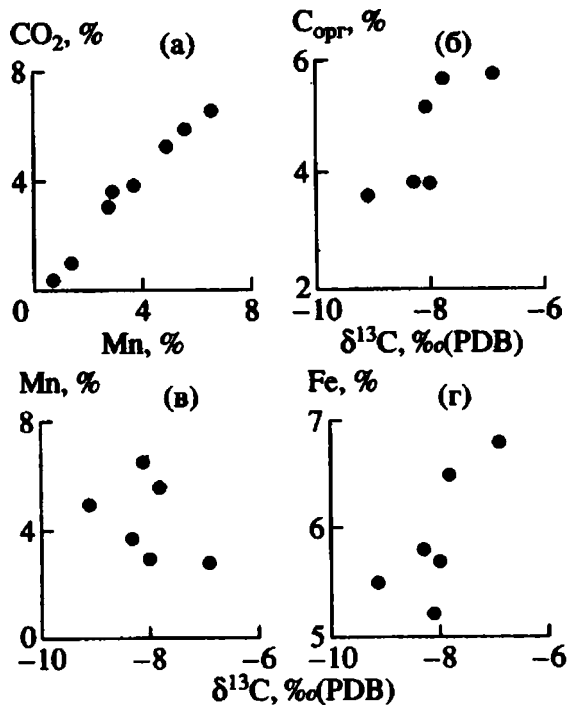


Рис. 4.3. Зависимость содержания CO₂ и Mn (а), изотопного состава углерода и содержаний C_{орг} (б), Mn (в) и Fe (г) в осадках скв. 3173 (Балтийское море).

Другой, не менее вероятной, причиной наблюдаемого отклонения величин $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах в интервале 100–120 см может быть общее потепление климата (до 5°C) во время отложения этих илов.

Вариации изотопного состава углерода в илах по разрезу, как уже отмечалось, обусловлены в основном разной степенью участия в их составе изотопно тяжелого углерода осадочного (карбонатного) и изотопно легкого органического (окисленное C_{орг}) происхождения. Это обусловлено разной исходной насыщенностью осадка карбонатным раковинным материалом и количеством C_{орг} илов. Если ориентироваться на среднюю величину $\delta^{13}\text{C}$ органического вещества в современных осадках Балтийского моря, которая равна -22.8‰ [Леин и др., 1976], тогда углекислота изученных карбонатов на 30–40% имеет микробиальное происхождение.

Корреляционная зависимость содержаний C_{орг} и величин $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 4.3 б) показывает, что изотопный состав углерода карбонатов облегчается с уменьшением содержания органического вещества. Это может свидетельствовать о разной доле участия окисленного органического вещества в составе аутигенных карбонатов. При высоком содержании органического вещества в осадке лишь его небольшая часть (на рассматриваемой станции 26.1–44.1, в среднем 36.7% C_{орг} [Емельянов, 1986]) расходуется на микробиальные окислительно-восстановительные процессы.

Таким образом, чем больше окислено $C_{орг.}$, тем меньше его осталось в осадке и, следовательно, тем больше его зафиксировано в составе аутигенных карбонатов и легкого изотопный состав углерода в них.

Главным анаэробным окислителем органического вещества в осадках рассматриваемой станции являются сульфаты иловой воды (в среднем 77% CO_2 , образующегося анаэробно [Емельянов и др., 1986]), но в присутствии повышенных количеств марганца его вклад в окисление органического вещества становится весьма заметным (до 30% CO_2). Это хорошо видно на графике зависимости величин $\delta^{13}C$ и содержаний Mn (рис. 4.3 в): чем выше содержания марганца, тем легче изотопный состав углерода и, следовательно, большая доля участия микробальной углекислоты в процессе образования карбонатов. Вместе с тем очевидно, что образующиеся карбонаты аккумулируют CO_2 независимо от источника окисления, будь то сульфаты, Mn^{4+} или Fe^{3+} .

Соотношение изотопного состава углерода и содержаний железа показывает обратную зависимость: чем выше концентрации Fe, тем выше величины $\delta^{13}C$ (рис. 4.3 г). Аналогичную, но менее отчетливую зависимость можно отметить и для соотношения $S_{пир.} - \delta^{13}C$. Отмеченные зависимости отражают условия седиментации как в отношении Fe, так и, главным образом, в отношении органического вещества, повышенное содержание которого обуславливали масштабы сульфатредукции (пирит), хотя и не беспредельно [Волков, 1984].

Источники марганца. Процесс марганцевого карбонатообразования в осадках Балтийского моря по сравнению с древними бассейнами известных олигоценых марганцевых масторождений, например Никопольского или Чиатурского, проходил совершенно иначе. Если для карбонатов Mn указанных месторождений, как будет показано ниже, наблюдаемая зависимость содержаний MnO и изотопного состава углерода может свидетельствовать о линии смещения карбонатов осадочного происхождения и привносимой в зону карбонатообразования (как правило, диагенеза и катагенеза) с катагенными растворами из зон нефтегазогенерации изотопно легкой CO_2 [Кулешов, Домбровская, 1997а, б], то в осадках Балтики изотопный состав углекислоты формируется в ходе окислительно-восстановительных диагенетических процессов в результате химического перераспределения вещества в толще самих осадков.

Основным и очевидным источником марганца в водах и осадках Балтийского моря бесспорно является материковый сток. Формы привноса Mn реками и его баланс в Балтийском бассейне в настоящее время детально изучены и опубликованы в фундаментальных работах Т.И. Горшковой, И.М. Варенцова, Е.М. Емельянова и ряда отечественных и зарубежных исследователей.

Однако привнос марганца и органического вещества в зоны глубоководных впадин Балтийского моря элизионными нефтяными водами, по мнению авторов [Кулешов, Розанов, 1998], нельзя исключать полностью. Об этом могут свидетельствовать, прежде всего, многочисленные находки нефтяных залежей в акватории и геологическое строение ложа Балтики [Левин, Фельдман, 1970]. Например, на геологическом разрезе через Готландскую впадину [Геология..., 1976] видно, что современные илы здесь залегают на отложениях кембрия, ордовика, силура и девона, которые, за исключением ордовика, нефтеносны.

В тектоническом отношении район изученной станции принадлежит к Готландскому горсту Готской приподнятой зоны. С запада и востока она ограничена разломами субмеридионального простирания, проявляющимися в осадочном чехле в виде флексур [Геология..., 1976]. Центральная часть Готландского блока рассечена глубин-

ным разломом, а северная ограничена серией разломов, установленных на основании гравиметрических наблюдений в море [Голуб, Сидоров, 1971; Эффендиева, 1967] и геологических наблюдений на о. Готланд. Разломы образуют единую тектоническую зону, берущую начало в Швеции, и простирающуюся с СЗ на ЮВ до восточного побережья, где сочленяется с Липайско-Солдутской и Мажейкяйско-Куршенинской тектоническими зонами Балтийской синеклизы [Левин, Фельдман, 1970].

В пределах ложа Готландской впадины отмечаются многочисленные зоны разломов, которые хорошо видны на геологическом разрезе [Геология..., 1976, с. 74]. Можно полагать, что именно по этим зонам тектонических нарушений могли разгрузиться пластовые воды нефтеносных толщ нижнего палеозоя. Кроме того, пластовая разгрузка таких вод могла происходить также и из девонских нефтеносных отложений в пределах восточного борта впадины.

Импульсом для движения пластовых вод палеозойских отложений могли служить новейшие тектонические движения бореального и последующего послеледникового периода развития Балтики. Главной чертой тектонической активности этого времени в восточной Прибалтике является перевес в сторону собственно тектонических движений на постоянно затухающем гляциостатическом фоне. В это время в Прибалтике вырисовываются отдельные области опусканий и поднятий (относительных и абсолютных), что явилось результатом автономных движений отдельных тектонических структур.

4.2. Железомарганцевые конкреции Белого моря (Онежский залив)

По акватории Онежского залива железомарганцевые конкреции распространены крайне неравномерно. На основной части залива они не встречены (несмотря на довольно детальное опробование с помощью дночерпателей и грунтовых трубок). Здесь распространены только тонкие Fe-Mn-пленки на гальках. На отдельных станциях подняты гальки с Fe-Mn-каймой и единичные микроконкреции. Собственно конкреции сосредоточены на небольшой территории в пределах осевой впадины и Онежского берега вблизи дер. Лямца (рис. 4.4) [Кулешов, Чистякова, 1989]. Здесь обнаружены сплошные поля, сложенные конкрециями шаровидной, дисковидной, лепешковидной форм. Встречаются также Fe-Mn-каймы на гальках и микроконкреции. Здесь же наблюдается небольшая (до 3 см) мощность железомарганцевых конкреционных образований.

Внутреннее строение конкреций не отличается какими-либо специфическими особенностями. Во всех конкрециях присутствует ядро, окруженное концентрически-зональными слойками, которые взаимно прорастают друг в друга. Встречаются текстуры, свидетельствующие о перерывах в росте конкреций, а также о размыве конкреций на определенных этапах. На некоторых станциях в конкрециях наблюдается вторичное перераспределение железомарганцевого материала по ходам илоедов, разрушивших первичную концентрическую зональность. Это свидетельствует о том, что в уже сформировавшейся конкреции процесс диагенеза не был завершен. Довольно часто наблюдаются микротекстуры, свидетельствующие о захвате и захоронении внутри конкреций в процессе их роста раковин фораминифер, баянусов и реже других организмов. Это обстоятельство особенно важно для интерпретации данных по изотопному составу углерода и кислорода в карбонатной составляющей конкреций.

Минеральный состав Fe-Mn-стяжений довольно разнообразен. Здесь были определены следующие минералы: марганца – вернадит, бернессит, бузери́т I, асболоан-

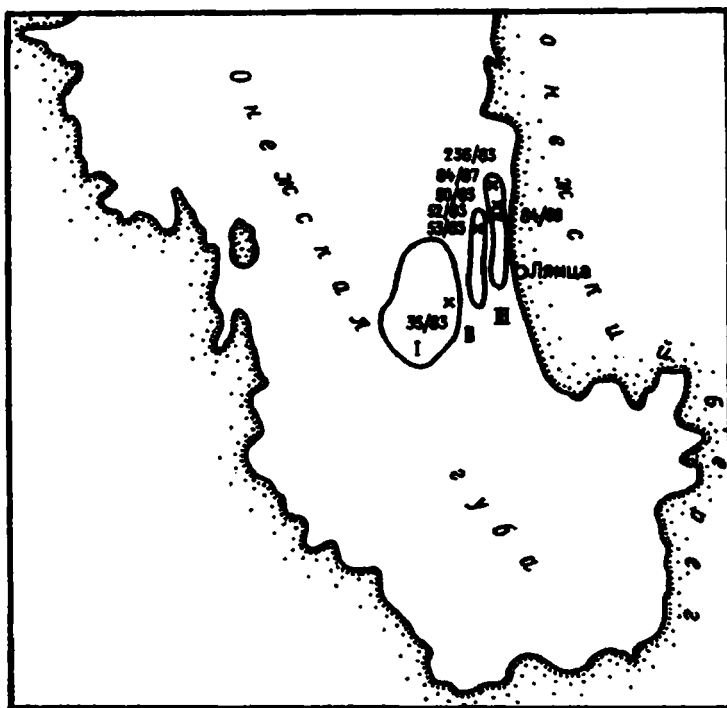


Рис. 4.4. Схема распространения железомарганцевых стяжений по акватории Онежского залива (Белое море).

× – номера проб и их положение; I – зона распространения Fe-Mn-пленок и кайм на гальках; II – осевая впадина – зона распространения стяжений преимущественно шаровидной формы; III – зона распространения конкреций и стяжений шаровидной и уплощенной формы.

бузерит, тодорокит; железа – ферроксицит и гезенгерит. Основная минеральная фаза конкреций представлена вернадитом и ферроксицитом [Чистякова, 1987].

Конкреционные образования основной части залива содержат, как правило, только вернадит. Иногда в них присутствуют также бузерит I или асболан-бузерит. В конкрециях у Онежского берега был определен также и тодорокит.

В периферических частях конкреций, как правило, преобладает вернадит. Присутствует также бузерит I или асболан-бузерит, а во внутренних появляется бернессит. Это вполне согласуется с общей направленностью диагенетических преобразований марганцевых минералов, конечным продуктом которых является бернессит [Дриц и др., 1985].

В Fe-Mn-каймах на гальках, распространенных на основной части залива, бернессит отсутствует. Поэтому можно предполагать, что в конкрециях, приуроченных к осевой впадине и у Онежского берега, процесс диагенеза марганцевых минералов развит более глубоко.

Изучение химического состава позволило выявить различие между конкреционными стяжениями различных морфологических типов. Прежде всего резко различаются между собой Fe-Mn-каймы на гальках и собственно конкреции. Это различие проявляется в содержании, а также в отношении Fe/Mn, содержании алюмосиликатной примеси, наличии $C_{\text{орг}}$. Так, наибольшее содержание алюмосиликатной примеси отмечается в каймах. В них же содержание окислов марганца составляет всего 8.32%, а марганцевый модуль (Fe/Mn) в среднем равен 0.42.

Конкреции уплощенной формы характеризуются близким марганцевым модулем (0.48) при общем высоком содержании Mn и Fe (табл. 4.2). В них, как и в каймах, присутствует $C_{\text{орг}}$.

Шаровидные конкреции характеризуются более высоким (12.21%) содержанием Mn. Марганцевый модуль здесь равен 1.12%. $C_{\text{орг}}$ в них отсутствует.

Во всех конкрециях наблюдаются повышенные, по сравнению с кларковыми, содержания некоторых малых элементов (Ni, Co, Mo). Несмотря на то, что их содержания варьируют в широких пределах, в целом они на порядок ниже, чем в пелагических конкрециях Мирового океана.

Содержание CO_2 в образцах, как правило, незначительно, и обычно не превышает 1–1.5%. Ее формы вхождения в состав вещества конкреций точно не установлены. На дифрактограммах не наблюдается пиков карбонатных минералов. По-видимому, CO_2 входит в состав рентгеноаморфных соединений карбонатов марганца и железа.

Изотопные данные. Результаты изучения изотопного состава углерода и кислорода изученных Fe-Mn-конкреций приведены в табл. 4.3 и показаны на графике рис. 4.5. Из них следует, что значения $d^{13}C$ характеризуются довольно низкими величинами и варьируют в интервале от -23.5 до -17.3‰. Изотопный состав кислорода также непостоянен. Величины $d^{18}O$ меняются в интервале от 2.5 до 17.9‰. Аналогичным изотопным составом, как показано в работе [Zheng et al., 1986] характеризуются и железомарганцевые конкреции северной части Тихого океана.

Найденные низкие величины $d^{13}C$ в изученных пробах свидетельствуют о том, что карбонатный углерод конкреций не находится в изотопном равновесии с растворенным бикарбонатом морской воды ($d^{13}C = -2...2‰$). Такие значения $d^{13}C$ обычно свойственны углероду органического происхождения [Кодина, Галимов, 1984]. Поэтому можно утверждать, что в формировании карбонатной составляющей Fe-Mn-конкреций преобладал углерод органического происхождения.

Величины $d^{18}O$ также свидетельствуют о неравновесии карбонатного углерода с морской водой. Первые существенно обогащены легким изотопом ^{16}O по сравнению с нормально-осадочными (равновесными) морскими карбонатами. Такие низкие величины $d^{18}O$ (вплоть до 2–4‰) могут быть следствием окисления органического углерода до CO_2 оксидами марганца и железа внутри самих Fe-Mn-стяжений.

Таким образом, найденные величины изотопного состава углерода и кислорода позволяют заключить, что карбонатная составляющая Fe-Mn-стяжений Онежского залива Белого моря имеет диагенетическое происхождение и образована, по-видимому, на стадии раннего диагенеза в результате окисления органического вещества оксидами Mn и Fe (до карбонатной формы). Значения $d^{13}C$ для этого карбоната должны быть близкими к -25...-22‰, а $d^{18}O$ – к 2...6‰. На графике рис. 4.5 это карбонатное вещество занимает область «А».

В распределении изотопного состава углерода и кислорода изученных проб устанавливается линейная зависимость. Она обусловлена главным образом незначитель-

Таблица 4.2
Химический состав железомарганцевых стяжений
Онежского залива (Белое море)

Компоненты	Fe-Мп-кайма на гальке (обр. 35/83)	Дисковидная конкреция (обр. 236/83)	Шаровидная конкреция (обр. 50/83)
SiO ₂	41.44	23.62	30.58
TiO ₂	0.24	0.23	0.29
Al ₂ O ₃	6.38	4.72	5.96
Fe ₂ O ₃ (общ.)	17.68	22.00	15.76
MnO (общ.)	8.32	14.40	16.97
MgO	1.66	2.14	2.14
CaO	2.14	2.06	2.04
P ₂ O ₅	0.82	1.28	0.72
Na ₂ O	2.30	2.32	2.36
BaO	0.00	0.12	0.11
SrO	0.02	0.02	0.02
NiO ₂	0.12	0.12	0.14
H ₂ O ⁺	5.64	7.53	7.08
H ₂ O ⁻	7.58	12.50	8.48
CO ₂	1.74	1.55	1.54
C _{орг}	0.19	0.33	Нет

Таблица 4.3
Изотопный состав углерода и кислорода карбонатной составляющей
железомарганцевых стяжений Онежского залива (Белое море)

№ анал.	№ обр.	Морфология	C _{орг} ^а %	CO ₂ ^а %	δ ¹³ C,‰ (PDB)	δ ¹⁸ O,‰ (SMOW)
2132	35/83	Fe-Мп-кайма на гальке	0.19	1.74	-18.8	17.9
2133	50/83	Шаровидная конкреция	Нет	1.54	-18.5	8.8
2137	50/83	То же	Не опр.	Не опр.	-23.5	3.2
2139	52/83	«	«	«	-24.1	3.3
2140	52/83	«	«	«	-23.0	3.2
2135	53/83	«	«	«	-23.0	4.2
2141	53/83	«	«	«	-17.3	11.2
2143	236/83	Дисковидная конкреция	«	«	-22.5	3.4
2144	236/83	То же	«	«	-23.4	2.5
2134	236/83	«	Нет	1.55	-17.9	10.8
2136	84/87	Шаровидная конкреция	Не опр.	Не опр.	-21.4	7.6
2142	84/88	То же	«	«	-21.8	3.9

ной примесью в составе конкреций равновесного с морской водой (осадочного) карбоната. Об этом также прямо свидетельствуют, как уже отмечалось выше, находки остатков карбонатных раковин фораминифер и других организмов, заключенных в оксидно-железо-марганцевом веществе конкреций. Однако добавка равновесного карбоната незначительна и в некоторых образцах она практически не ощутима.

Найденная линейная зависимость может осложняться появлением некоторых проб вне линии смещения. Это и понятно, поскольку процесс диагенеза происходит и в настоящее время. Это приводит к тому, что в некоторых случаях можно встречать конкреции с неустановившимся изотопным равновесием. Примером этого может служить проба 35/83. Здесь мы находим остаточное содержание $C_{\text{орг}}$, что свидетельствует о незавершенном процессе диагенетического окисления органического вещества. Смещение проб с линии равновесия по оси $d^{18}O$ может быть обусловлено изотопно-кислородным обменом аутигенного (диагенетического) карбоната с морской водой.

Установленная закономерность распределения величин $d^{13}C$ и $d^{18}O$ в карбонатной составляющей диагенетических железомарганцевых стяжений Онежского залива не единична. Она полностью соответствует характеру распределения изотопного состава углерода и кислорода, как будет показано ниже, в современных Fe-Mn-диагенетических образованиях оз. Пуннус-Ярви (Карельский перешеек).

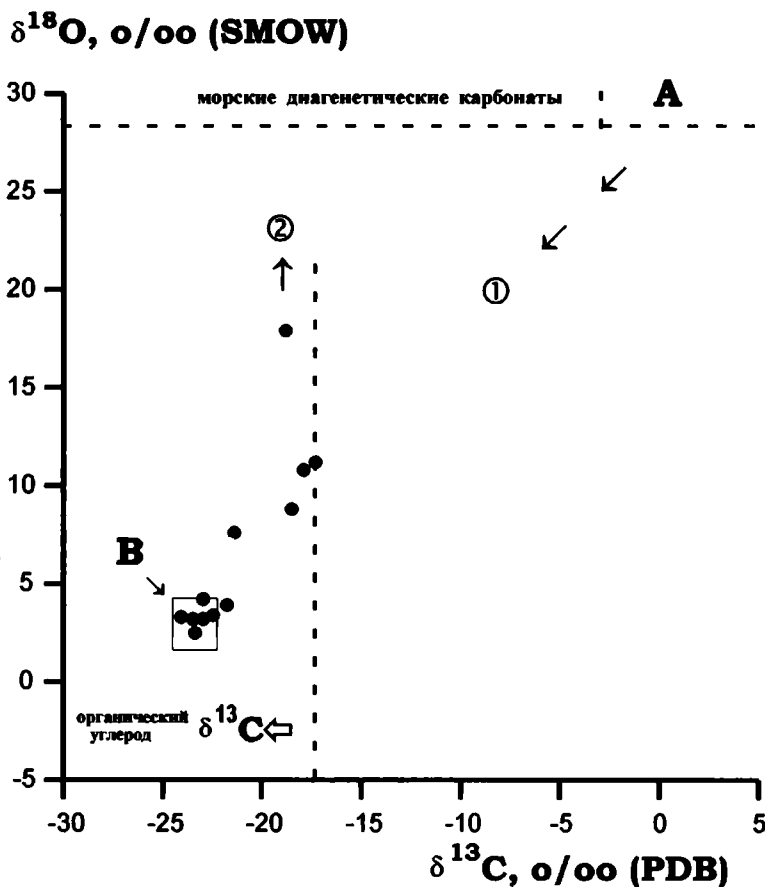


Рис. 4.5. Распределение величин $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в Fe-Mn-стяжениях Онежского залива (Белое море) [Кулешов, Чистякова, 1989].

А – область равновесных диагенетических карбонатов; В – карбонат в оолитах оксидов марганца (1, 2 – см. в тексте).

Глава 5

КАРБОНАТЫ МАРГАНЦА В ОЗЕРНЫХ ОСАДКАХ (НА ПРИМЕРЕ ОЗЕР КАРЕЛИИ)

Железомарганцевые и карбонатные марганцевые конкреции и стяжения распространены широко в озерах гумидной зоны Сверной Америки (Канада, С-В США) и Европы (Финляндия, Карелия), известны в озерах Белоруссии и Южного Урала [Штеренберг и др., 1966; Robbins, Callender, 1975; Шнюков и др., 1976; Жуховицкая, 1986 и др.]. Однако максимальное распространение их известно на Балтийском щите и на прилегающей к нему части Русской плиты. Среди них особо выделяются озера Карелии, и в первую очередь оз. Пуннус-Ярви (оз. Красное). Осадки этого озера послужили модельным примером современного озерного марганцевого рудообразования [Кротов, 1950а, б; Завалишин, 1951; Соколова, 1961; Семенович, 1958; Страхов и др., 1968 и др.]; и именно по этой причине железомарганцевые образования этого озера явились объектом и для наших изотопных исследований.

5.1. Железомарганцевые стяжения оз. Пуннус-Ярви

Озеро Пуннус-Ярви среди озер Карельского перешейка резко выделяется наиболее развитым процессом современного железо-марганцевого осадкообразования, которое проявлено в виде оксидных Fe-Mn- и карбонатных Mn-стяжений в верхних слоях голоценовых осадков. Это и обусловило повышенный интерес к нему исследователей самого разного профиля.

Среди ученых, внесших большой вклад в изучение процессов осадко- и рудообразования в континентальных водоемах северо-запада СССР, и в особенности оз. Пуннус-Ярви, в первую очередь следует упомянуть одного из ведущих специалистов в области лимнологии Н.И. Семеновича [1958 и др.]. Особое внимание к этому водоему и процессам, протекающим в нем, было уделено академиком Н.М. Страховым с сотрудниками [Страхов, 1965, 1976; Страхов и др., 1968].

Однако несмотря на разностороннее исследование оз. Пуннус-Ярви, изотопные исследования в формирующихся в нем марганцевых образованиях не проводились. Восполняя этот пробел, автором (совместно с Л.Е. Штеренбергом) была сделана попытка изучить изотопный состав углерода и кислорода карбонатных минералов и углеродной составляющей, участвующих в сложении Fe-Mn-стяжений. Предполагалось,

что выяснение закономерностей их распределения может позволить более надежно интерпретировать изотопные данные для марганцевых руд крупнейших месторождений, залегающих в толщах терригенных и терригенно-карбонатных пород, известных в пределах России, Украины, Грузии, Казахстана, Мексики, Китая и других стран.

Объект изучения и характеристика проб. Оз. Пуннус-Ярви располагается в центральной части Карельского перешейка. Оно вытянуто с северо-запада на юго-восток примерно на 9.6 км, а наибольшая его ширина составляет 2.8 км. Глубина водоема достигает до 14 м. Озерное ложе характеризуется крутыми склонами и довольно плоским дном. Это озеро относится к маломинерализованному и практически не отличается от других озер Карелии и Кольского полуострова. Содержание Са в его воде изменяется от 7.1 до 9.1 мг/л, Mg – 1.9–2.4 мг/л, HCO_3^- – 25–29 мг/л; SO_4^{2-} – 10.5–16.5 мг/л; Cl – 1.3–4.7 мг/л; SiO_2 – 3–8 мг/л. Растворенного в воде органического вещества сравнительно немного (4.5–10.8 мг/л) [Кулешов, Штеренберг, 1988].

Корытообразная форма котловины озера способствует сильному ветровому перемешиванию водной массы, что приводит к слабой стратификации во время летней стагнации. В этой связи в воде даже в ее нижней части насыщенность кислородом не падает ниже 60%. Зимой количество кислорода доходит до 1.92 мг/л, что составляет 30% насыщения. По Е.И. Соколовой [1962], поверхностная вода оз. Пуннус-Ярви отличается высокими величинами Eh, доходящими до +550 мв, и имеет нейтральный характер (Ph=6.8–7.2). В нижней части вода несколько подкисляется (Ph=6.6–6.7).

Многочисленные анализы показали, что содержание железа в воде оз. Пуннус-Ярви в общем низкое и изменяется от следов до 0.1 мг/л. Только в придонном слое во время летней и зимней стагнации концентрация железа в придонных водах достигает 2 мг/л. Количество марганца значительно меньше и обычно колеблется от 0 до 0.23 мг/л.

Питание оз. Пуннус-Ярви железом, марганцем и рядом других элементов, так же как и в других водоемах Карельского перешейка, Карелии и Кольского полуострова, осуществляется, главным образом, с помощью поверхностных водотоков и грунтовых вод. Их мобилизация происходит в почвах подзолистых и заболоченных территорий. По А.А. Завалишину [1951], содержание железа в заторфованных подзолах не превышает 3–4 мг/л и, как правило, находится не в минеральной форме, а в форме металлоорганических соединений. Двухвалентное железо в свободном минеральном виде появляется в небольших количествах лишь периодически (весной) и непродолжительно.

Река Суантака-йоки, являющаяся главной артерией (60.1% от общего притока озера), согласно Н.И. Семеновичу [1958], поставляет от 0.5 до 3.5 мг/л железа. Количество привносимого этой рекой марганца заметно ниже (до 0.85 мг/л).

Осадки оз. Пуннус-Ярви подразделяются на три группы: современные, переходные и древние. Современные отложения литорали примерно до глубин 2–4 м представлены галечниками и песками разной степени зернистости. Весь обломочный материал этой зоны представлен в основном продуктами разрушения гранитоидов и реже – обломками кембрийских песчаников. Пески, как видно на рис. 5.1, наиболее распространены в северной части озера, где они образуют широкие поля, достигающие 50–70 м. Вниз по уклону ложа водоема они становятся более тонкозернистыми. Минеральные зерна и обломки пород окатаны плохо. Они обычно угловаты и остроугольны.

В центральной части озера широкое развитие приобретают темно-зеленовато-серые, жидкие илы с примесью алевритового (50–53%) и песчаного (до 10%) материала. Среди илов устанавливаются микрозоны и прослойки черного цвета, содержащие несколько повышенные количества сульфидов железа, главным образом гидротроилита,

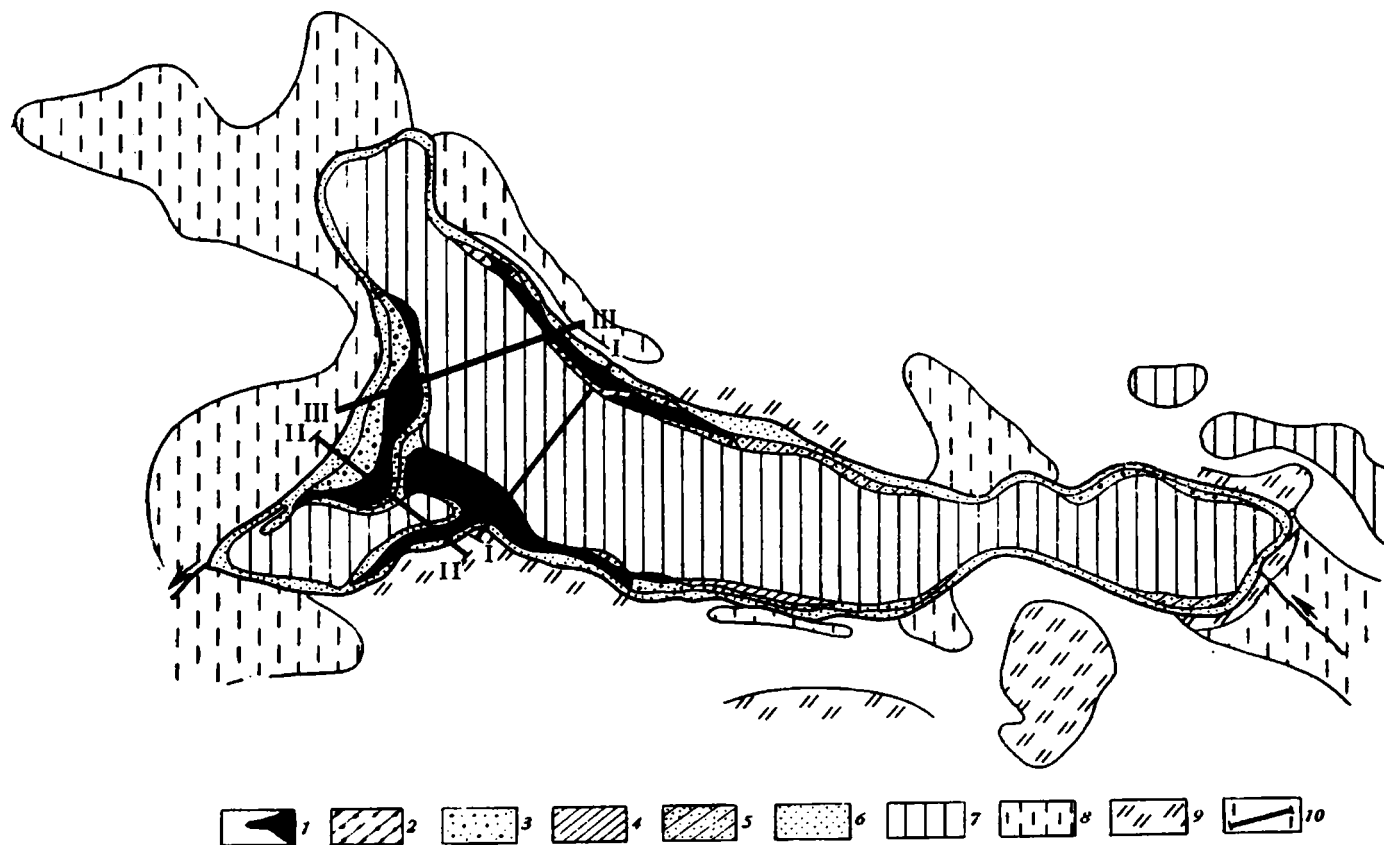


Рис. 5.1. Распределение осадков и руд в оз.Пуннус-Ярви (по Н.И. Семеновичу, [1958]) и положение профилей отбора проб на изотопный анализ [Кулешов, Штеренберг, 1988].

1 – железомарганцевые конкреции, слагающие рудные поля; 2 – то же, среди алевритистых осадков; 3 – то же, среди песков; 4 – глина озёрная, ленточная; 5 – алевриты; 6 – пески; 7 – илы; 8 – болота без гидроокислов железа; 9 – торфяники; 10 – местоположение профилей.

быстро окисляющихся на воздухе. Мощность илов непостоянна, в центральной части водоема она максимальная и доходит до 16 м. Между песками, тяготеющими к прибереговой зоне, и глубоководными иловыми осадками устанавливаются переходные отложения, представленные илистым песком, отличающимся от более глубоководных образований более светлой окраской и значительной примесью песчано-алевритового материала.

Древние отложения оз. Пуннус-Ярви – светло-серые, ленточные, озерно-ледниковые глины, характеризуются четко выраженными чередующимися «летними» и «зимними» слоями. В табл. 5.1 приведены средние содержания Mn, Fe и $C_{орг}$ в современных и древних отложениях оз. Пуннус-Ярви. Судя по этим анализам, все современные осадки в той или иной степени обогащены указанными выше элементами. Их содержания не остаются постоянными и закономерно возрастают от прибрежных к более глубоководным отложениям. В отличие от современных осадков, более древние отложения озера характеризуются несколько пониженными содержаниями Mn, Fe и $C_{орг}$. Эти данные позволяют предположить, что за время отложения ленточных глин и, вероятнее всего, несколько позже, в водоем поступало очень мало рудных элементов.

Железо-марганцевые руды оз. Пуннус-Ярви и других озер Карелии и Кольского полуострова можно подразделить на два генетически разных типа [Штеренберг и др., 1970]. К первому из них, существенно диагенетическому, типу в оз. Пуннус-Ярви отнесены Fe-Mn-стяжения, располагающиеся главным образом на площади основного рудного поля (см. рис. 5.1). Роль болотных вод в питании этого водоема (как и других озер этой территории) сведена к минимуму.

Руды вблизи мыса Михкюр-Ниemi имеют в основном шаровидную форму размером 1–2.5 см, но иногда достигают 4–4.5 и несколько больше сантиметров в диаметре. Поверхность их грубо шероховатая и даже несколько бугристая. Цвет черный, блеск матовый. Для этих руд характерно зонально-концентрическое строение (фиг. 5.1, вклейка).

Состав и строение существенно диагенетических руд не остаются неизменными и закономерно изменяются как по литорали, так и по вертикали. От центральной части рудной залежи по направлению к глубоководной зоне озера уменьшается размер рудин, вплоть до их полного исчезновения. Рудины становятся более железистыми. Они содержат также больше фосфора при малых содержаниях марганца и бария. В центральной части рудного поля размер рудин наибольший. Они характеризуются повышенными содержаниями марганца и бария. Количество железа и фосфора в их составе минимальны.

По направлению к береговой линии, в зоне ближнего выклинивания, руды теряют свою шаровидную форму, приобретая все более и более уплощенный вид, доходя в

Таблица 5.1

Средние содержания Mn, Fe и $C_{орг}$ в осадках оз. Пуннус-Ярви, % [Семенович, 1958]

Отложения	Mn	Fe	Mn:Fe	$C_{орг}$
Современные:				
Пески	0.11	1.50	0.063	0.49
Пески алевритистые	0.21	3.89	0.053	2.11
Илы алеврито-глинистые	0.44	7.37	0.06	7.3
Древние:				
Глины ленточные	0.07	3.66	0.016	0.19

крайней береговой части до тонких корочек и пленок на камнях и гальках с одновременным увеличением в этом направлении содержаний в рудных образованиях железа и уменьшением марганца.

Не остаются постоянными состав и форма рудин и по отдельно взятым разрезам. В их верхних частях конкреции имеют наибольший размер, содержат больше марганца и бария, чем их более мелкие разновидности из нижних частей разрезов, которые несколько обогащены железом и фосфором.

Сведений о минеральном составе существенно диагенетических Fe-Mn-руд пока еще мало. Согласно данным разных исследователей, которые применяли при изучении руд оз. Пуннус-Ярви микроскопию, химические, спектральные рентгеновские и другие виды анализов, основными в составе руд являются рентгеноаморфные гидроокислы марганца и железа вад-псиломеланового типа, относимые в настоящее время многими исследователями к вернадиту и гидрогетиту. Академиком Ф.В. Чухровым с соавторами [1989] в Fe-Mn-конкрециях оз. Пуннус-Ярви с помощью метода микродифракции электронов установлены голландит, криптомелан, вернадит, бернессит, криптомелан, ферроксицит и др.

Руды, относящиеся ко второму типу, названы «существенно седиментационными». Они формируются под влиянием процессов заболачивания, интенсивно развитых на водосборах, приурочиваясь, как правило, к мелководной зоне озера, имея значительно меньший размер, чем диагенетические разновидности. Поверхность их гладкая, строение однородное, массивное. Руды «существенно седиментационного» типа весьма богаты железом и фосфором при крайне малых количествах марганца и бария. В их составе основную роль играют такие минералы, как гидрогетит, вивианит и гидроферрихлорит.

Помимо этих крайних типов Fe-Mn-образований в озерах Карелии и Кольского полуострова устанавливается также и промежуточный тип. Как отмечалось выше, в конкрециях первого типа от зоны дальнего выклинивания рудной залежи к ее ближнему выклиниванию, т.е. к береговой линии, заметно возрастают содержания в них Mn и Ba. При этом в зоне наибольшего развития мощностей рудного горизонта наблюдается максимум содержаний этих элементов. Содержания бария, по нашим данным, достигают до 1% (табл. 5.2) [Кулешов, Штеренберг, 1988]. Однако при рентгеновском (дифрактометрическом) анализе образцов Fe-Mn-конкреций и выделенных из них с помощью тяжелой жидкости различных фракций никаких минералов бария обнаружить не удалось.

Величина окислительно-восстановительного потенциала рудной зоны оз. Пуннус-Ярви, по данным Н.М. Страхова с соавторами [1968] и данным Е.И. Соколовой [1962 и др.], изменяется от +550 до +600 мВ, а рН колеблется в пределах 6.5–6.9. В поверхностных водах озера рН обычно около 7.3, а Eh близок к 7.0. На глубине в районе рудного поля рН около 6.9–7.0, а над иловыми отложениями – до 6.5–6.7. Величина рН в воде над илом близка к 7, а Eh изменяется от +355 до +440 мВ.

Основное рудное поле оз. Пуннус-Ярви представлено существенно диагенетическими образованиями. Оно протягивается от мыса Мюхкюр-Ниemi в северо-западном направлении на противоположный берег озера почти сплошной полосой, и лишь в наиболее мелководной части залива разделяется узкой полосой безрудных осадков (см. рис. 5.1). На северо-восточном берегу озера, так же как и на других мелководных участках оз. Пуннус-Ярви, руды залегают в более узких зонах среди песчаных отложений. Наибольшая мощность рудного слоя в пределах основного рудного слоя достигает 0.20–0.22 м.

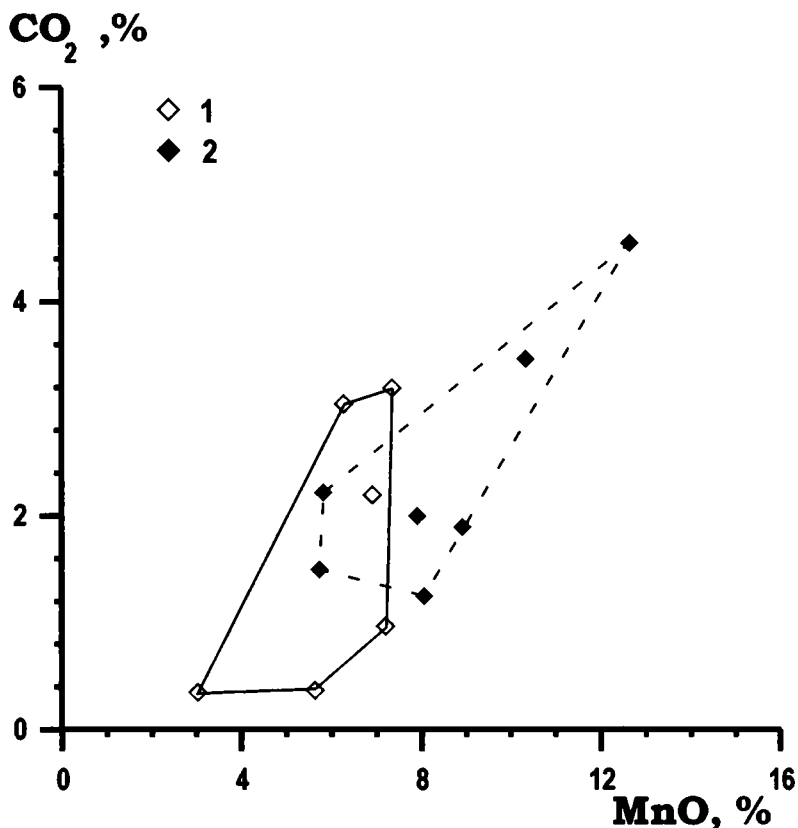


Рис. 5.2. Зависимость содержания MnO и CO₂ в стяжениях оз. Пуннус-Ярви по профилю II-II'. 1 – восточная часть профиля; 2 – западная часть профиля.

Содержание CO₂ на подавляющей части озера в осадках, по данным Н.М. Страхова с сотрудниками [Страхов и др., 1968], весьма ничтожно и не превышает, как правило, десятых долей процента. Однако на площади, где устанавливаются Fe-Mn-руды, содержание CO₂ резко повышается, доходя до 2.5–3.5%. Здесь явно видно тяготение CO₂ к рудной фации.

Повышенные количества CO₂ в рудной зоне связаны с наличием в их составе карбонатов марганца и железа. Эта связь видна на графиках, где показано соотношение между Mn, Ca и CO₂ в осадках и рудах оз. Пуннус-Ярви (рис. 5.2 и 5.3).

Как известно, пониженные количества органического вещества в озерах приходится на мелководную зону, сложенную песчаными осадками, в которых формируются Fe-Mn-конкреционные руды. По мнению Н.М. Страхова с соавторами [1968], содержание C_{орг} в рудной зоне хотя и несколько «пестрое», но в целом пониженное по сравнению с тонкозернистыми иловыми отложениями профундали. Содержание C_{орг}

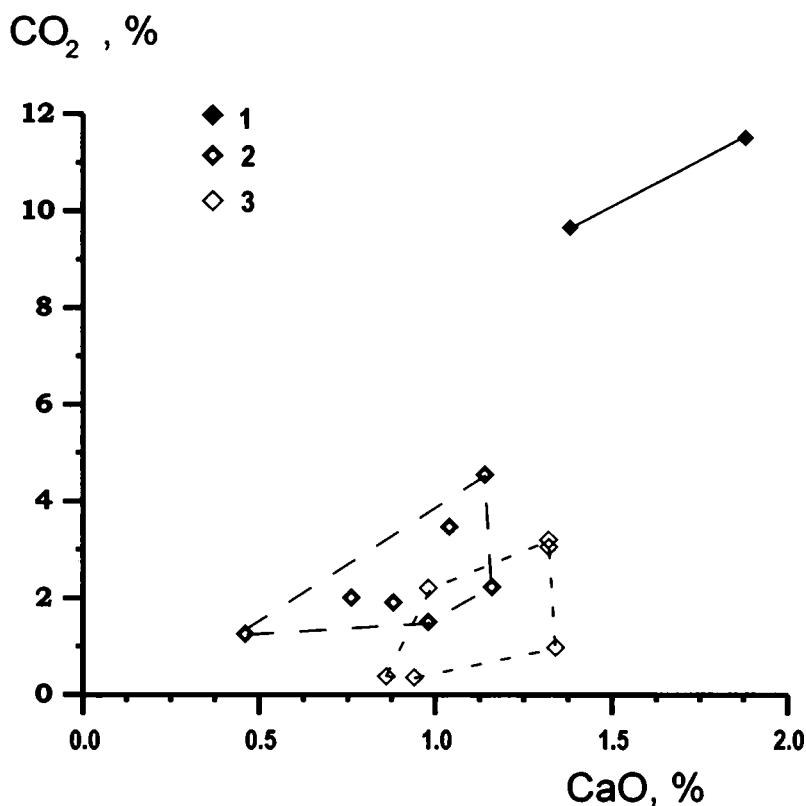


Рис. 5.3. Зависимость содержания CaO и CO₂ в стяжениях оз. Пуннус-Ярви.

1 – южная часть профиля I-I; 2 – восточная часть профиля II-II; 3 – западная часть профиля II-II.

в Fe-Mn-конкреционных рудах первого типа колеблется от редко встречаемого (около 0.05%) до 1.45%, в среднем – около 0.75%.

Таким образом, налицо явное обогащение рудных стяжений оз. Пуннус-Ярви органическим веществом. По Г.А. Соколовой-Дубининой и З.П. Дерюгиной [1967а, б], такое обогащение органическим веществом Fe-Mn-стяжений связано со скоплением в зоне рудообразования остатков высшей растительности, создающих благоприятные условия для развития микроорганизмов, восстанавливающих марганец. Остатки диатомовых водорослей в некоторых случаях видны под сканирующим микроскопом (рис. 5.4).

Диagenетические процессы явно господствуют при формировании Fe-Mn-руд и сопутствующих им аутигенных минералов железа, марганца, фосфора и др. Некоторым подтверждением этого могут служить также и данные химических анализов, полученные Л.Е. Штеренбергом [1979] для иловых вод, отжатых из различных типов осадков и руд. Результаты анализов свидетельствуют о преобладании содержания основных рудообразующих компонентов и HCO₃⁻ в иловой воде над содержанием их в

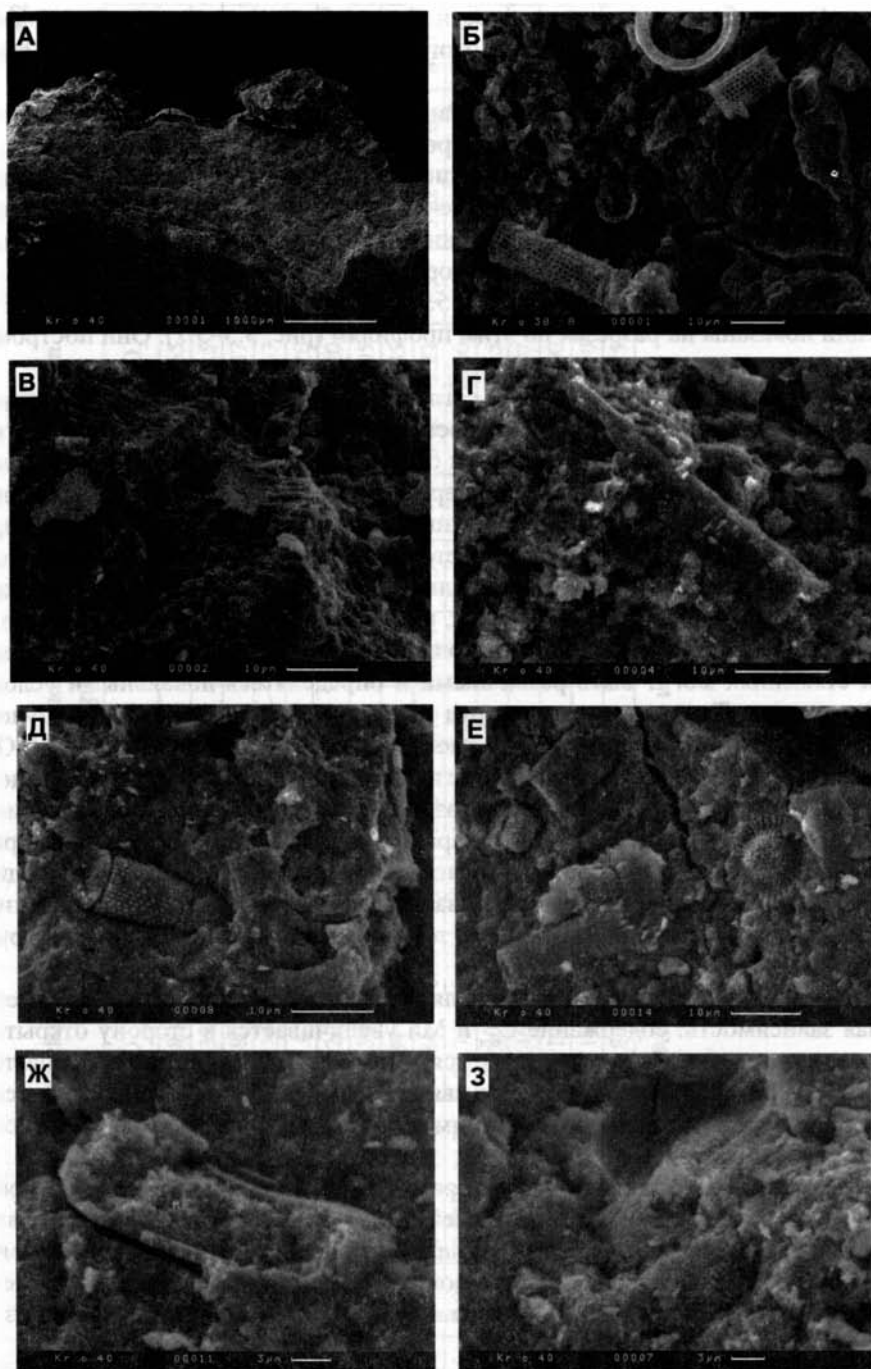


Рис. 5.4. Строение железомарганцевых стяжений оз. Пуннус-Ярви (СЭМ; Фото: Жегалло Э.А., Шольник Э.Л.)

А – общий вид; Б-З – остатки диатомовых водорослей в составе рудного вещества.

придонной и тем более, чем в поверхностной воде. Содержания железа в иловой воде осадков и руд превышает содержания этого элемента в придонной воде в 2–14 раз, марганца – в 15–30 раз, HCO_3^- – в 40 раз.

Для наших исследований железомарганцевые конкреции на оз. Пуннус-Ярви отбирались с лодки стратометром по трем профилям: I-I', II-II' и III-III' (см. рис. 5.1). По каждому профилю выполнено большое число станций, что позволило более детально изучить особенности распределения Fe-Mn-руд по площади и разрезам. Наиболее полному изучению подверглись конкреции только по профилю II-II', в которых помимо изотопного состава углерода и кислорода определялись содержания Mn^{2+} , Mn^{4+} , $\text{Fe}_{\text{вал}}$, $\text{C}_{\text{орг}}$ и других элементов (см. табл. 5.2). Условия залегания изученных Fe-Mn-конкреций показаны на разрезах по этим профилям (рис. 5.5–5.7). Они построены по керну стратометра.

Полученные нами данные в общем согласуются с результатами предшествующих исследований [Страхов и др., 1968, Штеренберг и др. 1970]. В восточной части профиля II-II' см. (рис. 5.6) по мере удаления от береговой линии в сторону погружения дна бассейна происходит увеличение содержания в рудах железа и $\text{C}_{\text{орг}}$, а содержание Mn снижается. Mn^{2+} и Mn^{4+} ведут себя одинаково – их концентрация в рудах при погружении дна бассейна заметно уменьшается. Содержание CO_2 в рудных образованиях распределено неравномерно. Максимальные концентрации двуокиси углерода отмечаются внутри основного рудного поля, несколько смещаясь в прибереговую зону.

В разных частях рудного поля соотношение главных химических компонентов в рудных стяжениях могут быть различными и определяться локальными условиями рудообразования. Так, например, для руд западной и восточной частей изученного нами профиля II-II' отмечаются некоторые различия в отношениях CaO и MnO (рис. 5.8). Причем для CaO они несколько выше в восточной части профиля. Распределение отношений $\text{MnO}_{\text{общ}}$ и $\text{C}_{\text{орг}}$ также заметно различаются в этих частях профиля (рис. 5.9). В то же время, следует отметить, что характер отношений Fe_2O_3 – $\text{MnO}_{\text{общ}}$ в разрезе рудного поля по западной и восточной частям профиля остается примерно одинаковым (рис. 5.10). Это может свидетельствовать о едином механизме формирования рудного вещества как в пределах изученного профиля II-II', так и, по-видимому, рудного поля в целом.

На западной части изученного профиля в распределении Fe, Mn и $\text{C}_{\text{орг}}$ отмечается обратная зависимость: содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ и Mn увеличивается в сторону открытой части озера, а железа, наоборот, уменьшается. По мнению Н.М. Страхова с соавторами [1968] и Л.Е. Штеренберга [1979], это связано, скорее всего, с тем, что здесь преимущественно развиты существенно седиментационные руды, формировавшиеся под влиянием болотных вод.

Согласно Л.Е. Штеренбергу с соавторами [1966], основным в карбонатной фазе Fe-Mn-руд оз. Пуннус-Ярви, достигающей 7–8% от валового их состава, является существенно кальциевый родохрозит с незначительными изоморфными примесями CaCO_3 и FeCO_3 . Г.А. Соколовой-Дубининой и З.П. Дерюгиной [1967а, б] также показано, что основным карбонатно-марганцевым минералом Fe-Mn-конкреций оз. Пуннус-Ярви является родохрозит.

Наши исследования [Кулешов, Штеренберг, 1988] подтверждают этот вывод. На рис. 5.11 представлены результаты рентгеновского (дифрактометрического) анализа двух образцов Fe-Mn-стяжений, отобранных в пределах основного рудного поля. Эти данные свидетельствуют о широком спектре карбонатных минералов, принимающих

Таблица 5.2

**Химический состав железомарганцевых стяжений оз. Пуннус-Ярви
(Карельский перешеек)**

N _{ан.}	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO _{общ.}	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	SrO	ZnO	CO ₂	C _{орг.}	MnO	MnO ₂	Сумма
1831	7.04	0.02	1.02	12.50	48.80	0.22	1.38	1.06	0.13	0.23	0.26	-	0.06	9.65	0.58	23.51	29.06	86.72
1832	17.94	0.04	0.94	26.72	23.32	0.20	1.88	1.10	0.11	0.11	1.02	0.02	0.08	11.5	0.85	18.58	6.29	87.03
1834	10.40	0.18	2.12	22.04	38.80	0.24	0.86	0.66	0.32	0.59	0.70	0.02	0.12	0.37	-	5.63	40.09	84.34
1835	8.36	0.08	1.92	14.70	47.28	0.36	1.34	0.64	0.33	0.64	0.08	0.02	0.10	0.97	-	7.19	49.06	85.74
1836	5.74	0.04	1.34	20.76	41.0	0.22	1.32	1.02	0.19	0.35	-	-	0.12	3.20	0.17	7.34	41.88	83.69
1837	7.24	0.04	1.28	27.32	37.20	0.16	0.98	1.34	0.13	0.43	-	0.04	0.10	2.20	0.34	6.90	36.35	84.25
1838	12.58	0.10	1.62	45.56	10.56	0.36	1.32	2.74	0.18	0.13	1.02	-	0.10	3.05	0.97	6.27	5.50	86.50
1839	22.70	0.12	2.90	50.00	2.84	0.26	0.94	2.68	0.34	0.58	0.18	-	0.12	0.35	1.29	3.02	0.28	85.76
1843	24.52	0.04	1.18	38.42	7.84	0.30	1.16	1.58	0.12	0.24	0.54	-	0.12	2.22	1.31	5.82	2.61	80.18
1844	8.16	0.02	0.98	33.78	28.76	0.14	0.76	1.58	0.09	0.28	0.78	0.02	0.12	2.00	0.66	7.90	26.21	83.48
1845	6.56	-	1.16	28.72	34.20	0.16	1.14	1.46	0.15	0.36	0.18	0.20	0.12	4.55	0.52	12.65	27.02	84.79
1846	6.68	0.04	1.30	24.66	38.46	0.18	1.04	1.34	0.17	0.41	-	0.02	0.14	3.47	0.60	10.33	34.60	84.98
1847	4.38	0.02	1.00	21.78	45.10	0.24	0.88	1.00	0.14	0.46	-	0.04	0.14	1.90	0.35	8.91	44.32	85.56
1848	4.50	0.02	0.74	21.70	44.16	0.18	0.98	0.92	0.42	0.46	-	0.04	-	1.50	0.19	5.73	47.81	85.19
1849	3.38	0.02	0.82	18.56	48.80	0.14	0.46	0.74	0.08	0.50	-	0.04	0.08	1.25	0.20	8.05	49.67	83.99

Анализы выполнены М.А. Степанец (ГИН АН СССР). Прочерк – содержания не обнаружены

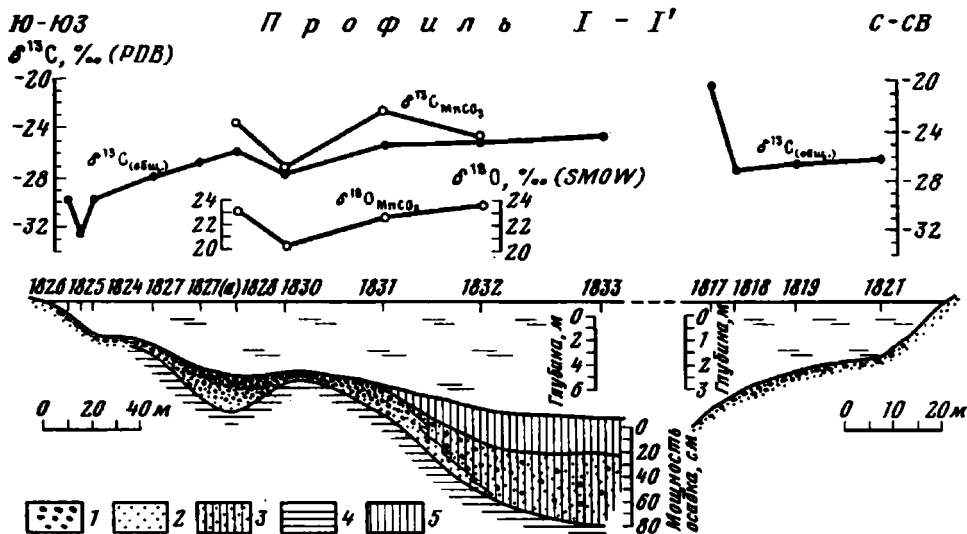


Рис. 5.5. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в рудных стяжениях оз. Пуннус-Ярви по профилю I-I'.
 1 – Fe-Mn-стяжения; 2 – пески; 3 – заиленные пески; 4 – глины; 5 – илы.

участие в сложении рудного вещества – от сидерита (FeCO_3), основное межплоскостное расстояние которого равно 2.78\AA , к сидериту с небольшими изоморфными примесями CaCO_3 и MnCO_3 , к родохрозиту (MnCO_3) с $d=2.79\text{\AA}$ (основная карбонатная фаза в рудах) и далее к ряду промежуточных образований между родохрозитом и кальцитом, относимых нами к кальциевому родохрозиту с межплоскостными расстояниями 2.91\AA , 2.92\AA , 2.95\AA и 3.01\AA . Венчается ряд карбонатных минералов в изученных стяжениях кальцитом (CaCO_3), межплоскостное расстояние которого равно 3.03\AA .

Результаты проведенного методического исследования (см. Приложение) показывают, что изотопный состав углерода в CO_2 , выделенной разными способами (см. табл. I.4), как правило, идентичен (хотя в некоторых случаях карбонатный углерод незначительно обогащен тяжелыми изотопами). Это позволяет говорить о едином источнике углерода, заключенного в разных его формах в изучаемых образцах. Поэтому применяемые методики выделения CO_2 из проб для поставленной задачи вполне пригодны, а изотопные данные, соответствующие разным фазам выделяющейся углекислоты, в большой степени информативны и надежны.

Изотопные данные и их обсуждение. Полученные изотопные данные для железомарганцевых стяжений оз. Пуннус-Ярви (отобранные по профилям I-I', II-II' и III-III') представлены в табл. 5.3 и показаны на соответствующих графиках (см. рис. 5.5–5.7).

Предел вариаций $d^{13}\text{C}$ (PDB) для карбонатной составляющей этих образований меняется от -28.2 до -19.2‰ , а $d^{18}\text{O}$ (SMOW) – от 6.0 до 23.7‰ . Изотопный состав углерода в CO_2 общей пробы ($\text{CO}_{2\text{общ}}$) варьирует от -32.5 до -20.4‰ , а $d^{18}\text{O}$ – от -0.9 до 17.7‰ , хотя основное количество последних заключено в интервале 9 – 15‰ . Данные

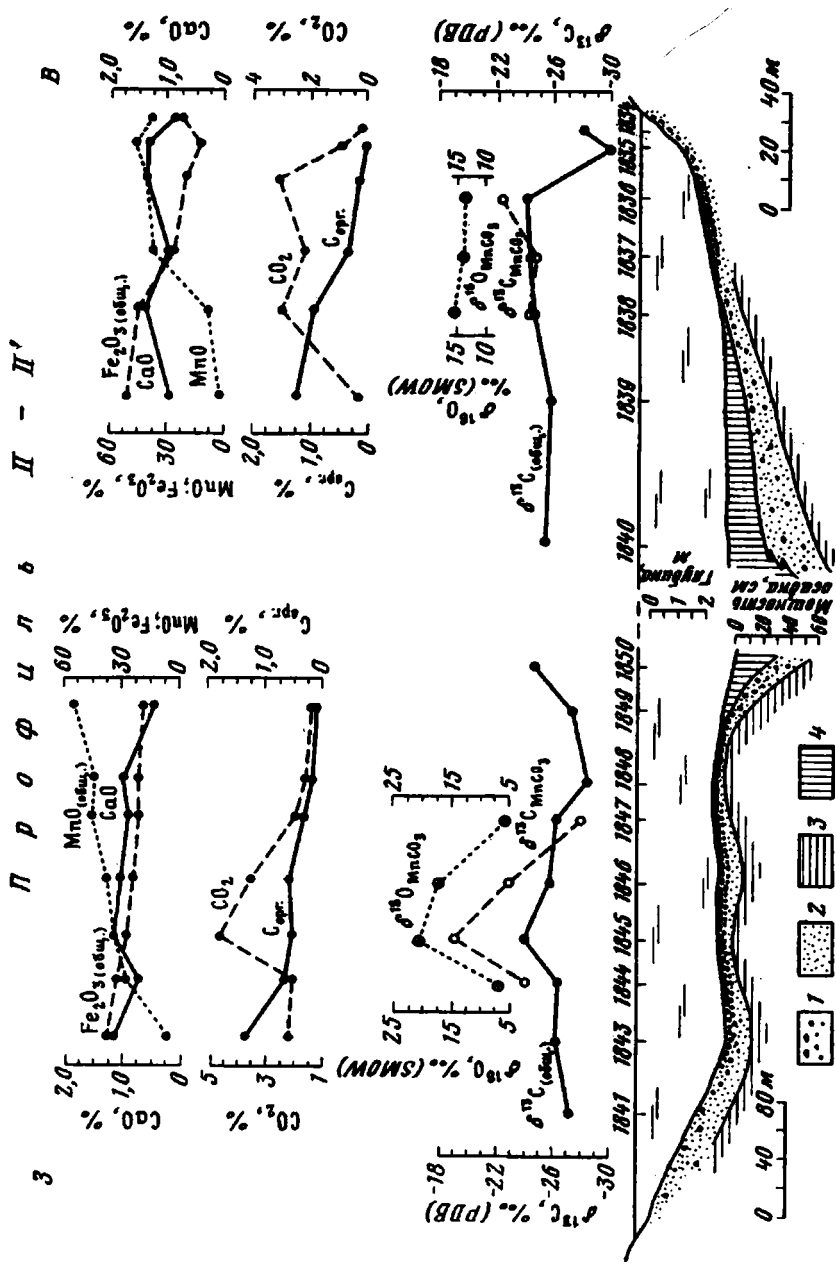


Рис. 5.6. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в рудных стяжениях оз. Пуннус-Ярви по профилю II-II.
 1 – Fe-Мп-стяжения, 2 – пески, 3 – глины, 4 – илы.

ПРОФИЛЬ III - III

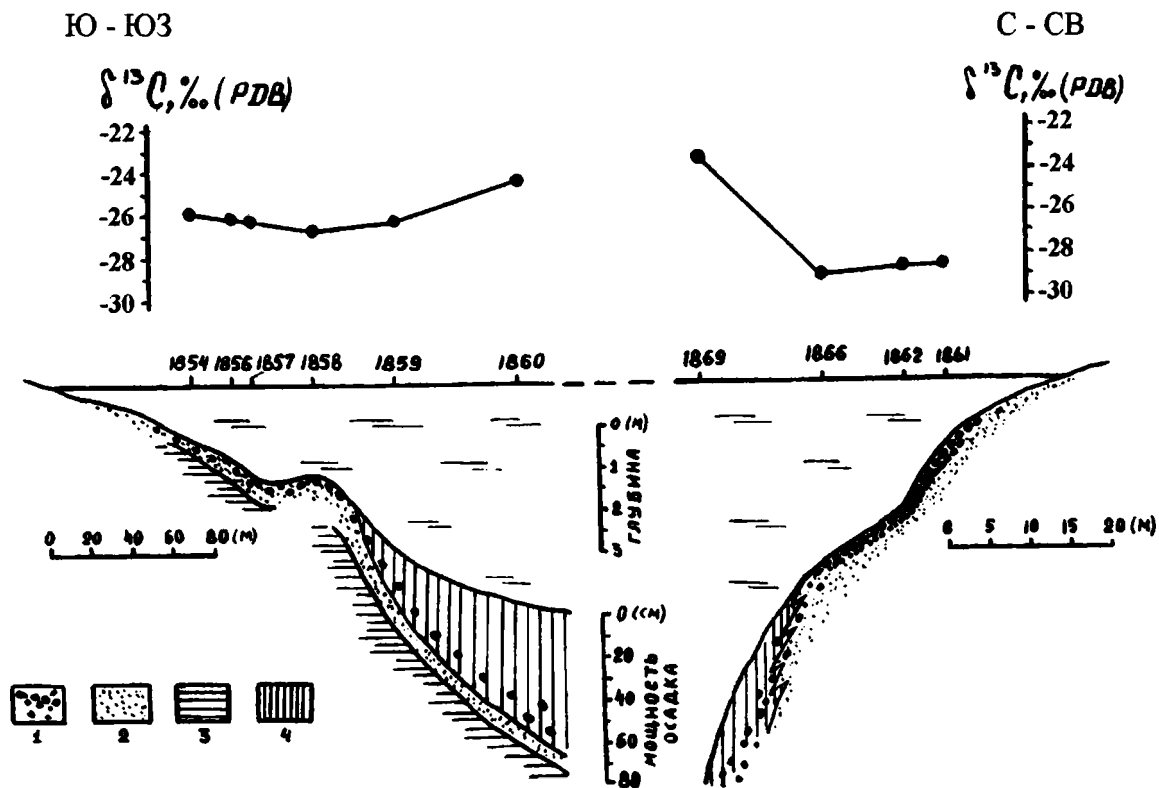


Рис. 5.7. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в рудных стяжениях оз. Пуннус-Ярви по профилю III-III'.

1 - Fe-Mn-стяжения; 2 - пески; 3 - глины; 4 - илы.

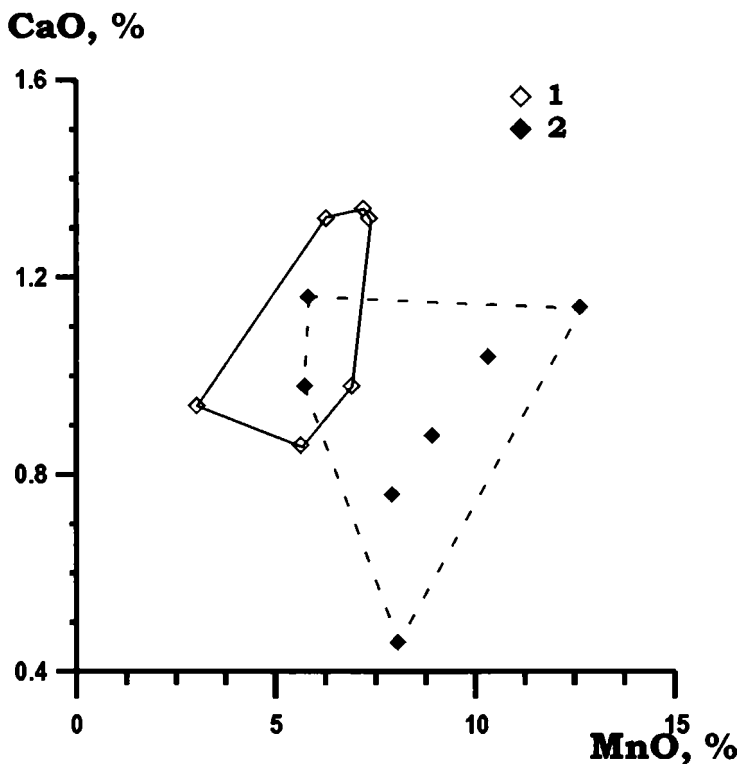


Рис. 5.8. Зависимость содержания CaO и MnO в стяжениях оз. Пуннус-Ярви по профилю II-II'. 1 – восточная часть профиля; 2 – западная часть профиля.

по изотопному составу кислорода в таблицу не включены, поскольку не несут прямой генетической нагрузки (при окислении органического вещества образующая CO_2 обогащается тяжелыми изотопами ^{18}O на 15–20‰ по сравнению с исходным кислородом оксидов вмещающих стяжений).

Из приведенных данных видно, что все полученные значения $d^{13}\text{C}$ в целом характеризуются очень низкими величинами, свойственными углероду органического происхождения. Они гораздо ниже по сравнению с озерными карбонатами, отлагающимися в изотопном равновесии с бикарбонатом озерной воды. Примером последних служат раковины моллюсков. Так, значения $d^{13}\text{C}$ для двух раковин двусторчатого моллюска (беззубка) из данного озера оказались равными -9.5 и -8.5‰, а $d^{18}\text{O}$ в них – 21.5 и 21.6‰, соответственно. Такими же высокими величинами $d^{13}\text{C}$ и $d^{18}\text{O}$, т.е. близким к составу раковин моллюсков, характеризуется и карбонатное вещество в осадках озер Прибалтики [Мартмаа и др., 1982] и других озер гумидных областей [Поляков и др., 1982].

Следовательно, источником углекислоты в изученных Fe-Mn-рудах служит редуцированное органическое вещество осадков озера. При этом, поскольку значения $d^{13}\text{C}$ для общей пробы и карбонатной составляющей в одном и том же образце аналогичны

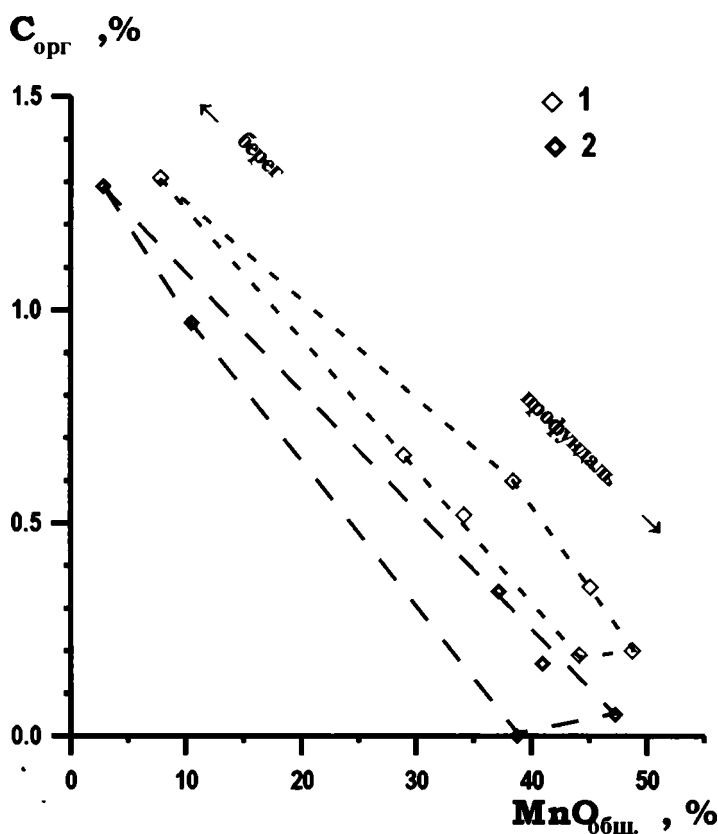


Рис. 5.9. Зависимость содержания $C_{\text{орг}}$ и $MnO_{\text{общ.}}$ в железомарганцевых стяжениях озера Пуннус-Ярви по профилю П-II'.

1 — восточная часть профиля; 2 — западная часть профиля.

(табл. 5.4), мы вправе говорить, что окисление органического вещества внутри рудных стяжений происходило без заметного изотопного сдвига по углероду. Карбонаты и остаточное $C_{\text{орг}}$ оказываются в изотопном отношении «законсервированными» и не находятся в равновесии [Botting, 1969].

Разброс значений изотопного состава кислорода в карбонатной составляющей изученных образцов перекрывает очень широкий диапазон величин $d^{18}O$, свойственных кислороду карбонатов, с одной стороны, изотопно равновесных с кислородом озерной воды, а с другой — обогащенных легкими изотопами, смещенными по составу к кислороду окислов Fe и Mn. Причем, как видно из графика рис. 5.12, в некоторых случаях (профиль П-II', западная часть) отмечается линейная зависимость в распределении изотопного состава углерода и кислорода.

Найденная зависимость скорее всего представляет собой линию смешения вещества из разных источников с разным исходным изотопным составом. Вероятность

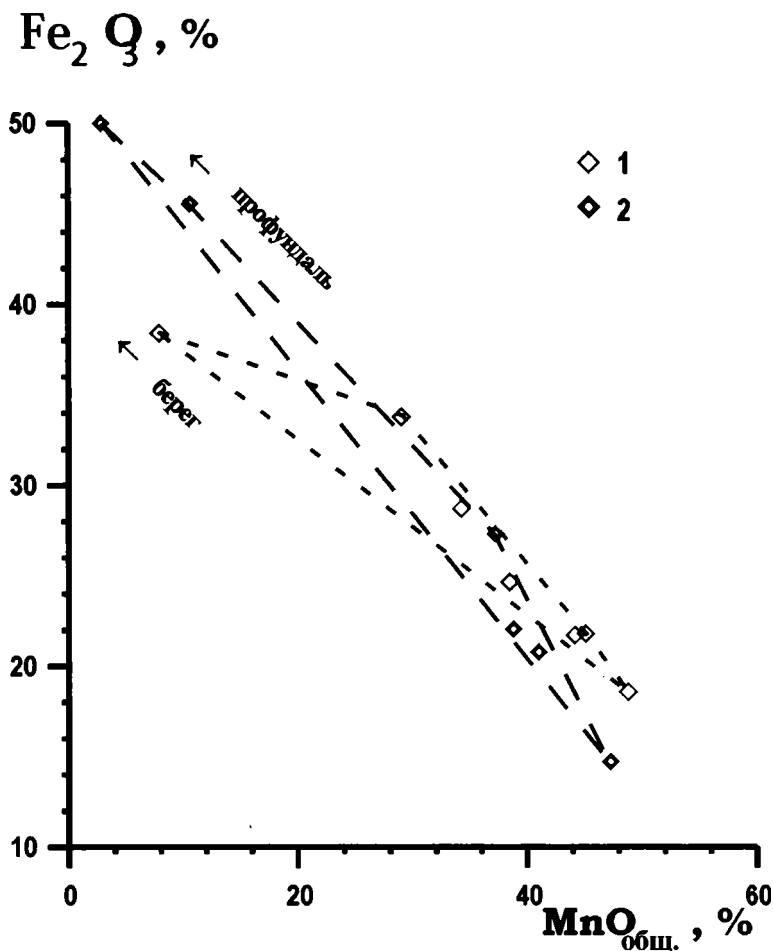


Рис. 5.10. Зависимость содержания Fe_2O_3 и $MnO_{общ.}$ в железомарганцевых стяжениях оз. Пуннус-Ярви по профилю II-II'.

1 – восточная часть профиля; 2 – западная часть профиля.

того, что она обусловлена процессами фракционирования изотопов одновременно и по углероду, и по кислороду в процессе диагенеза (или эксперимента), крайне мала, поскольку такая зависимость отмечается как для газовой фазы пробы суммарной углекислоты ($CO_{2общ.}$), так и карбонатной составляющей железомарганцевых стяжений.

Основываясь на представлении о линии смешения, можно полагать, что исходные источники CO_2 должны характеризоваться изотопными отношениями углерода и кислорода, свойственными значениям крайних противоположных областей в пределах найденных величин $d^{13}C$ и $d^{18}O$ (см. рис. 5.12). Очевидно, что один из них должен находиться в области крайне высоких величин изотопного состава углерода и кислорода (область «А»).

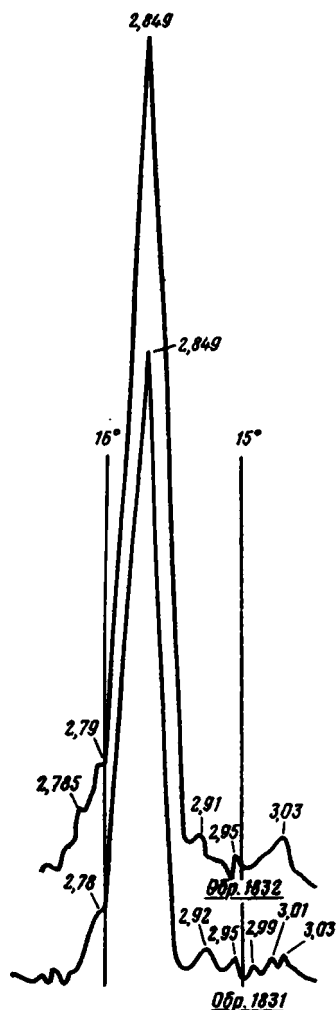


Рис. 5.11. Рентгеновские дифрактограммы карбонатно-окисных руд оз.Пуннус-Ярви [Кулешов, Штеренберг, 1988].

Значения $d^{13}\text{C}$ для него должны быть близкими к $-23\text{...}-19\text{‰}$, а $d^{18}\text{O}$ – 21.5‰ , т.е. должны быть равновесными (или близкими к нему) с бикарбонатом иловых вод озера. Этот источник условно можно считать углекислотой равновесных озерных диагенетических карбонатов (имеется в виду равновесие по кислороду с озерной водой).

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что мы не видим ощутимой добавки равновесных с озерной водой осадочных карбонатов (изотопные отношения соответствуют створкам раковин моллюсков). Это еще раз свидетельствует в пользу того, что карбонатное вещество в рудных стяжениях имеет диагенетическое происхождение.

Таблица 5.3

Изотопный состав углерода и кислорода железомарганцевых рудных оолитов озер Карелии

№ пробы	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
	<u>оз. Пуннус-Ярви</u> <u>Профиль I-I'</u> А) северная часть		
1817	Рудные оолиты в песке и мелкогалечнике. L=55м H=4.25м Общий углерод	-20.4	
1818	То же. L=45м H=3.70м Общий углерод	-27.3	
1819	« L=30.0м H=2.7м Общий углерод Родохрозит	-25.2 -26.7	19.1
1821	« L=25.0м. H=2.1м Общий углерод	-26.2	
	Б) южная часть		
1824	Песок и мелкогалечник с крупными и редкими оолитами. L=20м H=2.75м Общий углерод	-29.5	
1825	То же. L=15м H=1.9м Общий углерод « L=10м H=0.9м Общий углерод	-32.5 -29.7	
1826	Сплошная корка сцементированных оолитов. L=45м. H=3.5м Общий углерод	-27.7	
1827	То же. L=65м H=5.15м Общий углерод	-26.5	
1828	« L=80м H=5.95м Общий углерод Родохрозит	-25.1 -25.1	23.2
1830	« L=100м H=4.85м Общий углерод Родохрозит	-27.6 -27.4	20.4
1831	« L=140м H=6.9м Общий углерод Родохрозит	-25.2 -22.8	22.5
1832	Рассеянные оолиты в песчанистом иле. L=180м H=8.65м Общий углерод Кальцит Родохрозит	-25.0 -25.0 -24.6	21.8 23.7
1833	То же, L=230м H=9.25м Общий углерод	-24.5	
	<u>Профиль II-II'</u> А) восточная часть		
1834	Мелкогалечник, сцементированный рудой в корку. L=7м H=1.0м Общий углерод	-28.2	
1835	То же. L=12м H=1.6м Общий углерод Створка мидии	-30.1 -7.6	22.5
1836	Сплошной слой оолитов. L=30м H=2.2м		

Таблица 5.3 (продолжение)

		Общий углерод	-24.1	
		Родохрозит	-22.1	14.1
1837	Сплошной слой оолитов с песком. L=50м H=2.5м	Общий углерод	-24.3	
		Родохрозит	-24.6	13.9
1838	Песок с рудными оолитами. L=75м H=2.9м	Общий углерод	-24.8	
		Родохрозит	-24.7	15.7
1839	Песок с редкими рудными оолитами. L=100м H=3.1м	Общий углерод	-25.9	
1840	Песок с редкими мелкими рудными оолитами. L=150м H=3.15м	Общий углерод	-25.4	
	Б) западная часть			
1841	Песок с рудными оолитами. L=70м H=2.15м	Общий углерод	-27.2	
1843	То же. L=120м H=3.2м	Общий углерод	-26.4	
1844	Сплошной слой оолитов. L=160м H=3.05м	Общий углерод	-28.4	
		Родохрозит	-24.1	6.7
1845	То же. L=190м H=2.85м	Общий углерод	-24.1	
		Родохрозит	-19.2	20.6
1846	« L=230м H=2.85м	Общий углерод	-25.9	
		Родохрозит	-23.0	17.5
	Проба воды: дно		-11.6	-11.6
	поверхность		-11.6	-11.6
1847	Сплошной слой оолитов. L=275м H=2.8м	Общий углерод	-28.2	
		Родохрозит	-26.4	6.0
1848	То же. L=300м H=2.75м	Общий углерод	-28.3	
		Окислы (SiO ₂ =4.50%)		-4.8
1849	Рудные оолиты с песком L=350м H=3.1м	Общий углерод	-27.5	
		Окислы (SiO ₂ =3.38%)		-2.3
1850	Песчанистый ил с рассеянными оолитами. L=380м H=3.35м	Общий углерод	-24.7	
	<u>Профиль III-III'</u>			
	А) южная часть			
			-8.5	
1853	L=2.5м H=1.05м	Створка мидии		21.5
1854	Песок с рудными оолитами. L=65м H=1.35м	Общий углерод	-25.8	
		Общий углерод	-9.5	
1855		Створка мидии	-26.1	21.6
1856	То же. L=85м H=1.75м	Общий углерод	-26.3	
1857	« L=100м H=2.25м	Общий углерод	-26.8	
1858	« L=130м H=2.05м	Общий углерод	-26.3	
1859	« L=170м H=4.0м	Общий углерод		
1860	Рассеянные оолиты в песчаном иле.		-24.4	

Таблица 5.3 (окончание)

	L= 230м Н=5.25м	Общий углерод		
	Б) северная часть			
1861	Слой сплошных оолитов с примесью песка. L=15м Н=1.45м	Общий углерод	-28.5	
1862	Корка сцементированных оолитов с мелкогалечником и песком L=20м Н=2.95м	Общий углерод	-28.7	
	Проба воды: Дно			-11.4
	Поверхность		-29.0	-11.5
1866	То же. L=30м Н=4.2м	Общий углерод		
1869	Песчанистый ил с редкими рудными оолитами. L=45м Н=9.3м	Общий углерод	-23.4	
	<u>оз. Кончозеро</u>			
1804	Песок с редкими рудными оолитами. L=75м Н=3.8м	Общий углерод	-23.5	
1805	То же. L=85м Н=5.5м	Общий углерод	-25.4	
1806	Песчанистая глина с обильными включениями оолитов. L=100м Н=5.8м			
	Оолиты верхней части керна (M=20см).	Родохрозит	-25.5	7.7
	Оолиты нижней части керна (M=20см).	Родохрозит	-24.8	7.3
		Проба воды	-25.4	-9.0
1808	То же. L=140м Н=7.5м	Общий углерод		
	<u>оз. Уросозеро</u>			
1800	Несортированный песок с мелкими бурыми рудными стяжениями. L=60м Н=1.6м	Общий углерод	-26.5	
		Общий углерод	-27.5	
1801	То же. L=30м Н=1.2м	Общий углерод	-26.0	
1802	« L=17м Н=0.8м	Общий углерод		
		Проба воды		-11.6

Другой источник CO_2 наиболее обогащен легкими изотопами углерода и кислорода (область «В»). Значения $d^{13}\text{C}$ для него, по-видимому, должны быть заключены в пределах от -25‰ и ниже, а для $d^{18}\text{O}$ – приближаться к кислороду оксидов Mn и Fe (-7...-2‰; см. табл. 5.3). В природных соединениях таким легким изотопным составом углерода характеризуются, как правило, некоторые группы органического вещества [Кодина, Галимов, 1984].

Можно полагать, что окисление органических соединений кислородом окислов железа и марганца в наших образцах и является главным источником изотопно легко-

Таблица 5.4

Содержание Mn, Fe, C_{орг} и CO₂ в рудах и осадках оз. Кончозеро
(профиль II-II') [Штеренберг и др., 1979]

№ станции	Характеристика осадка	Mn %	Fe %	C _{орг} %	CO ₂ %	Mn Fe
15	Песок разноразмерный	0.08	2.45	0.38	0.10	0.032
	Руда	0.08	7.25	0.18	0.14	0.011
14	Ил, вмещающий руду	0.16	4.85	-	-	0.035
	Руда	6.85	8.92	0.46	1.10	0.76
13	Ил светло-серый	0.10	6.17	4.18	0.14	0.015
	Ил, вмещающий руду	0.10	3.38	-	Нет	0.031
7	То же	0.48	5.73	1.91	Нет	0.083
	Руда	2.11	16.56	0.75	0.12	0.12
8	Ил, вмещающий руду	0.08	3.04	6.00	Нет	0.026
	То же	0.15	5.59	2.14	0.10	0.027
12a	Руда	1.46	15.19	2.52	0.80	0.09

го углерода. К сожалению, в настоящий момент мы не располагаем данными по составу органического вещества в самих рудах. Однако зеленоватые илы из центральной, наиболее глубоководной, части озера, согласно анализам (аналитик Л.Ф. Иванова, ГИН АН СССР), при общем содержании в них органического вещества 5.62% содержат 2.50% гуминовых кислот, 2.28% керогена и 0.84% битуминоидов.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что изотопный состав углерода общей пробы в пределах изученных профилей в прибрежных зонах характеризуется резко выраженными пониженными величинами $d^{13}C$ по сравнению с более глубоководными участками. Можно думать, что это носит общий характер и является одной из характерных черт распределения величин $d^{13}C$ внутри рудного поля.

По всей видимости, найденное обогащение легким изотопом ^{12}C рудного вещества в прибрежных зонах обусловлено исходным составом самого органического вещества (содержания CO₂ в рудах этих зон минимальны). Сегодня мы не можем делать какие-либо однозначные выводы о происхождении и источнике органического вещества этих зон. Наиболее вероятно, оно поступает с грунтовыми водами, разгружающимися в прибрежных областях озера. Однако для корректного ответа на этот вопрос мы должны знать химический и изотопный состав всех форм органического вещества, распространенного в пределах озера и в самих рудах, и как меняется изотопный состав органического вещества в ходе его диагенетического преобразования. Это большая самостоятельная работа, далеко выходящая за рамки задач наших исследований.

Изотопный состав углекислоты источника «В», как правило, обогащен легким изотопом ^{18}O (вплоть до $d^{18}O = 6\%$), что гораздо ниже по отношению к равновесным карбонатам с озерной водой. Это отмечается в основном для образцов профиля II-II', в то время как карбонатная составляющая руд профиля I-I', как правило, по кислороду уравновешена. Это может свидетельствовать об интенсивности процессов окисления органического вещества внутри рудных стяжений, приводящих к редукции окисных форм марганца и железа и переводу их в карбонатные фазы.

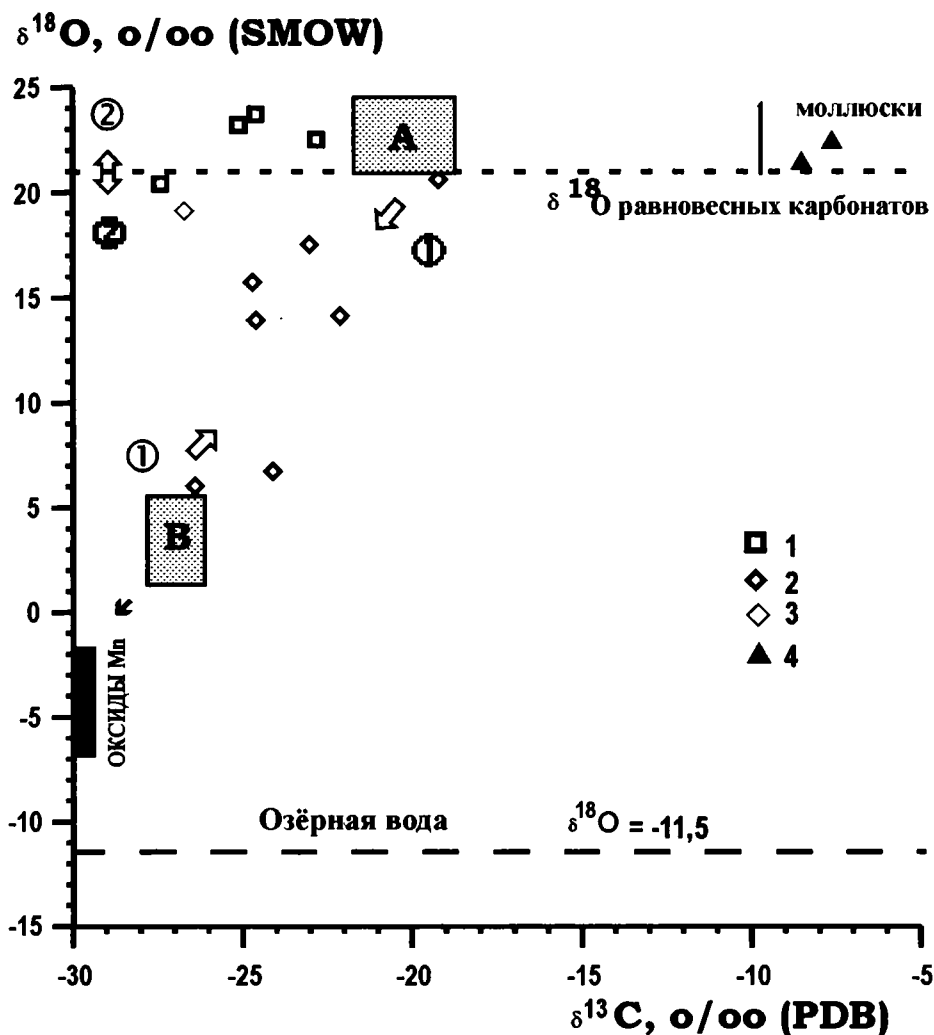


Рис. 5.12. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатно-окисных стяжениях оз. Пуннус-Ярви. А – область равновесных диагенетических озёрных карбонатов; В – область неравновесных озёрных диагенетических карбонатов. 1 – профиль I-I', южная часть; 2 – профиль II-II', западная часть; 3 – стяжение оз. Кончозеро; 4 – моллюски.

Исходя из представления о линии смешения становится понятной и наблюдаемая по изученным профилям I-I' и II-II' корреляционная зависимость в распределении изотопного состава углерода и кислорода с содержанием CO_2 . Это хорошо видно на графике рис. 5.13. Как правило, чем больше карбонатной составляющей в пробе, тем выше и величины $d^{13}\text{C}$ и $d^{18}\text{O}$.

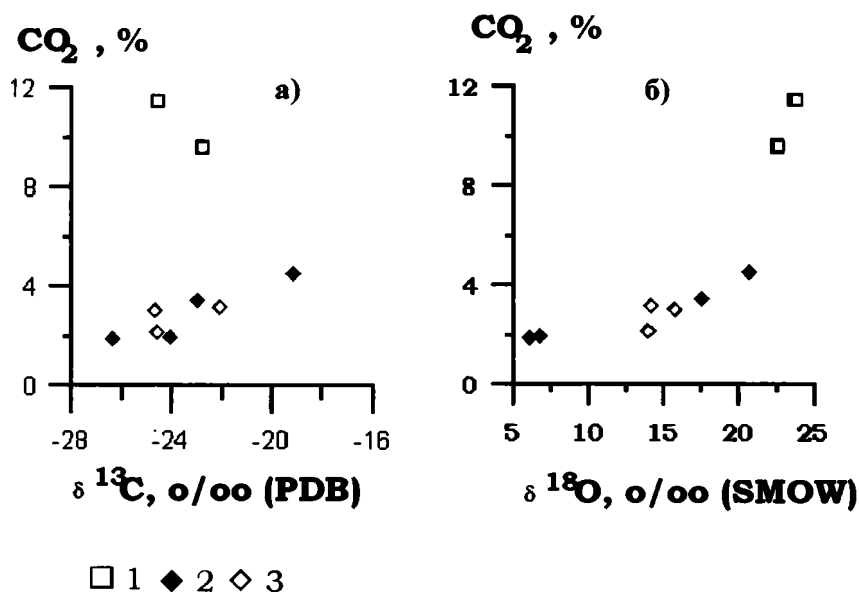


Рис. 5.13. Зависимость изотопного состава углерода (а) и кислорода (б) от содержания CO₂ в стяжениях оз. Пуннус-Ярви.

1 – профиль I-I', южная часть; 2 – профиль II-II', западная часть; 3 – профиль II-II', восточная часть.

Изотопный состав углекислоты рудных стяжений утяжеляется по профилю по мере удаления от берега к профундали. Это обусловлено, главным образом, увеличением количества равновесных карбонатов в пробе. В этом же направлении рудные стяжения становятся окисно-карбонатными и в некоторых случаях даже карбонатными.

В прибрежных зонах рудного поля карбонатная составляющая наименьшая, и здесь в целом отмечаются и наиболее низкие величины d¹³C и d¹⁸O. Это обусловлено увеличением относительной доли неравновесных диагенетических карбонатов (область «В», см. рис. 5.12) в составе карбонатной компоненты стяжений.

Наличие неравновесных карбонатов в рудных стяжениях дает нам право считать, что внутри рудного вещества в условиях диагенеза происходит окисление органического вещества до CO₂ [Страхов, 1960; Варенцов и др., 1973, 1977]. Последняя может связываться с Mn²⁺ (реже Fe³⁺) и образовывать карбонатные минералы. Поэтому мы вправе ожидать и действительно находим в карбонатной части рудных стяжений весь «спектр» изотопных отношений, меняющихся от свойственных диагенетическим равновесным до величин, присущих неравновесным карбонатам. На графике рис. 5.12 эта направленность обозначена стрелками I.

В качестве подтверждения данного вывода может служить также и наблюдаемая зависимость в отношении содержаний оксидов марганца и органического вещества (см. рис. 5.9). В рудных стяжениях с минимальными содержаниями C_{орг} отмечаются и наиболее высокие концентрации MnO_{общ}.

В целом также отмечается тенденция утяжеления изотопного состава углерода и кислорода с увеличением содержания Mn^{2+} (рис. 5.14). Это может свидетельствовать о том, что неравновесный диагенетический карбонат имеет подчиненное значение, либо в результате изотопно-обменных процессов с кислородом озерной воды со временем становится равновесным.

Mn^{2+} и CaO в стяжениях связаны, главным образом, с карбонатной фазой. Причем преобладают карбонаты марганца. Это нашло свое отражение в корреляционных зависимостях содержания CO_2 с содержаниями MnO (см. рис. 5.2).

В то же время, при образовании карбонатов из CO_2 за счет окисления органического вещества внутри рудных стяжений отмечается и иная направленность в распределении значений $d^{18}O$. Она заключается в том, что образующиеся карбонаты становятся равновесными по кислороду с озерной водой. При этом изотопный состав углерода в них остается прежним, т.е. изотопно легким, а изотопный состав кислорода принимает более высокие значения. На графике рис. 5.12 эта направленность обозначена стрелкой II.

Кроме рассмотренных выше следует учитывать также и еще один процесс, довольно широко протекающий в условиях диагенеза, а именно, окисление органического вещества в результате сульфат-редукции. В этом случае образующаяся CO_2 должна обогатиться легкими изотопами кислорода и принимать значения $d^{18}O$, близкие к кислороду сульфатов. Изотопный состав последней может принимать значения вплоть до 2–3‰ [Гриненко и др., 1986; Claypool et al., 1980; Sass et al., 1991].

Таким образом, все найденные вариации изотопного состава углерода и кислорода в изученных пробах обусловлены, главным образом, указанными выше причинами. Незначительные изменения величины рН осадков внутри озера и в пределах рудного поля, а также установленные вариации величин Eh [Соколова, 1962] не оказывают заметного влияния на распределение значений $d^{13}C$ в наших образцах [Ohmoto, 1972; Thode et al., 1965].

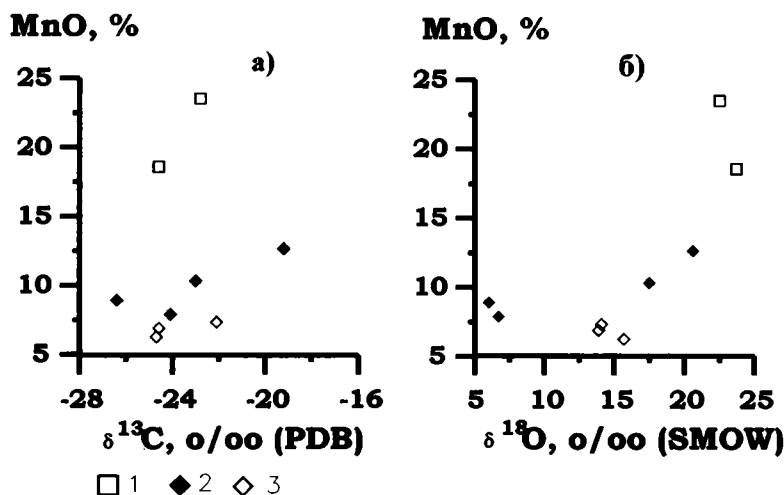


Рис. 5.14. Зависимость изотопного состава углерода (а) и кислорода (б) от содержания MnO в олитах оз. Пуннус-Ярви.

1 – профиль I-I', южная часть; 2 – профиль II-II', западная часть; 3 – профиль II-II', восточная часть.

Полученные изотопные данные подтверждают вывод предыдущих исследователей о диагенетическом образовании рудных стяжений (в частности их карбонатной составляющей). Мы в целом придерживаемся тех представлений о геохимии и поведении вещества при диагенезе, которые достаточно хорошо освещены в фундаментальных трудах Н.М. Страхова [Страхов, 1960, 1965, 1976; Страхов и др., 1968] и ряда его последователей.

5.2. Железомарганцевые стяжения оз. Кончозеро

Озеро Кончозеро входит в Кончозерскую группу озер: Кончозеро, Укшозеро, Сургубское, Мунозеро, Пертозеро и др., которые соединены между собой протоками. Они относятся к бассейну р. Шуи и имеют сходный состав воды. Водосборная поверхность сложена, главным образом, основными породами (диабазы, габбро-диабазы и др.). Состав кластических минералов в осадках этих озер и формирующихся в них железомарганцевых стяжений близки между собой.

Оз. Кончозеро представляет собой узкий длинный водоем, вытянутый с С-З на Ю-В на 22.5 км (рис. 5.15). Наибольшая ширина достигает 3 км, наибольшая глубина – 19.5 м. Водный приток в озеро осуществляется, главным образом, из севернее рас-

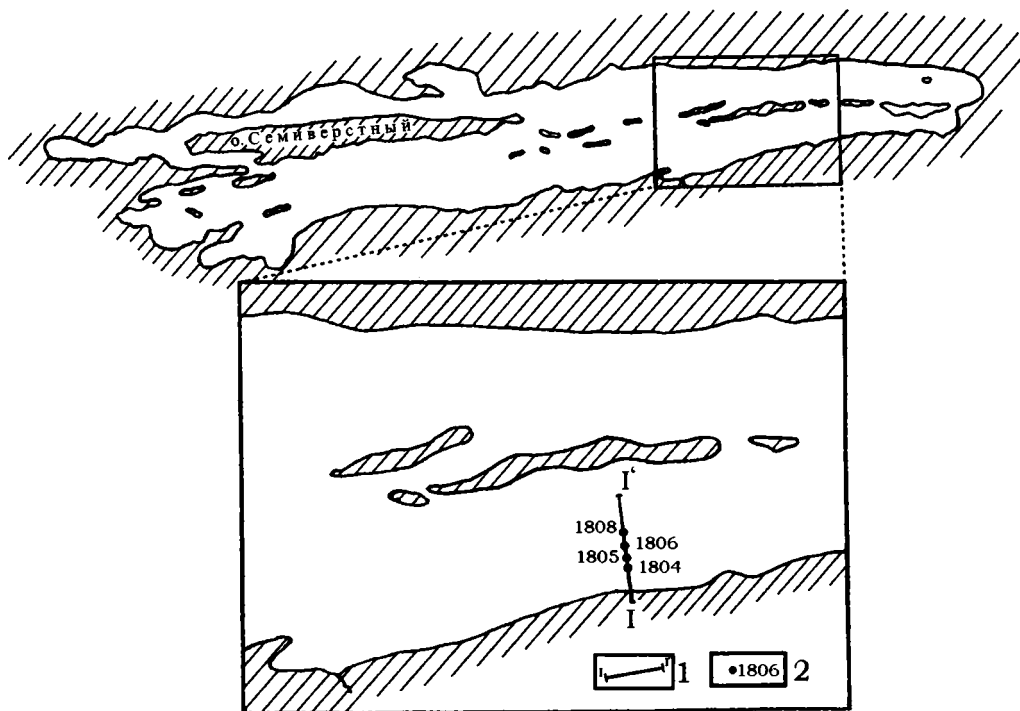


Рис. 5.15. Схема расположения профилей отбора проб на оз. Кончозеро.

1 – положение профилей; 2 – номера станций (соответствует номеру анализа проб).

положенного оз. Пертозера, т.к. притоки немногочисленны и маломощны. Сток происходит через Косалминский пролив в оз. Укшозеро.

В строении ложа озера выделяются две глубокие впадины, которые обусловлены зонами разломов, протягивающихся вдоль западного и восточного берегов озера [Штеренберг, 1979]. Отмечается также и ряд более мелких впадин, вытянутых в том же направлении и осложняющих рельеф дна водоема.

Вода оз. Кончозера достаточно богата кислородом. В поверхностных слоях его концентрации достигают 86.9–96.3% насыщения, а в придонных снижаются до 35–36%. Минимальные количества кислорода отмечаются в наиболее глубоководных частях озера. рН воды составляет 6.9–7.5. Содержание гидрокарбонатного аниона, являющегося основным компонентом воды, составляет 36.8–42.8 мг/л. Количество фосфора обычно не превышает 0.0022 мг/л.

Химический состав воды оз. Кончозера детально изучен Л.Е. Штеренбергом [1979]. Двухвалентное железо в поверхностной воде не обнаруживается. В поверхностной и придонной воде также мало и Fe^{3+} . Незначительные количества железа обнаружены в растворенных металлорганических комплексах. Марганец также не был обнаружен в поверхностной и придонной воде. Содержания Al составляют 0.04–0.08 мг. Кремния в воде очень мало: в поверхностных слоях – 0.8 мг/л, а в придонных – незначительно увеличивается до 1.1–1.2 мг/л. Содержание CO_2 в придонной воде несколько повышено по сравнению с поверхностной.

Осадки озера представлены в основном обломочными породами. Мелководная прибереговая часть (глубины первых метров) в значительной степени заполнена крупными валунами, галькой и гравием. Они перекрыты тонким (1–2 см) слоем алевритисто-песчанистого ила светло-серого цвета. В целом грубозернистые осадки (валунные, гравийные и песчанистые) не имеют большого распространения. В плане они образуют узкую полосу отложений, окаймляющих береговую линию. Пески в сторону профундали сменяются алевритами, обычно сильно глинистыми. Наиболее глубоководные части озера занимают серовато-голубоватые и зеленоватые глинисто-алевритистые илы.

Железо-марганцевые рудные образования. Железо-марганцевые руды локализируются в оз. Кончозеро на глубинах 2.5–8.0 м, реже – на больших или меньших. Обычно они приурочены к алевролитам или алевритистым пескам. Однако бывают случаи, когда крупные рудины (размером до 2.0–2.5 см в диаметре) располагаются среди светло-серых илов на границе с ленточными озерно-ледниковыми глинами, иногда даже заходя в них. Рудины в основном имеют шаровидную, редко несколько сплюснутую, форму. В некоторых случаях отмечается уменьшение размеров рудин от поверхности осадка на глубину.

Мощности рудной зоны изменяются в относительно широких пределах: от долей миллиметра (относительная тонкая ржаво-бурая пленка на поверхности осадков) до 8–10 см (скопления шаровидной формы Fe-Mn-конкреций). Размер рудин по профилю от станции к станции также не остается постоянным и закономерно меняется таким же образом, как и в других озерах Карелии и Кольского полуострова [Штеренберг и др., 1968, 1970]. В прибереговой зоне ближнего выклинивания рудоносных осадков среди песков обнаруживаются мелкие рудинки несколько уплощенной формы, редко доходящие до 0.5–0.8 см в диаметре. Здесь же обнаружены железомарганцевые корки толщиной до 3–5 мм, представляющие собой сцементированные гидроокислами Fe и Mn терригенно-обломочные зерна. В ряде случаев там же находятся гальки и небольшие по размеру валуны, несущие на своей поверхности Fe-Mn-корки.

На глубинах 5–6, реже 7 м, где развиты илесто-алевритистые осадки, шаровидные рудины имеют наибольший диаметр (2–2.5 см). В сторону погружения дна озера, в зоне дальнего выклинивания, количество и размер рудин постепенно уменьшается до полного их исчезновения. В этих случаях примерно на глубинах 8–11 м в верхней части иловых отложений можно наблюдать только тонкую (доли мм) красно-бурую пленку.

Среди илов глубоководной зоны в пределах южной части оз. Кончозеро никаких железомарганцевых конкреций не было обнаружено. Здесь в илах Л.Е. Штеренбергом установлены очень мелкие неправильно округлые выделения вивианита, окисляющегося на поверхности до β-керченита и приобрастающих поэтому синий цвет. Подобные фосфат-железистые минералы – $Fe_3(PO_4)_2$, были установлены в ряде озер Карельского перешейка Н.И. Семеновичем [1953, 1958] и Л.Е. Штеренбергом и др. [1968].

Необходимо отметить также, что, как и во многих других водоемах, в оз. Кончозеро установлены погребенные рудины. Они залегают под слоем ила в горизонте мелкозернистого песка мощностью 5 см и подстилаются светло-серой плотной глиной.

Рудины имеют ржаво-темно-бурый цвет, рыхлые, пористые. Представлены шаровидной формой размером до 1.5 см в диаметре. Их внутреннее строение близко к скорлуповато-концентрическому (рис. 5.16). Рудное вещество представлено, главным образом, гидроксидами железа и марганца. Редко отмечается присутствие тонкорассеянного карбонатного вещества – карбонатов марганца типа кальциевого родохрозита.

Размер кластогенных зерен, установленных среди Fe-Mn-образований, контролируется положением последних в фациальном ряду (в разрезе и на площади). Крупные кластогенные зерна минералов и обломочных пород находятся в центральных частях рудин, а более мелкие – обычно в их периферической зоне. По мере углубления дна озера (в зоне дальнего выклинивания) размер кластогенных зерен, принимающих участие в сложении руд шаровидной формы, существенно уменьшается, а кластогенная примесь как бы перемещается ближе к центру стяжений.

Судя по содержаниям Fe, Mn, $C_{орг}$ и CO_2 (табл. 5.4) [Штеренберг и др., 1979], в различных типах осадков и рудах, а также по их средним величинам в оз. Кончозеро, как и в других водоемах Карелии, наблюдается два типа распределения элементов: кларковое и рудное. При кларковом (рассеянном) типе распределения их содержания возрастают от более грубозернистых разностей (песков) к илам, располагающимся в глубоководных частях озера. При этом наблюдается некоторый, хотя и небольшой в данном случае, сдвиг марганцевого модуля в сторону более глубоководных осадков. Содержания Mn, Fe, P, и $C_{орг}$ при рудообразующем процессе, наоборот, возрастают от профундали к литорали, точнее – к зоне формирования руд. В этом же направлении возрастает и величина марганцевого модуля, доходя в среднем до 0.1.

Несколько повышенные содержания органического вещества в рудах по сравнению с вмещающими их осадками, несомненно, свидетельствуют о наличии между ними тесной взаимосвязи (Fe-органические комплексы и др.).

Поведение Mn, Fe, $C_{орг}$ и CO_2 по профилю I-I (см. рис. 5.15) рассматривалось ранее [Штеренберг и др., 1979]. В указанной работе отмечено контрастное распределение величин марганцевого модуля в илах профундали и Fe-Mn-конкрециях. Во всех случаях это отношение повышается в сторону мелководных участков, что свидетельствует о сдвиге содержаний марганца относительно железа в направлении литорали.

Механизм перетекания Mn, Fe и других компонентов в иловых водах по пласту ранее был указан Н.М. Страховым [1965]. На возможность перемещения Mn и Fe (бикарбонатные формы и комплексные органические соединения) указывают и данные,

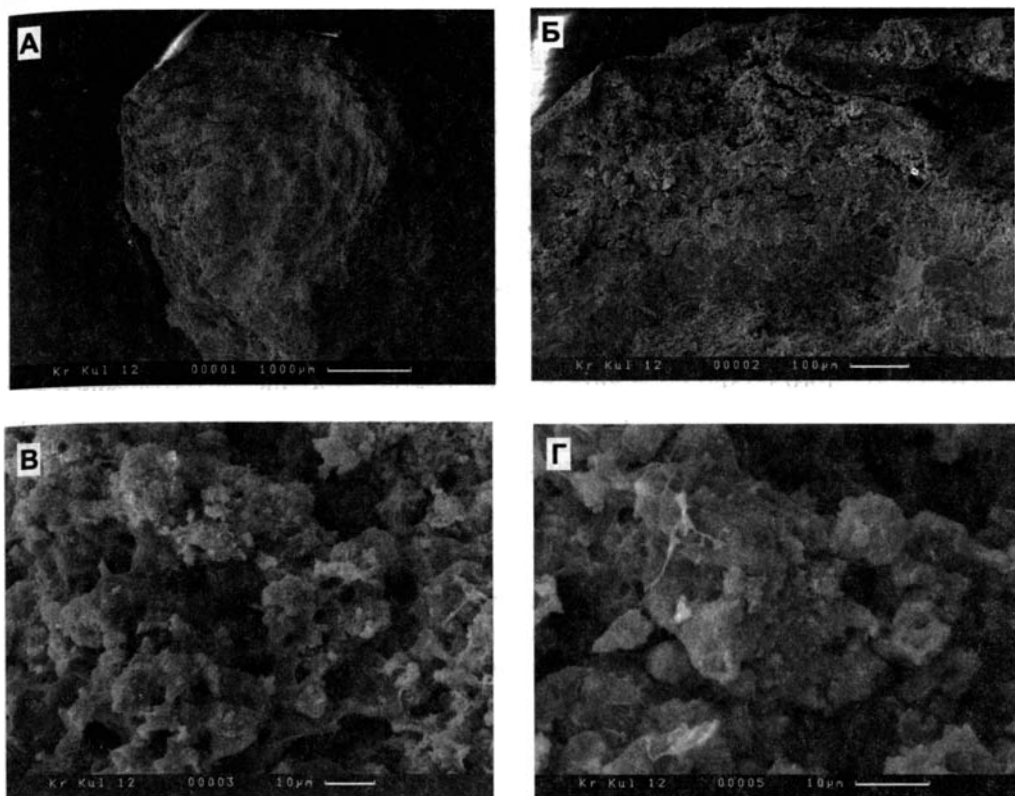


Рис. 5.16. Строение железомарганцевого стяжения оз. Кончозеро (СЭМ; авторы: Е.А. Жегалло, Э.Л. Школьник).

А-Б – общий вид (при разных увеличениях); В-Г – видна предположительно микробиальная текстура, на Г – видны остатки диатомовых водорослей.

полученные Л.Е. Штеренбергом [1979] при анализе отжатых на центрифуге иловых вод. Оказалось, что иловые воды, отобранные из относительно глубоководных и глубоководных участков дна, содержат до 8.0 мг/л общего железа и до 4 мг/л марганца. В то же время, иловая вода, отжатая из прибреговых песчано-гравийных осадков (содержание Mn 0.1 мг/л, а Fe вовсе не обнаруживается), практически не отличалась от содержания этих же элементов в придонной воде.

Все рудные тела тяготеют к относительно мелководной обстановке, сублиторали, и ассоциируют, главным образом, с тонкоалевритистыми осадками. Рудные горизонты локализуются не только вблизи береговой линии, но и располагаются вблизи островов, на склонах подводных возвышенностей и т.п.

Образование Fe-Mn-руд шаровидной и др. форм, несомненно, связано с диагенетическими процессами, при которых железо и марганец поступают из более глубоких горизонтов ила в верхние их части, а не при их осаждении из придонной воды и тем более – поверхностной воды.

Результаты изотопных исследований подтверждают вывод об образовании Fe-Мп-стяжений в условиях диагенеза за счет перераспределения вещества самого осадка.

Изотопные данные и их обсуждение. Как уже отмечалось, для наших исследований были отобраны пробы по профилю от западного берега озера (в районе д. Царевичи) к профундали в направлении о-ва Длинный (соответствует профилю I-I' в работе Л.Е. Штеренберга [1979]). На изотопный состав анализировались оолиты из керна трубок четырех станций (рис. 5.17). Изотопный состав углерода общей пробы заключен в узких пределах: $\delta^{13}\text{C}$ меняется от -25.5 до -3.5‰ (табл. 5.3). Для оолитов из верхней части разреза осадков станции 1806 была изучена карбонатная составляющая. Величина $\delta^{13}\text{C}$ для нее оказалась равной -18.5‰, а $\delta^{18}\text{O}$ - 9.2‰. Рентгенографическое изучение порошкового препарата этой пробы не показало наличия карбонатных минералов. Из этого можно заключить, что карбонатно-марганцевые (возможно и железистые) соединения в данной пробе рентгеноаморфны.

Отличительной особенностью оолитов (стяжений) ст. 1806 является то, что они заключены не только в верхнем слое песка, но также присутствуют и в подстилающих светло-серых глинах. Изотопный состав общего углерода в оолитах из песков, т.е. верхней части разреза, и из подстилающих глин оказался идентичным (-25.5 и -24.8‰, соответственно).

Таким образом, в оз. Кончозеро в пределах изученного нами профиля в отличие от оз. Пуннус-Ярви в направлении от литорали к профундали, а также по разрезу осадков в изученных оолитах нами не было обнаружено закономерных изменений изотопного состава общего углерода.

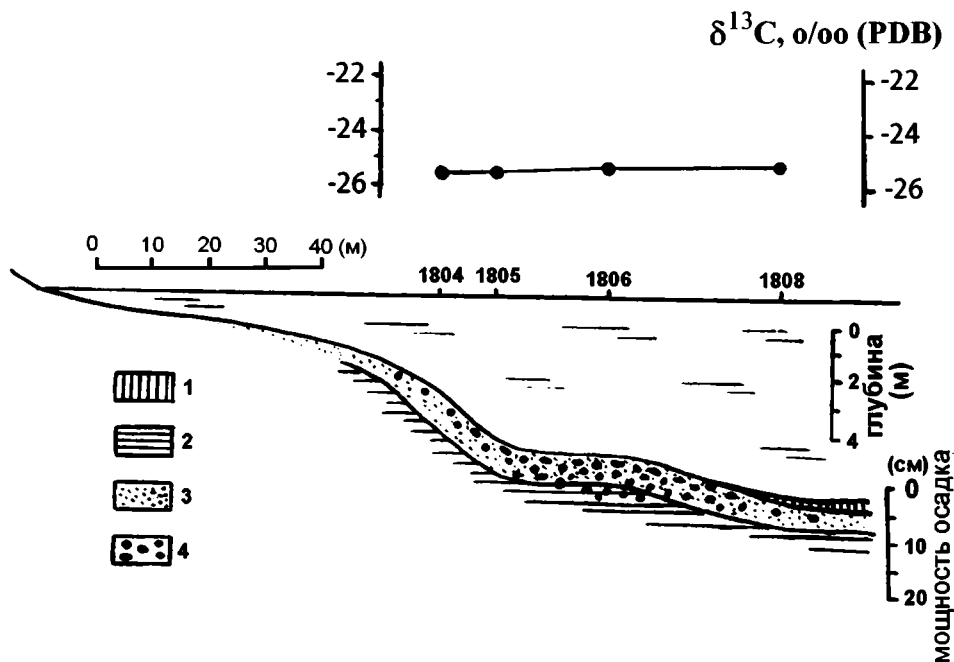


Рис. 5.17. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ по профилю I-I' оз. Кончозеро.

1 – илы; 2 – глины; 3 – пески; 4 – рудные оолиты.

Карбонатное вещество в оолитах станции 1806 в изотопном отношении по кислороду является неравновесным с водой придонных и иловых вод и относится к типу неравновесных диагенетических карбонатов. Как уже отмечалось, такие карбонаты часто встречаются в стяжениях оз. Пуннус-Ярви.

Для сравнения нами были изучены стяжения оксидов железа современных осадков оз. Уросозера (Карелия). Здесь в прибереговой зоне (на удалении от берега от 10–15 до 50–60 м) южной части озера на глубинах 1–2 м широко развиты оолиты оксидов железа, которые местами образуют достаточно плотную корку мощностью несколько сантиметров. Изотопный состав общего углерода в них одинаковый и составляет от -27.5 до -26.0‰ (см. табл. 5.3), т.е. характеризуется теми же величинами, что и углерод стяжений озер Пуннус-Ярви и Кончозера.

Таким образом, полученные величины изотопного состава свидетельствуют о том, что углерод железомарганцевых и железистых оксидных стяжений озер Кончозера и Уросозера, так же как и в оз. Пуннус-Ярви, имеет органическое происхождение. Собственно осадочного, т.е. равновесного с растворенным бикарбонатом озерной воды, в изученных пробах обнаружено не было.

Глава 6

ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТОВ МАРГАНЦА В СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКАХ

Для выяснения закономерностей формирования карбонатов марганца в современных осадках и их изотопного состава нами был изучен, как было показано выше, широкий круг карбонатных марганцевых образований, формирующихся в самых различных обстановках седиментогенеза: океанические, морские и озерные. В выборе объекта исследования мы пытались исключить те районы, в которых влияние современных гидротермальных процессов оставляют заметный «отпечаток» на ходе нормального седиментационного осадкообразования. Поэтому при интерпретации геохимических и изотопных данных мы исключили из наших рассуждений влияние гидротермальных (и вулканогенных) процессов на формирование изотопного состава аутигенных карбонатов марганца.

Полученные нами, а также литературные изотопные данные в полной мере подтверждают существующее представление о диагенетическом происхождении карбонатов марганца как в озерных, так и в морских и океанических осадках. Наблюдаемые величины изотопного состава углерода и кислорода и закономерности их распределения внутри осадка позволяют более детально осветить некоторые стороны их образования. Так, на рис. 6.1 в координатах $d^{13}C-d^{18}O$ приведены все рассмотренные в настоящей работе изотопные данные. На нем видно, что карбонаты Mn в осадках разных типов водоемов занимают в этих координатах разные положения: нижнее левое, с наиболее низкими величинами $d^{13}C$ и $d^{18}O$ – озерные и карбонат оксидных Fe-Mn-конкреций Онежского залива (Белое море), а правое верхнее, с наиболее тяжелым изотопным составом – родохрозиты осадков Гватемальской котловины (Тихий океан). Mn-карбонаты глубоководных осадков Балтийского моря занимают промежуточное положение.

Такое распределение изотопного состава обусловлено одной причиной, которая, по-видимому, является определяющей – а именно, степенью участия органического вещества (точнее – углекислоты микробиального происхождения, образующейся внутри осадка в процессе окисления органического вещества в условиях диагенеза) в процессе образования диагенетических карбонатов марганца. В конечном счете это определяется исходными содержаниями $C_{орг}$ в осадке. Величины $d^{13}C$ могут свидетельствовать об относительной доли углекислоты органического или осадочного происхождения в составе изученных карбонатов. Так, максимальные содержания угле-

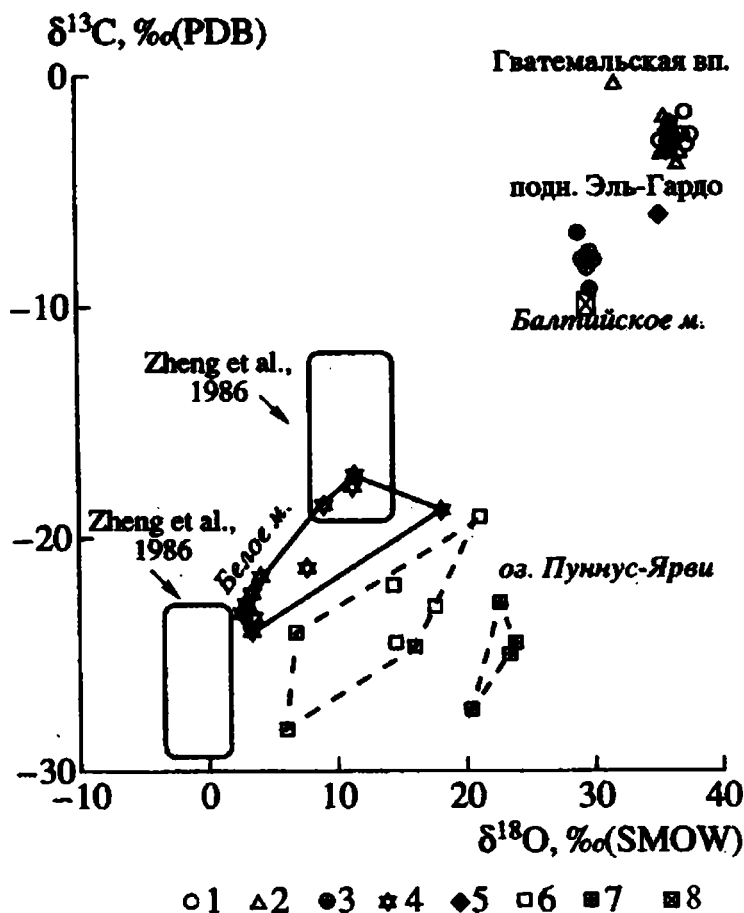


Рис. 6.1. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в марганцевых карбонатах современных осадков.

1 – Гватемальская котловина (Тихий океан); 2 – Гватемальская котловина (Тихий океан), данные [Coleman et al., 1982]; 3 – Балтийское море (Готландская вп.); 4 – Белое море (Онежский залив); 5 – подн. Эль-Гардо (Центрально-Американский желоб, Тихий океан); 6-7 – оз. Пуннус-Ярви (Карельский перешеек); 6 – профиль II-II', западная часть; 7 – профиль I-I', южная часть; 8 – Балтийское море (Готландская вп.), данные [Neuman et al., 2002].

кислоты, образующейся за счет окисления $\text{C}_{\text{орг}}$, мы наблюдаем в озерных карбонатах и карбонатной составляющей Fe-Mn-конкреций, в то время как ее содержание в океанических осадках минимальны.

Механизм влияния органического вещества на процесс накопления марганца в условиях диагенеза и его формы детально рассмотрены в основополагающих трудах Н.М. Страхова и его последователей [Страхов и др., 1968 и др.].

Вывод об определяющей роли органического вещества в образовании диагенетических карбонатов марганца прекрасно подтверждается наблюдаемой закономерностью в распределении величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержания MnO в изученных образцах (рис. 6.2). В целом устанавливается закономерность: чем выше концентрации марганца в

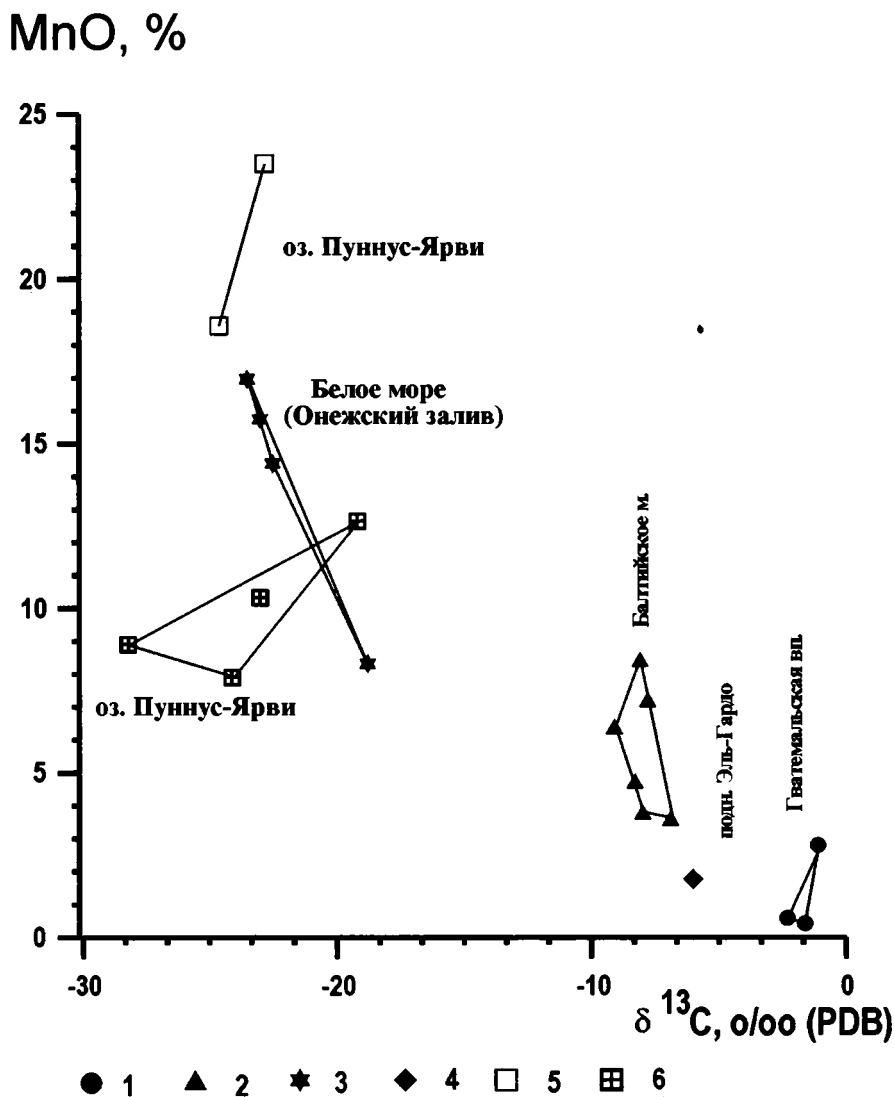


Рис. 6.2. Зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержания MnO в марганцевых карбонатах современных осадков.

1 – Гватемальская котловина (Тихий океан); 2 – Балтийское море (Готландская впадина); 3 – Белое море (Онежский залив); 4 – подн. Эль-Гардо (Центрально-Американский желоб, Тихий океан); 5-6 – оз. Пуннус-Ярви (Карельский перешеек): 5 – профиль I-I', южная часть; 6 – профиль II-II', западная часть.

осадках, тем легче изотопный состав углерода, т.е. тем большее количество CO_2 микробного происхождения заключено в карбонатно-марганцевом веществе. Это же, как будет показано ниже, наблюдается и в карбонатных марганцевых рудах известных месторождений, таких как Чиатурское и Квирильское [Кулешов, Домбровская, 1997а, б], Никопольское [Кулешов, Домбровская, 1988], Мангышлакское [Кулешов, Домбровская, 1990а, б], Усинское [Кулешов, Быч, 2002], и ряде других месторождений.

Таким образом, имеющиеся изотопные данные свидетельствуют о том, что карбонаты марганца в современных осадках образовались в условиях диагенеза при той или иной степени участия углерода редуцированного органического вещества. Собственно осадочных карбонатов марганца, т.е. выпавших в осадок в результате хемогенной или органогенной садки непосредственно из толщи воды и, следовательно, изотопно равновесных с растворенным бикарбонатом осадочного водоема, до сих пор не обнаружено.

Этот вывод хорошо согласуется с данными В.А. Кравцова [1998] по Готландской впадине Балтийского моря. Показано, что придонные воды впадины сильно недосыщены по карбонату марганца (до трех порядков молярной величины), что исключает вероятность осаждения марганцевых карбонатов из этих вод.

Поэтому, по всей видимости, следует внести некоторые уточнения в апвеллинговый механизм формирования осадочных месторождений марганца, предложенный Д.Г. Сапожниковым [1967]. Можно думать, что выпадение Mn в осадок из богатых марганцем глубинных вод, поступающих в прибрежные зоны (апвеллинг), мог происходить, по-видимому, только в оксидной форме. Карбонаты Mn, судя по имеющимся изотопным данным как для современных отложений, так и по результатам изотопных исследований карбонатных марганцевых руд ряда месторождений [Кулешов, Домбровская, 1993], таким способом не образуются.

Следует обратить особое внимание на карбонаты в оксидных Fe-Mn-конкрециях и стяжениях. По всей видимости, эти карбонаты представляют собой особый тип диагенетических карбонатов Mn. Они образовались в результате окисления органического вещества внутри конкреций или стяжений, по всей видимости, кислородом оксидов марганца. Величины $\delta^{13}\text{C}$ в них соответствуют изотопному составу исходного органического вещества, а значения $\delta^{18}\text{O}$ определяются кислородом самих оксидов.

В изотопном отношении в этом типе карбонатного вещества намечается две группы. Первая из них представляет собой наиболее «молодой» карбонат, который образуется в настоящее время внутри конкреций. Изотопный состав его кислорода определяется составом кислорода оксидов и характеризуется наиболее низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (3–5‰ – для конкреций Онежского залива; 6‰ и менее – для оз. Пуннус-Ярви).

Со временем, по мере изотопно-кислородного обмена с водой бассейна (морского или озерного), изотопный состав кислорода этих карбонатов утяжеляется и достигает изотопного равновесия с кислородом воды бассейна. В этом случае они не отличаются по изотопным характеристикам от диагенетических карбонатов илового осадка ($\delta^{18}\text{O} = 28\text{--}30\text{‰}$). Это карбонаты второй группы.

В реальных наблюдениях мы видим весь переходный ряд карбонатов от первой ко второй группе как для образцов оз. Пуннус-Ярви (см. рис. 5.12), так и для Онежского залива (см. рис. 4.5).

Таким образом, сравнивая изотопные данные для диагенетических карбонатов из современных осадков с имеющимися аналогичными данными для олигоценых и более древних месторождений марганца, можно прийти к выводу, что карбонатные

марганцевые руды месторождений по изотопным характеристикам ближе всего соответствуют карбонатам из осадков внутренних морей. Собственно океанические осадки в отношении накопления диагенетических Mn-руд в форме карбонатов, по-видимому, мало перспективны.

Озерное рудообразование для нас представляет чисто научный интерес, где в деталях можно наблюдать разные аспекты современного железомарганцевого рудогенеза. В практическом отношении этот тип карбонатных марганцевых руд также мало перспективен.

Обсуждение вопроса об источнике Mn выходит за рамки настоящей работы. Очевидно, что во всех типах водоемов основным является материковый снос. Однако в некоторых районах мировой акватории с активными проявлениями гидротермальной деятельности и вулканизма последние могут вносить существенный вклад в металлоносность морских осадков (например Красное море).

В то же время, принимая во внимание одну из активно развиваемых в последнее время гипотез об элизионном источнике Mn некоторых крупнейших месторождений [Парагенезис..., 1990; Павлов, Домбровская, 1993; Кулешов, Домбровская, 1997а, б], нельзя исключить вероятность подтока в осадочный бассейн марганца с элизионными водами (например в Балтийском море).

Рассмотренные выше изотопные данные для аутигенных марганцевых (и марганецсодержащих) карбонатов из современных осадков разных типов водоемов (океанические, морские, озерные) и закономерности их распределения позволяют считать, что: а) аутигенные карбонаты марганца в условиях диагенеза формируются при активном участии углекислоты микробияльного происхождения, которая образуется в результате окисления органического вещества, заключенного в осадках. Изотопные данные полностью подтверждают представления Н.М. Страхова и его последователей о существенной роли органического вещества в процессах диагенеза, в том числе и марганцевородном карбонатообразовании; б) до сих пор не обнаружено собственно седиментационных карбонатов марганца, отложившихся в изотопно равновесных условиях с бикарбонатом морской воды хемогенным (либо биогенным) путем. Все изученные с изотопных позиций карбонаты марганца как из современных осадков, так и древних отложений (месторождения марганцевых руд континентов) имеют диагенетическое происхождение; в) в изотопном отношении диагенетические карбонаты марганца в современных осадках представлены двумя типами: изотопно равновесными и изотопно неравновесными (имеется в виду изотопное равновесие по кислороду с морской водой). Последние формируются внутри конкреций, корок и других морфологических типов окисных образований при окислении углерода органического вещества кислородом оксидов марганца и железа. К этому же типу могут быть отнесены и карбонаты железа, образованные таким же способом; г) установлена корреляция изотопного состава углерода с содержанием марганца в осадках, свидетельствующая об определяющей роли процессов окисления органического вещества в обогащении марганцем аутигенных карбонатов. Детали механизма такого обогащения, а также геологические и геохимические условия этого процесса требуют дальнейшего изучения; д) формирование аутигенных марганецсодержащих карбонатов в осадках Мирового океана и в эпиконтинентальных водоемах происходит в принципиально разных условиях. Для последних характерно активное участие в их образовании изотопно легкого углерода окисленного органического вещества.

ЧАСТЬ ТРЕТЬЯ

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МАРГАНЦЕВОГО РУДОГЕНЕЗА

Глава 7

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАРГАНЦА

Современные знания о марганцевых рудах позволили типизировать и классифицировать с тех или иных позиций все известные месторождения марганца: работы А.Г. Бетехтина, Н.П. Хераскова, Н.С. Шатского, С. Парка, С. Роя, И.М. Варенцова, В.П. Рахманова, В.К. Чайковского и др. В общем плане на генетической основе этими авторами были выделены четыре группы месторождений: 1) осадочные (собственно осадочные и вулканогенно-осадочные), 2) магматогенные (гидротермальные и контактово-метасоматические), 3) метаморфизованные (региональный и контактный метаморфизм осадочных и магматогенных рудных скоплений) и 4) месторождения коры выветривания (остаточные, инфильтрационные и др.). Однако в практическом отношении эти группы далеко не равноценны.

Подавляющее количество мировых запасов руд марганца заключено в месторождениях, приуроченных к осадочно-породным бассейнам. В зависимости от состава осадков и источника марганца среди них выделяют собственно осадочные и вулканогенно-осадочные.

Решающее значение в понимании основных закономерностей формирования месторождений осадочных марганцевых руд до сих пор имеет учение о марганценосных формациях как определенных парагенетических ассоциациях горных пород и руд. Эти вопросы подробно рассмотрены в работах Н.П. Хераскова, Н.С. Шатского, И.М. Варенцова, С. Роя, В.П. Рахманова, В.К. Чайковского, Е.А. Соколовой и других авторов.

Формационный анализ до последнего времени широко применялся при прогнозно-металлогенетических построениях [Чайковский и др., 1972]. В его основе лежит изучение парагенетических ассоциаций горных пород, возникших в разное время в различных тектонических и палеогеографических обстановках и содержащих в той или иной формационной части (геологического тела) слои с марганцевым оруденением.

В этом аспекте несомненно большое значение имеет представление о фации как о среде накопления того или иного осадка. Эта среда в разной степени может способствовать, или наоборот, противодействовать образованию осадочных месторождений, в том числе и марганцевых руд. Изучение рудных фаций и физико-химических условий, господствовавших при их образовании, позволили выявить основные закономерности осадочного марганцевого рудогенеза. Н.М. Страхов с соавторами [1968] на основе детального изучения современных и древних (олигоценых) марганценосных осадков выделяет 5 факторов, контролирующих накопление марганца в осадочных бассейнах: 1) интенсивность садки рудного компонента из наддонной воды, вызываемой поступлением больших масс с его водосборов; 2) влияние гидродинамического режима и палеогеографии района рудообразования; 3) эффект разбавления марганценосного осадка терригенным материалом; 4) перераспределение марганца при диагенезе осадка; 5) перемыв рудного пласта с выносом из него тонкодисперсного терригенного материала. В.Н. Холодов [2006] сюда еще добавляет 6-ой фактор – концентрация или рассеяние рудного компонента в катагенезе.

Типизация марганцевых месторождений на формационной основе – марганценосные формации как определенные парагенезисы руд и осадочных (в том числе и вулканогенно-осадочных) горных пород подробно рассмотрены в работах Н.П. Хераскова, Н.С. Шатского, И.М. Варенцова, С. Роя, В.П. Рахманова и В.К. Чайковского. Так, например, для месторождений России и стран СНГ с использованием данных по ряду зарубежных стран И.М. Варенцов и В.П. Рахманов [1974] для месторождений стран СНГ выделяют следующие марганценосные формации.

1. *Кварц-глауконитовая песчано-глинистая*. Эта формация развита преимущественно на тектонически стабильных участках – на платформах, склонах кристаллических щитов, фанерозойских складчатых системах и пр. К ней относятся известные месторождения олигоцена Украины (Никопольское, Больше-Токмакское), Грузии (Чигатурское), Казахстана (Мангышлакское), верхнего плиоцена Северного Кавказа (Лабинское), палеоцена восточного склона Северного Урала (Полуночное, Ивдельское и др.) и др.

2. *Карбонатные формации геосинклиналей и платформ*. К ним были отнесены месторождения нижнего кембрия Кузнецкого Алатау (Усинское), средней перми Предуралья (Улутелякское), архея Прибайкалья (Саган-Заба) и др.

3. *Карбонатно-кремнистая формация*. Характерные месторождения: верхнего девона Центрального Казахстана (Каражалское), силура Узбекистана (Тахта-Карача, Зеравшанский хребет) и др.

4. *Группа вулканогенно-осадочных формаций мио- и эвгносинклиналей*; включает две формации: *спилито-кератофиро-кремнистую* (девонские месторождения Примагнитогорского синклиория Урала) и *порфиристо-кремнистую* (Дурновское месторождение нижнего–среднего кембрия, Салаир).

5. *Марганценосная железисто-кремнистая формация (джеспилитовая)*. Типичным представителем служит группа верхнепротерозойских месторождений Бразилии, Австралии, Малого Хингана и др.

Следует признать, что типизация месторождений на основе марганценосных формаций для многих геологических объектов не несет генетической нагрузки. Например, группа карбонатных формаций геосинклиналей и платформ объединяет месторождения марганца, образованные в совершенно разных условиях и имеющие различный источник марганца: карбонаты эвапоритовых формаций (Улутеляжское, Бурштынское), известняки обломочных окolorифовых фаций (Усинское), карбонатные толщи верхнего архея с прослоями марганецсодержащих пород (Саган-Заба, Хошеватское). В этой систематике также не находит своего места серия рудопроявлений и мелких месторождений Карской депрессии Республики Коми, представленных конкрециями карбонатов марганца. Это же относится и к залежам богатых оксидных руд карстовых воронок (например месторождение Вуди-Вуди, Австралия), и группе месторождений района Постмасбург (ЮАР).

Несмотря на детальную изученность многих месторождений, в том числе и промышленно разрабатываемых, таких как Маматван (ЮАР), Грут-Айленд (Австралия), Моанда (Габон), Никопольское и Больше-Токмакское (Украина), Чиатурское (Грузия) и ряд других известных месторождений, многие аспекты их образования до сих пор остаются не до конца выясненными. Это обусловлено прежде всего многообразием возможных источников марганца при формировании месторождений (рис. 7.1) и условиями образования собственно марганцевых руд.

Приуроченность большинства месторождений к толщам осадочных пород заставляет исследователей обратиться прежде всего к экзогенному источнику марганца (материковый снос, см. рис. 7.1) (труды А.Г. Бетехтина, В.И. Грязнова, Ю.И. Селина, Н.М. Страхова, Г.А. Авалиани и многих других). Однако расчеты необходимого количества марганца для формирования некоторых месторождений (например, такого месторождения-гиганта, как марганцеворудное поле Калахари, а также Чиатурского, Мангышлакского и др.) за счет разрушения пород территории водосборов не всегда убедительны. Это заставило многих исследователей обратиться к глубинному (вулканогенному, гидротермальному и др.) источнику марганца (работы Г.С. Дзоценидзе, А.И. Махарадзе, Г.А. Мачабели, Н.И. Хамхадзе, М.М. Мстиславского, И.П. Дружинина и других отечественных и зарубежных исследователей).

Наиболее универсальным и наименее уязвимым с теоретической точки зрения оказалось представление об апвеллинговом механизме поступления марганца из глубоких сероводородных зон морских (и океанических?) бассейнов в прибрежные части водоемов (работы Д.Г. Сапожникова и других).

Не останавливаясь на вопросах механизма поступления марганца в бассейн седиментации, большинство исследователей до их пор придерживается мнения об осадочном (диагенетически-осадочном) механизме образования марганцевых руд. Формирование месторождений марганца в этом случае связывается с собственно осадочным (выпадение карбонатов и оксидов марганца из толщи воды в осадок) и диагенетическим (перераспределение рудного вещества осадка в зоне диагенеза) процессами.

Принципиально иная точка зрения о генезисе месторождений марганца, приуроченных к толщам осадочных пород, связана с катагенетическими процессами. Возможность катагенетического марганцевого рудообразования в элизионных бассейнах применительно к Мангышлакскому и Лабинскому месторождениям была высказана В.Н. Холодовым, В.И. Дворовым и Е.А. Соколовой. Однако обычные катагенные, в том числе и элизионные процессы, не связанные с фазами нефтеобразования, по-видимому, не способны обеспечить достаточные концентрации компонентов, необхо-

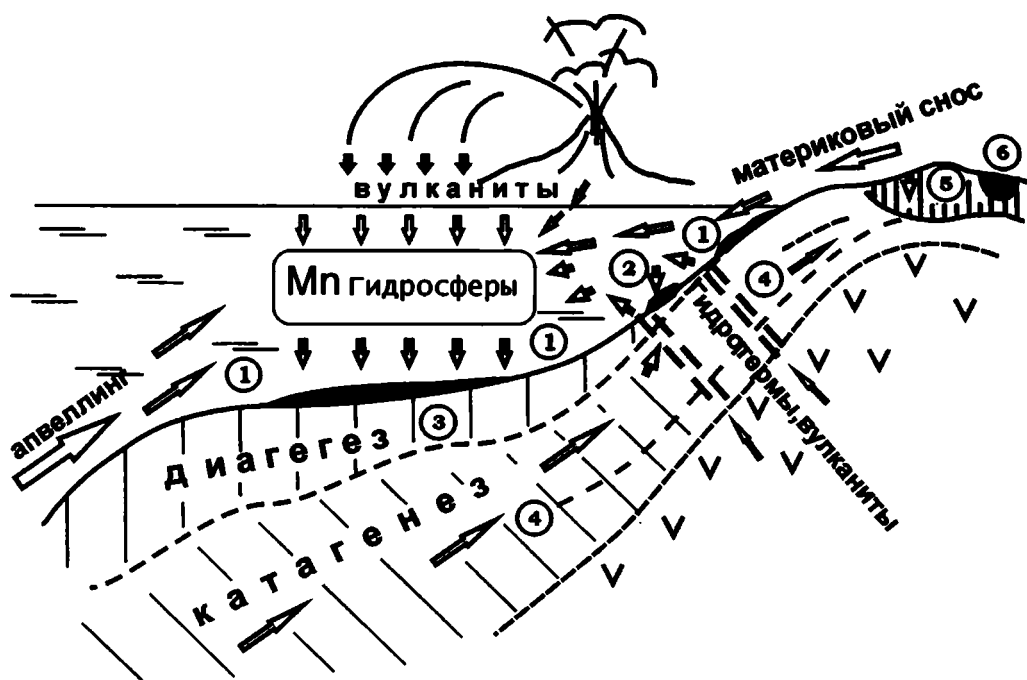


Рис. 7.1. Принципиальная схема основных источников марганца в рудообразовании.

1 – осадочный; 2 – гидротермально(вулканогенно, эксгалияционно)-осадочный; 3 – осадочно-диагенетический; 4 – катагенетический (метосоматический); 5 – гипергенный, коры выветривания; 6 – гипергенный, карстовые полости.

димых для образования рудных, в частности марганцевых, месторождений. Согласно распространенной точке зрения [Парагенезис..., 1990], лишь нефтяные воды, содержащие большие количества углекислоты, метана, сероводорода и других агрессивных компонентов, вероятно, могли выщелачивать из вмещающих пород и переносить к поверхности большие массы рудных элементов.

В конце ушедшего столетия эта точка зрения нашла отражение в публикациях Д.И. Павлова, Ж.В. Домбровской и их единомышленников [Павлов, 1989; Парагенезис..., 1990; Павлов, Домбровская, 1993]. В результате работ этих исследователей установлена пространственная и генетическая связь месторождений марганца и железа с нефтегазоносными бассейнами.

Таким образом, существование разных, порой диаметрально противоположных точек зрения о происхождении месторождений марганцевых руд свидетельствует о сложности изучаемых геологических объектов и, по-видимому, о разнообразии механизмов, источников (как рудного, так и нерудного) вещества и условий формирования марганцевых и марганецсодержащих пород.

Ценную информацию об условиях образования и происхождении (источнике) рудного вещества и нерудных компонентов марганцевых руд внесли, на наш взгляд, изотопные исследования. В частности, наиболее информативными для карбонатов

марганца являются данные по изотопному составу углерода и кислорода, которые входят в анионную группу – CO_3^{2-} . Принимая во внимание широкий спектр природных процессов, привлекаемых сегодня для объяснения происхождения марганцевых месторождений и характеризующихся специфическими изотопными признаками (собственно осадочный, диагенетический, гидротермальный, катагенетический и др.) существуют надежные изотопные критерии, характерные для тех или иных геологических процессов.

Дополнительную (прямую и косвенную) информацию об условиях образования и источнике вещества слагающих компонентов марганцевых руд могут заключать в себе данные по изотопному составу кислорода оксидов марганца, изотопному составу серы (сульфаты и сульфиды, входящие в состав руд), а также данные по изотопному составу стронция. Однако в научной литературе сегодня таких сведений, к сожалению, крайне мало.

Имеющиеся сегодня геолого-геохимические данные не позволяют сомневаться в том, что преобладающее количество марганцевых пород и руд в генетическом отношении тесно связаны с отложениями, имеющими исходно *осадочную природу* – они были образованы в водных бассейнах седиментации и представлены *биогеоно-осадочными (оолиты, пизолиты и др.) диагенетическими и катагенетическими образованиями* (имеют экзогенный источник рудных компонентов: коры выветривания, размыв пород питающей суши, подводное выщелачивание, перераспределение рудного вещества пород бассейна седиментации и др.) и *вулканогенно-осадочными* (эндогенный источник рудных компонентов: гидротермы, субмаринные эксгальции и др.) породами. В результате последующих процессов преобразования в областях регионального и зонах контактового метаморфизма образуются *метаморфизованные и метаморфические* марганцевые и марганецсодержащие породы и руды.

В областях с гумидным и, главным образом, с тропическим экваториальным климатом в корях выветривания образуются месторождения богатых марганцевых руд в общем плане двух типов – *остаточных накоплений* (типа латеритов, глубокого выщелачивания) и *инфильтрационные*.

Собственно *магматогенные* месторождения марганцевых руд, имеющие магматический (глубинный, магматогенный, или мантийный) источник марганца, встречаются крайне редко и промышленного интереса не представляют.

Можно выделить также *контактово-метасоматические* и *гидротермальные постмагматические* типы рудопроявлений и мелких месторождений. Источником марганца в этом случае обычно являются марганецсодержащие породы как вулканического происхождения, так и ассимилированные из окружающих осадочных пород. Месторождения и рудопроявления этого типа руд заключают в себе ничтожно малые запасы и практического значения, как правило, не имеют.

Следует отметить, что невзирая на привлечение широкого круга процессов марганцевого рудообразования (подробный обзор приведен в работе [Силаев, 2008]) образование того или иного типа руд и месторождений обусловлено типом осадочно-породного бассейна и режимом его тектонического развития, что обусловило накопление тех или иных осадков (терригенно-осадочные, вулканогенно-осадочные, разные типы карбонатных пород и др.). Разумеется, эти условия определяются геологическим развитием литосферы в целом (существование и распад протоматериков: Палеопангея, Родиния, Гондвана и их «осколки»), климатическими условиями (периоды оледенений и аридизации) и биотическими событиями (периоды расцвета видового

состава фауны и, соответственно, общей биопродуктивности палеоводоемов, вымирания и захоронения организмов). Все эти процессы взаимосвязаны с марганцевым рудогенезом и находят свое отражение в формировании месторождений марганца.

В минералогическом аспекте марганцевые породы и руды представлены оксидами и карбонатами, реже – силикатами марганца разного генезиса. Собственно осадочные оксиды марганца представлены, как правило, оолитами, пизолитами и им подобными образованиями прибрежных мелководных зон палеобассейнов и не вызывают сомнений в их исходном осадочном (по-видимому – биогенно-осадочном) происхождении.

Незначительная часть подобных оолитоподобных образований была образована внутри осадка на стадии раннего диагенеза и позже, в среде уже литифицированного осадка. Геологические, геохимические, палеогеографические и другие аспекты их образования изучены достаточно детально на примере таких крупнейших месторождений марганца, как Грут-Айленд (Австралия), Чиатурское (Грузия), Никопольское (Украина), Моанда (Габон) и др. и хорошо освещены в научной литературе.

Колоссальные ресурсы марганца в осадочной оболочке – стратифере (бассейн Восточного Паратетиса, Северо-Уральский марганценосный бассейн, Мексика и др.) заключены в карбонатных породах, сложенных преимущественно минералами изоморфного ряда: марганцовистый кальцит – манганокальцит – родохрозит – кутнагорит. Естественно, предполагается их осадочное происхождение путем седиментационной садки из водной толщи бассейна, что долгое время не вызывало возражений. Однако полученные в последние десятилетия изотопные данные для ряда месторождений позволили детально выяснить некоторые аспекты условий образования карбонатов марганца и источника их вещества.

Марганцевые породы и руды эндогенного (в т.ч. и собственно гидротермального и контактово-метасоматического) происхождения в природе крайне редки, не образуют промышленно значимых самостоятельных месторождений и в настоящей работе не рассматриваются. Это же относится и к марганецсодержащим породам метаморфического генезиса, включающим марганецсодержащие минералы: родонит ($\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$) и спессартин ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), и не являющимися марганцевыми рудами. Они служат материнскими породами месторождений марганца кор выветривания (Индия, Бразилия, Гана и др.).

Значительные ресурсы марганца (связанные парагенетически, возможно и генетически) заключены в железо-марганцевых породах формации BIF (Banded Iron Formations) – полосчатых железистых кварцитах или слоистых гематитовых кремнистых сланцах, представляющих обязательный член комплекса кристаллических пород практически всех древних консолидированных щитов Австралии, Африки, Америки, Китая и Евразии. С этими породами переслаиваются и марганцевые лютиты марганцеворудного бассейна Калахари (ЮАР), который включает в себе более половины марганцеворудного потенциала месторождений земной суши.

Собственно полосчатые железистые кварциты характеризуются, как правило, незначительными первичными концентрациями марганца и не заключают в себе богатых марганцевых руд. Подавляющее большинство ныне разрабатываемых месторождений (Ю. Америка, Африка, Австралия и др.) принадлежат зоне гипергенного выветривания по ним и развиты в основном в зоне экваториальных тропических латеритов.

Глава 8

МОДЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАРГАНЦА

Первичные концентрации марганца (иногда достигающие промышленных) в породах и рудах приурочены исключительно к осадочным или вулканогенно-осадочным породам (во многих случаях метаморфизованы), которые были образованы в бассейнах седиментации разного типа и представлены как карбонатами, так и оксидами и гидроксидами марганца (часто – в изоморфной смеси с железом). Последующие процессы преобразования исходной марганецсодержащей породы, особенно в условиях гипергенеза, приводят, как правило, к формированию богатых оксидных руд марганца.

Наиболее важными в промышленном и, следовательно, в научном отношении, безусловно, являются наиболее крупные месторождения, такие как месторождения-супергиганты марганцеворудного поля Калахари (ЮАР), марганцеворудного бассейна Восточного Паратетиса (Никопольское, Чиатурское, Варненское, Мангышлакское и др.), Франсвилльского бассейна (Габон), бассейна Карпентария (о. Грут-Айленд, Земля Анхерм и др., Австралия), Северо-Уральского марганцеворудного бассейна (Полуночное, Ивдельское, Березовское, Южно-Березовское, Ново-Березовское, Тынинское и др.) и ряда других известных месторождений осадочно-породных бассейнов земной суши.

Значительные мировые запасы марганца заключены в серии мелких месторождений эв- и миогеосинклинальных бассейнов (Примагнитогорский, Сан-Францисканский, Казахстанский и др.)

В генетическом отношении также представляет интерес в качестве одной из моделей формирования месторождений марганца такое известное крупное месторождение, как Усинское (Кузнецкий Алатау, Россия), а также ряд месторождений, генетически связанных с породами эвапоритовых формаций (Улутелякское, Россия; Бурштынское, Украина; некоторые месторождения Марокко и др.).

В практическом отношении большое значение имеют богатые марганцевые руды латеритных и гумидных кор выветривания, развитые по марганецсодержащим породам разного генезиса – осадочные, вулканогенно-осадочные, метаморфические и пр. (месторождения стран Африки, Австралии, Бразилии, России, Индии и др.). Накопление руд марганца в этом случае часто сопряжено с процессами карстообразования (р-н Постмасбург, ЮАР; р-н месторождений Вуди-Вуди, Зап. Австралия и др.).

8.1. Осадочно-диагенетические месторождения

Одними из крупнейших бассейнов седиментации марганцевых пород, безусловно, являются бассейны Восточного Паратетиса. К ним принадлежат такие месторождения-гиганты, как Никопольское и Больше-Токмакское – Южно-Украинский бассейн, а также ряд крупных месторождений Грузии (Чиатурское, Квирильское) – Западно-Грузинский бассейн, Болгарии (Оброчиште и др.) – Варненская впадина, Казахстана (Мангышлакское) – Южно-Мангышлакский прогиб, Турции (Бинкилик) – Фракийская впадина, и ряд мелких месторождений и проявлений Венгрии и Словакии – Паннонская впадина, и Предкавказья (Лабинское) (рис. 8.1).

В аналогичных палеогеографических, климатических и фациальных условиях формировались месторождения Северо-Уральского марганцевого бассейна и ряд осадочно-диагенетических месторождений Европы, Китая, Северной Америки и др.

Разумеется, классическим примером месторождений такого типа может быть Никопольское и Больше-Токмакское месторождения, заключающие в себе более 1 млрд. тонн марганца.

8.1.1. Никопольский марганцеворудный бассейн

Никопольский марганцеворудный бассейн в геологическом отношении является одним из наиболее изученных и наиболее полно освещенных в научной литературе [Бетехтин, 1946; Грязнов, Селин, 1959; Грязнов, 1960, 1967; Никопольский..., 1964;



Рис. 8.1. Схема расположения месторождений марганца нижнеолигоценного возраста в бассейне Восточного Паратетиса [Varentsov, 2002].

1 – области шельфа; 2 – глубоководные зоны бассейна; 3 – периодически заливаемые прибрежные части суши; 4 – суша; 5 – месторождения марганца: I – Южно-Украинские (Никополь, Большой Токмак) и другие; II – Грузия (Чиатурское, Квирильское и др.); III – Мангышлакское; IV – Северная Болгария (Оброчиште и др.); V – Северная Турция (бассейн Трайс и др.).

Варенцов, 1963, 1964; Варенцов и др., 1967; Страхов, 1964; Страхов и др., 1968 и др.]. Поэтому ограничимся лишь краткой характеристикой геологического положения и вещественного состава карбонатных руд.

В тектоническом отношении рассматриваемый бассейн расположен в северо-восточной части Причерноморской тектонической впадины, на стыке ее с Украинским кристаллическим щитом на севере и Приазовским кристаллическим массивом на востоке (рис. 8.2). Марганцевые руды этого бассейна приурочены к олигоценовым прибрежно-морским отложениям, входящим в разрез Причерноморской впадины. Все разрозненные в настоящее время рудоносные площади рассматриваемой территории являются частями единого ранее существовавшего олигоценового морского бассейна и в структурном, стратиграфическом и генетическом планах однотипны.

Геологическое положение и типы марганцевых руд. В геологическом строении Никопольского марганцеворудного бассейна принимают участие породы двух структурных этажей: кристаллического фундамента, представленного докембрийскими образованиями, и осадочного чехла, сложенного породами мелового, палеогенового, неогенового и четвертичного возрастов.

Осадочные отложения мезозоя и кайнозоя в соответствии с наклоном поверхности фундамента постепенно погружаются в юго-западном направлении в сторону Причерноморской впадины. В этом направлении увеличивается их мощность и полнота разреза, а также происходит смена континентальных фаций мелководными прибрежными, а затем более глубоководными морскими.

Олигоценовые отложения на площади бассейна имеют сплошное распространение. Они залегают трансгрессивно на более древних породах эоцена – верхнего мела; а там, где эти отложения отсутствуют, – на породах кристаллического фундамента или на их коре выветривания. Олигоценовые отложения являются рудовмещающими и сложены тремя резко отличными пачками пород (снизу вверх): 1) подрудными песками, 2) марганцевыми рудами и 3) надрудными глинами.

Рудный горизонт Никопольского бассейна в виде единого пласта мощностью от нескольких сантиметров до 4.5 м прослеживается с запада на восток с перерывами на расстояние около 250 км. Он представляет собой толщу песчано-глинистых пород, содержащих конкреционные стяжения и примесь рыхлой марганцевой руды. Размер конкреций варьирует от нескольких миллиметров до нескольких десятков сантиметров. Часто, срастаясь, конкреции образуют во вмещающих породах линзовидные тела протяженностью до нескольких сотен метров (так называемые сплошные, или плитняковые руды).

Марганцевые руды слагаются либо оксидами (окисный тип), либо карбонатными (карбонатный тип), либо совместно оксидами и карбонатами (окисно-карбонатный тип). На никопольских месторождениях наблюдается минеральная зональность, проявляющаяся в смене окисных руд карбонатными по направлению от берега олигоценового моря вглубь бассейна, а также сверху вниз по разрезу рудного тела. Выделяются зоны развития окисных, смешанных (окисно-карбонатных) и карбонатных руд (рис. 8.3 а-в). Типовой геологический разрез месторождения можно видеть на примере Грушевско-Басанской площади (рис. 8.4).

В Никопольском марганцеворудном бассейне преобладающей формой концентрации рудного вещества является карбонатная. Карбонатные руды слагают большую часть рудных залежей на Западной и Восточной площадях, особенно крупные их запасы сосредоточены на Больше-Токмакском месторождении.

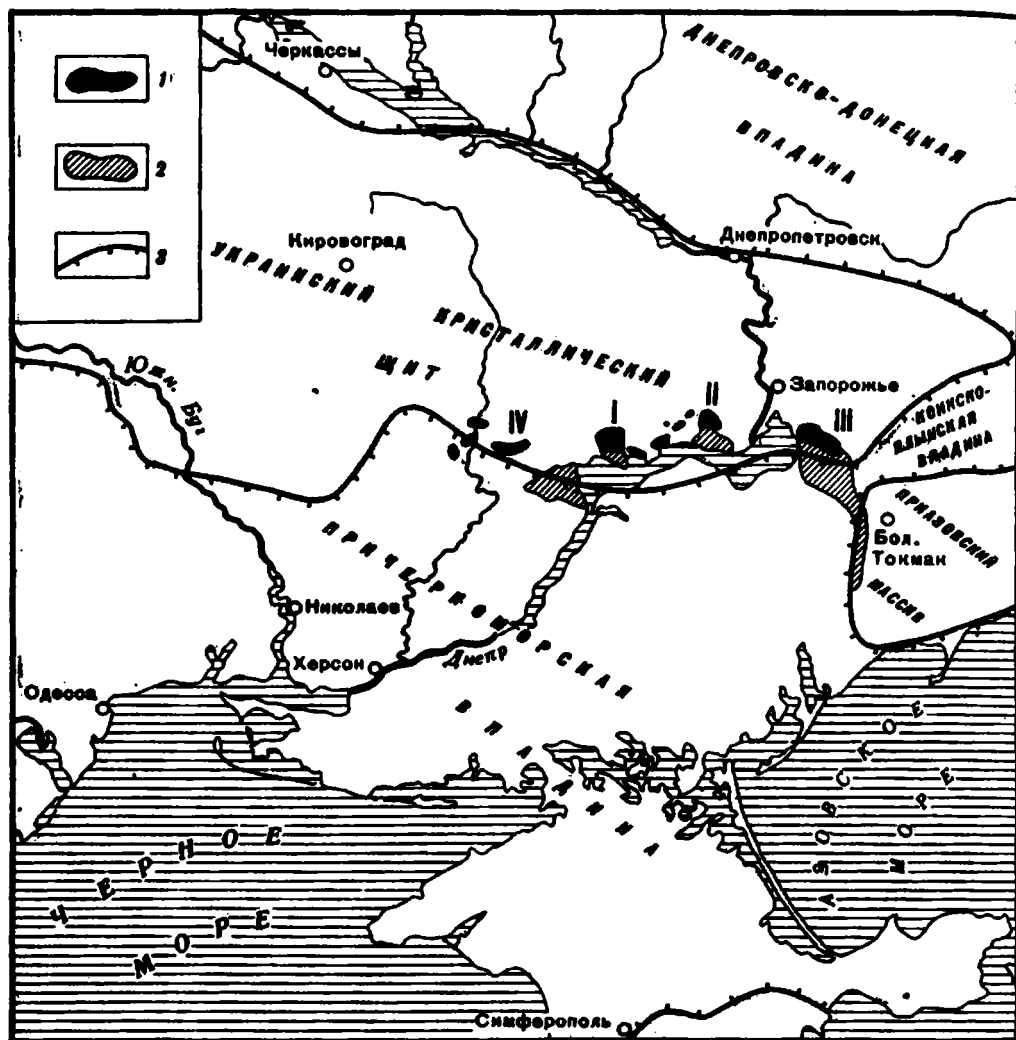


Рис. 8.2. Тектоническое положение рудных залежей Никопольского марганцеворудного бассейна [Селин, 1984].

1 – окисные руды; 2 – карбонатные руды; 3 – границы структурных регионов. I – Западная рудоносная площадь; II – Восточная рудоносная площадь; III – Больше-Токмакское месторождение; IV – Ингулецкая рудоносная площадь.

Карбонатный материал в рудном пласте находится в рыхлой и «каменистой» формах (технические термины). В рыхлых рудах карбонатное вещество рассеяно во вмещающей песчано-алеврито-глинистой массе в виде тонкодисперсной примеси и отдельных обогащенных гнезд. Распределение его неравномерное; наблюдаются сгустки, гнезда и прослои. При небольшом содержании карбонатов окраска руд близ-

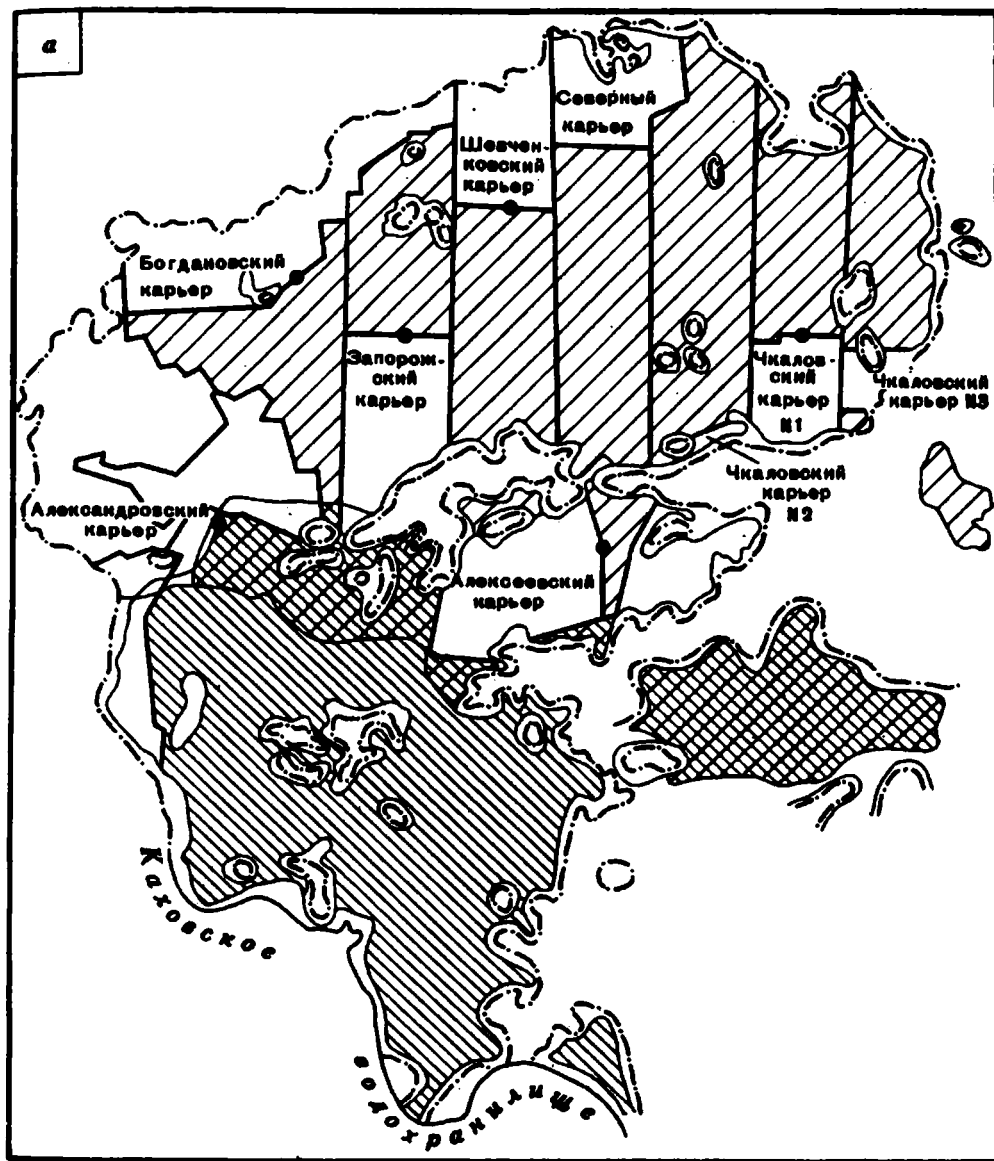


Рис. 8.3. Планы рудных залежей Никопольского марганцеворудного бассейна с местоположением изученных разрезов.

а – Западная рудоносная площадь; б – Восточная рудоносная площадь; в – Больше-Токмакское месторождение; 1 – нулевой контур марганцеворудной залежи; 2 – изолиния мощности 0.75 м рудного пласта; 3 – границы карьеров и шахтных полей; 4-6 – площади развития марганцевых руд разных типов: 4 – карбонатных, 5 – окисно-карбонатных, 6 – окисных; 7 – местоположение изученных разрезов.

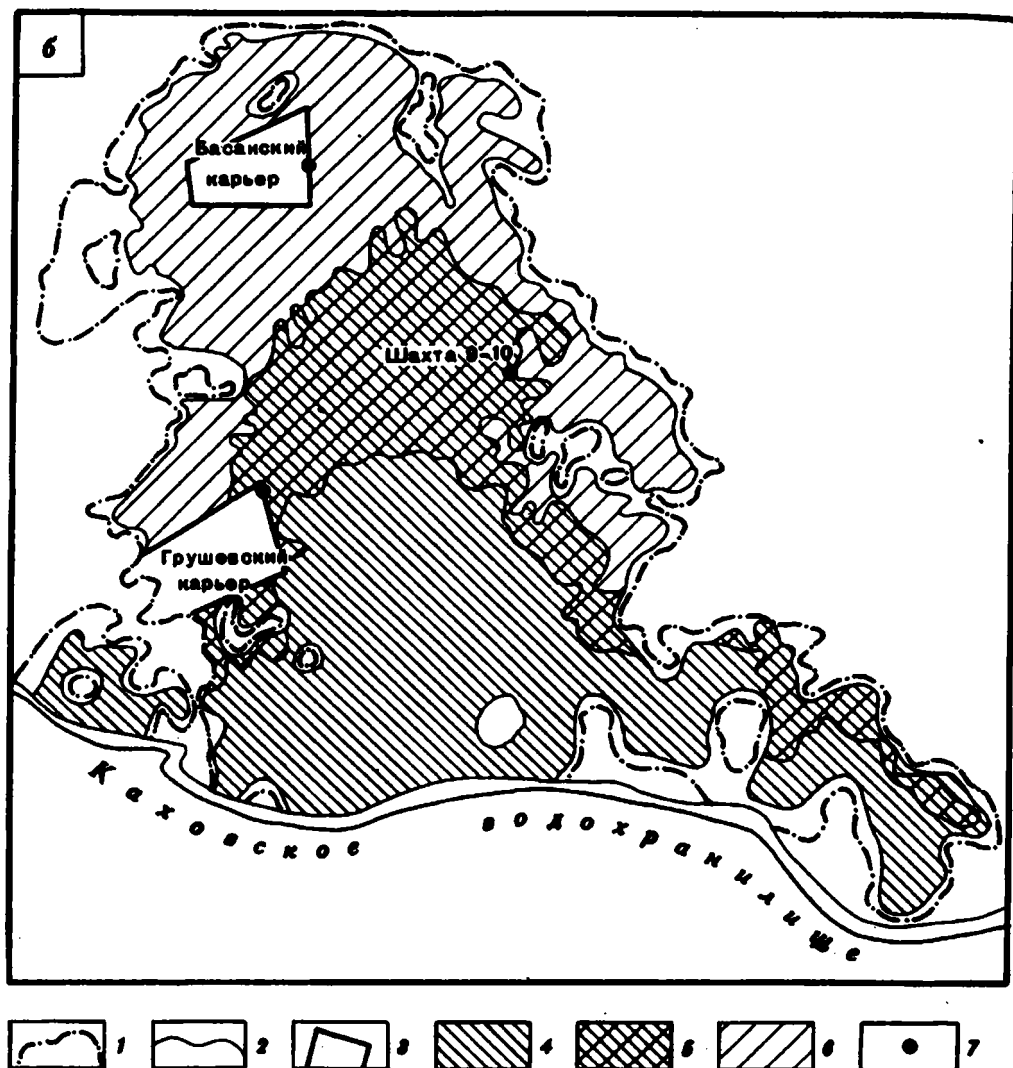


Рис. 8.3. (продолжение)

ка к цвету вмещающих пород. При увеличении содержания карбонатов наблюдается осветление пород.

«Каменистые» рудные образования в виде желваков (кусков), линз и небольших пластов залегают среди вмещающих песчано-алеврито-глинистых пород или рыхлых руд. Форма их неправильная, обычно сплюснутая по вертикали и вытянутая в горизонтальном направлении. Поверхность желваков неровная, с округлыми углублениями и выступами. Пластово-линзовидные тела в разрезе рудного тела не занимают определенного места, чаще образуют прослой мощностью 0.1–0.25 и очень редко до

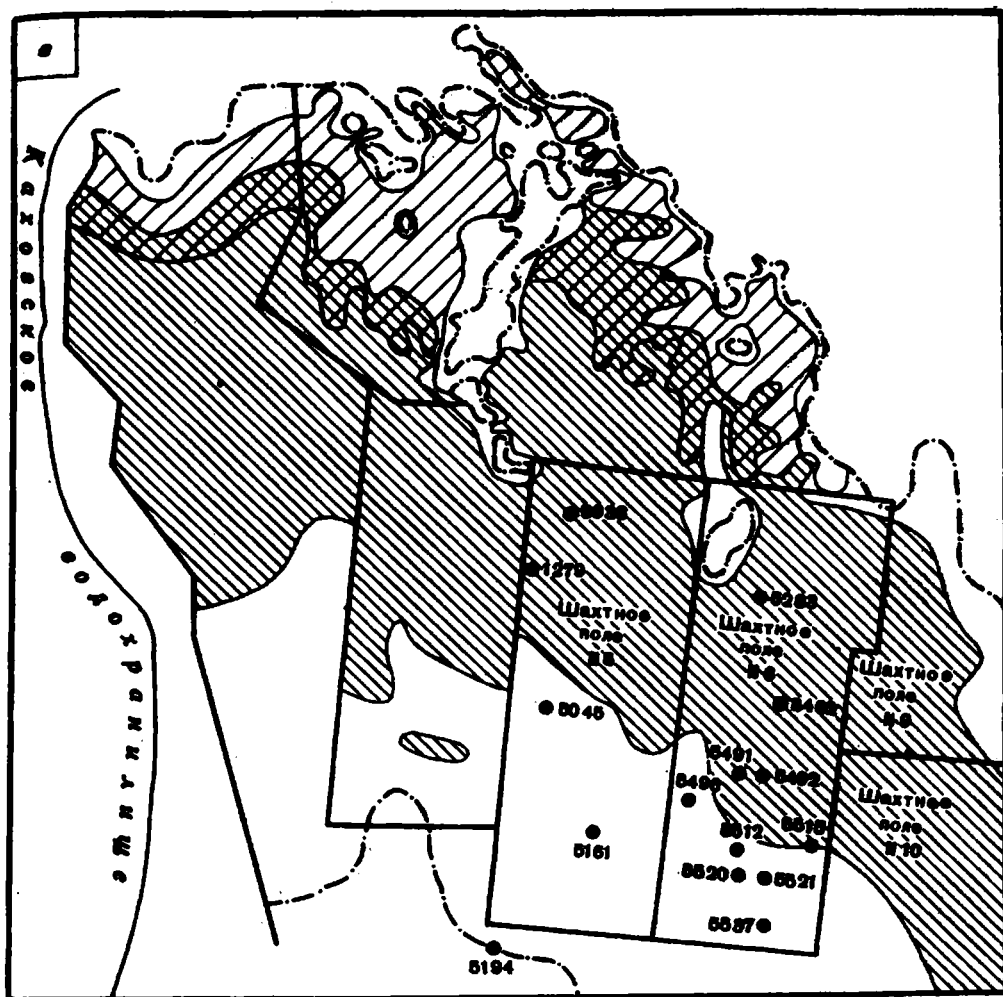


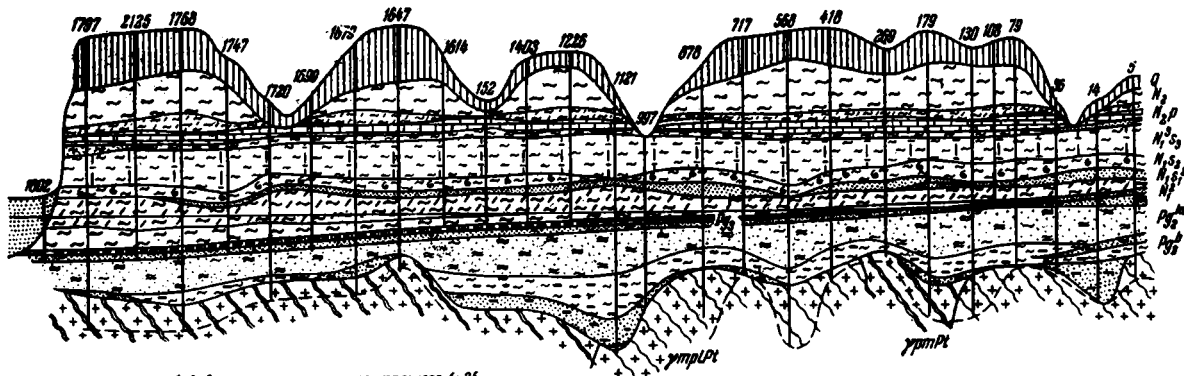
Рис. 8.3. (продолжение)

0.6–1.5 м среди желваковых руд. В разрезе рудного тела могут быть один или два таких прослоя, разделенные между собой рыхлой массой. По площади они распространены неравномерно в виде линз протяженностью 10–20, реже 150–300 м.

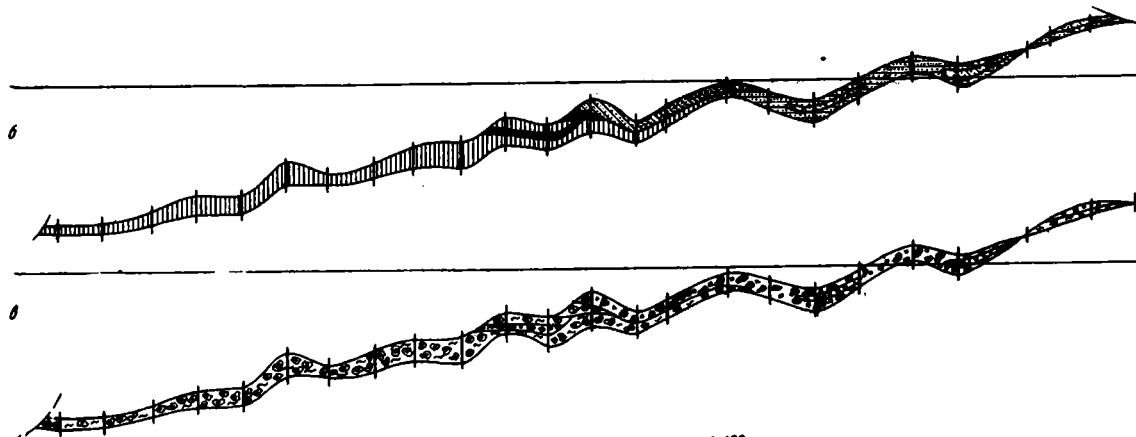
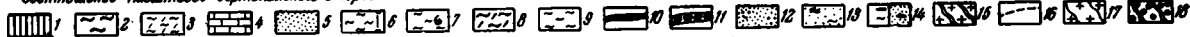
Среди «каменистых» карбонатных руд Никопольского бассейна можно условно выделить два подтипа. В первом подтипе рудные куски сложены светло-серым карбонатом и имеют массивные, мелкопористые или мелкоячеистые текстуры. Руды этого подтипа распространены в области развития окисно-карбонатных руд на Западной и Восточной рудоносных площадях и относятся к бедным. Второй подтип более богатых карбонатных руд, характеризующийся примесью манганита, широко распространен в области развития карбонатных руд на Восточной площадке и Больше-Токмакском месторождении.

Юг

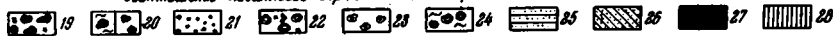
Север



Соотношение масштабов вертикального и горизонтального 1:25



Соотношение масштабов вертикального и горизонтального 1:100



«Каменистые» руды второго подтипа включают, как правило, концентрически-слоистые текстурные элементы, различающиеся размерами: оолиты, пизолиты и конкреции. Наиболее распространены пизолиты и мелкие конкреции, т.е. образования размером от 2 до 25 мм. Обычно руды бывают редкопизолитовыми; пизолиты в них разделены цементирующим карбонатом и не соприкасаются друг с другом (рис. 8.5).

Концентрически-слоистые включения отличаются от вмещающего их карбоната составом и физическими свойствами. Чаще всего они представлены порошковатым землистым материалом коричневой окраски, представляющим собой смесь манганита и гидросиликатов железа и марганца (см. рис. 8.5 в, г). Некоторые ячейки частично или полностью замещены более поздним крупносферолитовым карбонатом (см. рис. 8.5 д, е).

Концентрически-слоистые оксидно-гидросиликатные включения образовались ранее цементирующей их карбонатной массы. Первичное карбонатное вещество является плотным, скрытокристаллическим и темноокрашенным. Впоследствии произошло сильное изменение карбонатных руд, выразившееся макроскопически в разрыхлении и осветлении их. В шлифах наблюдаются следы сильного выщелачивания цемента и включений с образованием различных пустот (пор, каверн, ячеек, трещин) и раскристаллизация карбонатного материала по стенкам пустот. Последняя происходила через стадию растворения, о чем свидетельствует образование сферолитовых и колломорфных текстур, изменение состава карбоната в сторону упрощения его химической формулы и очищения от примесей. Здесь также наблюдаются микропрожилки, микролинзочки и пустоты, в частности – ячейки, образованные от выщелачивания концентрически-слоистых оксидно-гидросиликатных включений, которые выполнены вторичным, хорошо раскристаллизованным в сферолиты осветленным карбонатом.

«Каменистые» карбонатные руды характеризуются объемным весом 2.58–3.18 г/см³ и пористостью 8–20%. По данным пересчета химических анализов (табл. 8.1), эти карбонатные руды на 70–90% слагаются карбонатами Mn и Ca, примеси составляют 10–30%. В рыхлых рудах содержание примесей увеличивается до 40%. Примеси в карбонатных рудах представлены в основном зернами кварца, реже встречаются полевые шпаты и глауконит, и в совсем небольшом количестве присутствуют глинистые минералы и сульфиды. Иногда карбонатные руды содержат оксидные минералы марганца и железа.

Рис. 8.4. Минералогическая зональность и строение рудного пласта на продольном сечении через Грушевско-Басанскую площадь, Никопольское месторождение [Страхов и др., 1968].

1 – суглинки; 2 – глины красно-бурые; 3 – глины темно-серые; 4 – известняки-ракушечники; 5 – пески кварцевые; 6 – глины мергелистые; 7 – глины темно-серые, детритусовые; 8 – глины с прослоями мергелей; 9 – глины серовато-зеленые; 10 – марганцовая руда оксидная; 11 – марганцовая руда карбонатная; 12 – кварцево-глауконитовые пески; 13 – алевриты; 14 – углистые глины и пески; 15 – полиманганиты; 16 – граница коры выветривания кристаллических пород; 17 – плагιοгранит и его мигматит; 18 – галечник; 19 – марганцовая руда, оксидная, кусковато-желваковая в сажисто-глинистой массе; 20 – оксидная кусковато-желваковая руда в глине; 21 – конкреционно-оолитовая руда в сажисто-глинистой массе; 22 – смешанная оксидно-карбонатная руда; 23 – желваковая карбонатная марганцовая руда с пизолитами манганита; 24 – желваки карбонатной марганцовой руды в глине; 25 – псиломелановая руда; 26 – манганит-псиломелановая руда; 27 – манганокальцит-манганитовая руда; 28 – манганокальцитовая руда.

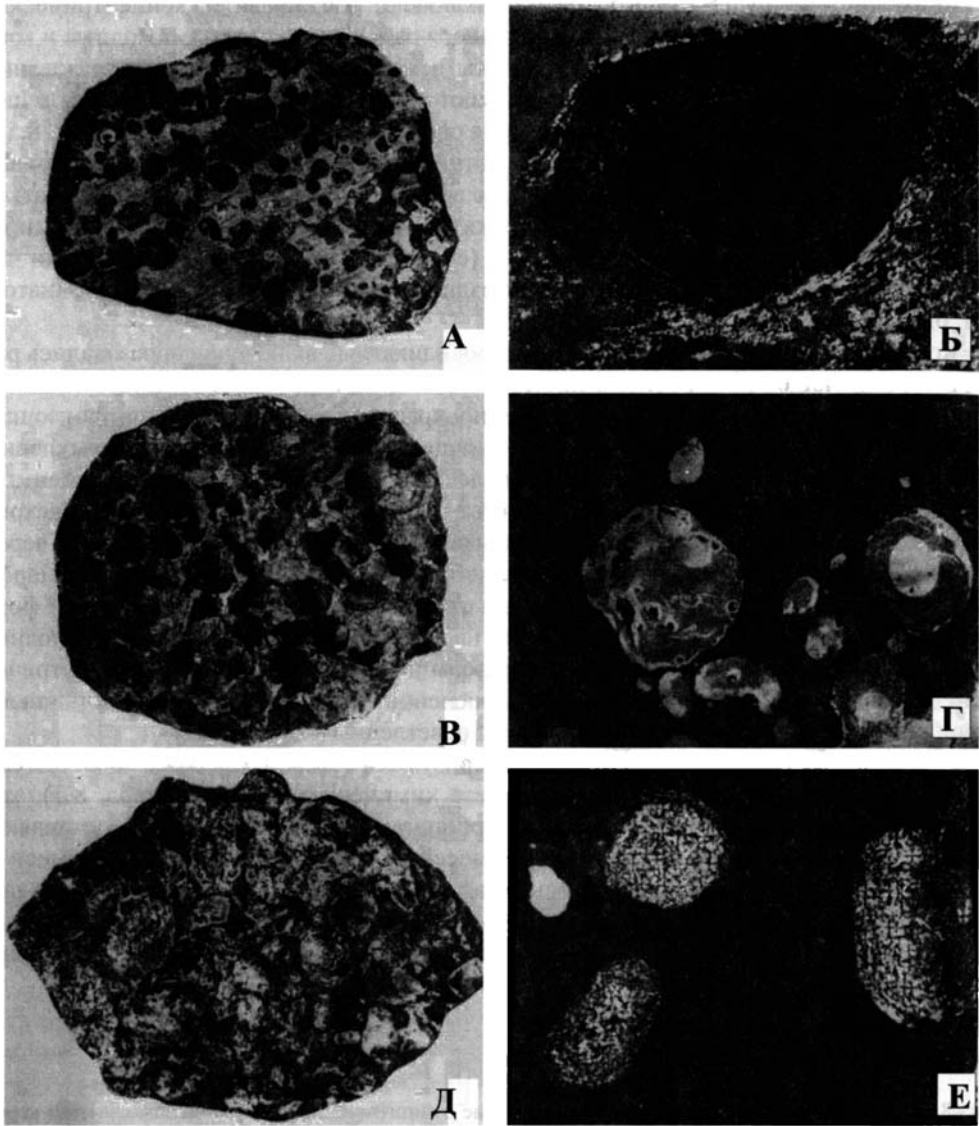


Рис. 8.5. Структурно-текстурные особенности карбонатных марганцевых руд Никопольского бассейна (фото Ж.В. Домбровской).

А – пизолитовая карбонатная руда с марганцевыми гидросиликатными пизолитами, штуф 721, уменьш. 0.8; Б – гидросиликатный Мп пизолит, частично замещенный карбонатом Мп, прозр. шл. 720, увел. 9.6, без анализатора; В – ячеисто-пизолитовая карбонатная руда, штуф 746, уменьш. 0.8; Г – пизолитовые ячейки в карбонатной руде, частично заполненные кремнистым материалом, прозр. шлиф 651, увел. 9.6, с анализатором; Д – пизолитовая карбонатная руда с карбонатными пизолитами, штуф 624, уменьш. 0.8; Е – карбонатные пизолиты со сферолитовой структурой из карбонатной руды, прозр. шлиф 733, увел. 14.5, с анализатором.

Карбонатная часть руды представляет собой смесь карбонатов переменного состава изоморфного ряда $\text{CaCO}_3\text{--MnCO}_3$. Во всех пробах, за исключением отдельных рыхлых разновидностей, преобладает MnCO_3 , содержащийся в количестве 35–70%. Содержание CaCO_3 составляет 10–45%, MgCO_3 – 0–8%. FeCO_3 присутствует в единичных пробах до 2%. Изучение карбонатных руд в шлифах показывает, что карбонатная масса является очень неоднородной. В ней обычно наблюдаются два–четыре карбонатных минерала, отличающихся цветом, степенью кристалличности, показателями преломления, двупреломлением и т.д. Неоднородность карбонатного материала хорошо проявляется на кривых нагревания (рис. 8.6). Карбонатные пробы обычно дают широкий эндоэффект в области 500–900°C, т.е. в интервале между эндотермическими эффектами родохрозита (500–600°C) и кальцита (800–900°C). Как правило, в этой области наблюдается несколько остановок, положение и глубина эффектов ко-

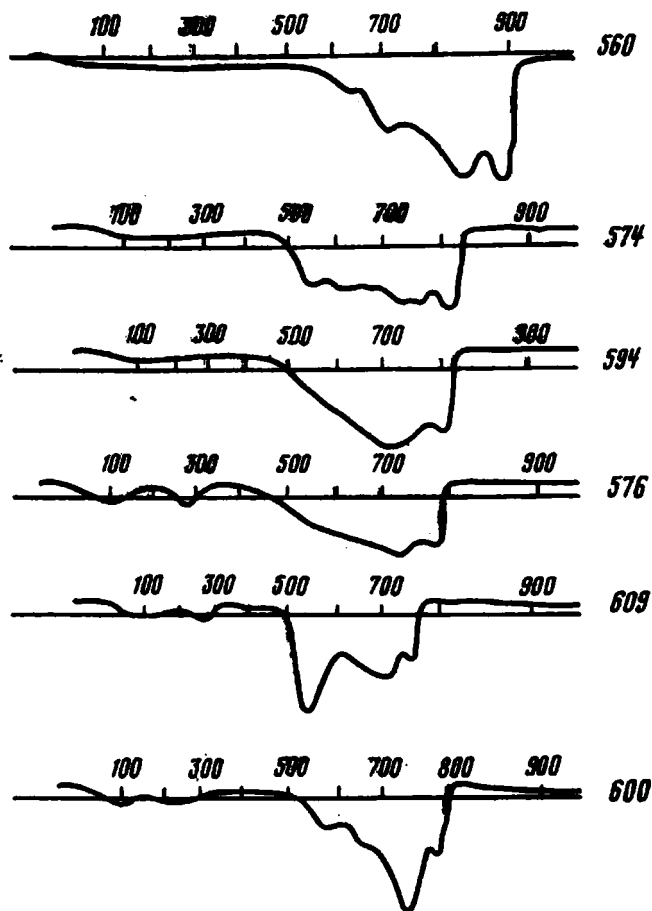


Рис. 8.6. Термические кривые (ДТГ) карбонатных руд Никопольского бассейна.

торых зависят от состава и количества карбонатов, слагающих конкретную пробу. По положению и соотношению этих остановок косвенно можно судить о минеральном составе карбонатного вещества руд.

Минеральный состав карбонатов более точно можно определить рентгенографическим методом. Экспериментально установлено [Эренбург, 1959; Васильев, Васильева, 1980], что в изоморфном ряду $MnCO_3-CaCO_3$ в зависимости от содержания этих компонентов закономерно меняются межплоскостные расстояния. На рис. 8.7 приведены рентгенограммы порошковых препаратов двух образцов. Набор пиков в обр. 1643 свидетельствует о наличии в пробе двух минералов. Одним из них, характеризующимся рефлексами (d , Å): 1.777; 1.834; 2.014; 2.189; 2.866; 3.76, является, по-видимому, родохрозит с незначительной примесью Са и Mg, что обусловило несколько завышенные значения основных рефлексов. Вторым минералом в этом образце с основным рефлексом (d , Å) 2.952 является, по-видимому, кутнагорит Са-Mg изоморфного ряда. В пробе 609 (d , Å: 1.775; 1.833; 2.006; 2.180; 2.396; 2.396; 2.861; 3.33; 3.67) присутствует только один минерал – кальциевый родохрозит.

На рентгенограммах присутствуют пики, обусловленные наличием в пробе кварца.

Таким образом, анализ рентгеновских и термических данных и оптические исследования показывают, что более ранний плотный карбонатный материал представлен преимущественно марганцевым минералом сложного изоморфного ряда – от кальциевого родохрозита к манганокальциту и кутнагориту с содержаниями молекулы $MnCO_3$ до 76.3%. Отмечается также присутствие кальцита.

Вторичный рыхлый карбонат сложен смесью родохрозита и кальцита; наблюдаются также следы кальциевого родохрозита. Карбонатный материал, выполняющий

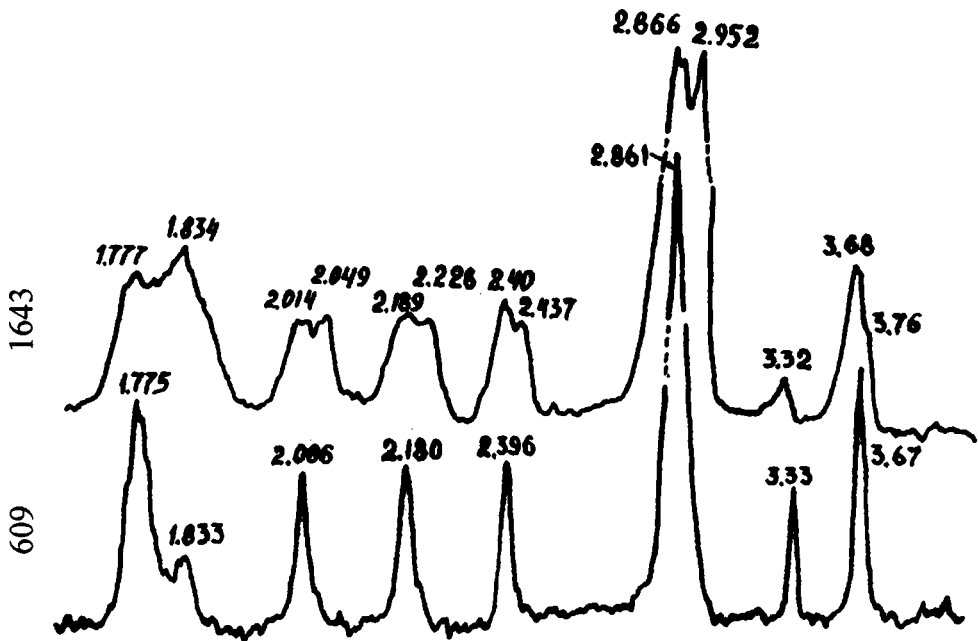


Рис. 8.7. Рентгенограммы карбонатных марганцевых руд Никопольского месторождения.

пустоты, бывает представлен родохрозитом или кальцитом. Это свидетельствует о том, что изменение карбонатных руд приводило к разложению первичной Ca-Mn карбонатной молекулы и отложению из раствора чистых карбонатов Ca и Mn.

Каменный материал для определения изотопного состава карбонатных марганцевых руд был собран с разных рудоносных площадей Никопольского бассейна. На Западной рудоносной площади пробы отобраны в Александровском, Алексеевском и Богдановском карьерах, расположенных в зонах развития окисно-карбонатных и окисных руд; на Восточной площади – в Грушевском карьере и шахтах № 9, 10, расположенных в зоне развития окисно-карбонатных руд; на Больше-Токмакском месторождении – из многочисленных скважин шахтных полей № 5, 6, 9, 10, расположенных в зоне развития карбонатных руд (см. рис. 8.3). В качестве примеров приведем описание двух конкретных разрезов рудного пласта в Александровском карьере и по скв. 5512 Больше-Токмакского месторождения.

В Александровском карьере рудный пласт представлен (снизу вверх): карбонатными (0.7 м), окисно-карбонатными (0.8–0.9 м) и окисными (0.3 м) рудами (рис. 8.8). Карбонатные руды представлены рыхлой массой, включающей каменистые (так называемые «кусковые») стяжения и линзовидные прослои «сплошной» руды мощностью 0.10–0.15 м. Рыхлая масса сложена смесью карбоната и глинистого материала и содержит значительное количество терригенного материала, представленного в ос-

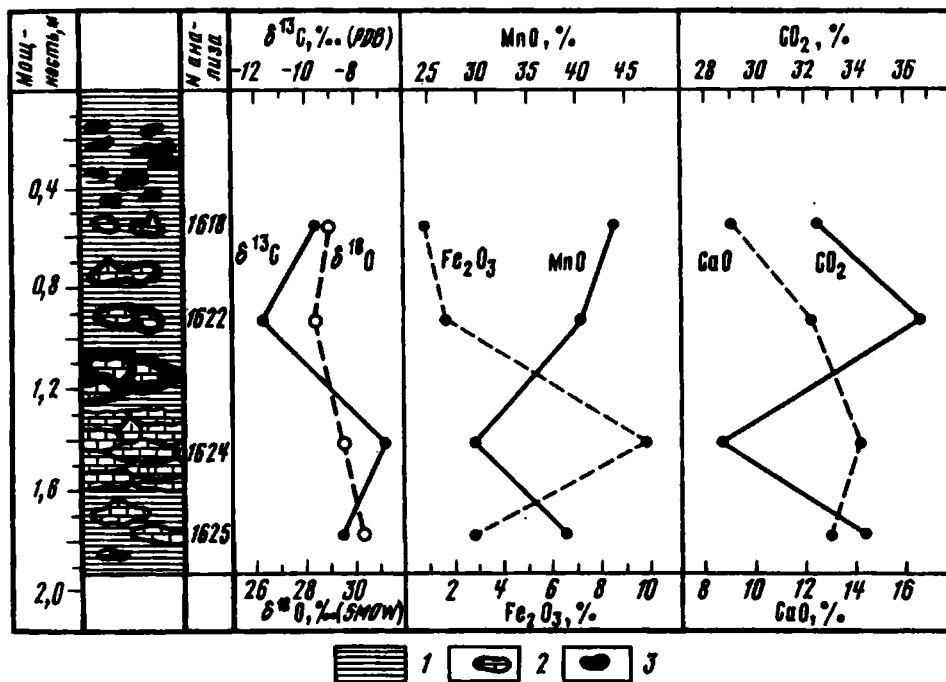


Рис. 8.8. Изотопный и химический состав карбонатных марганцевых руд из разреза в Александровском карьере.

1 – глина; 2 – карбонатные руды; 3 – окисные руды.

новном мелкими обломками кварца. В небольшом количестве содержатся глауконит и полевые шпаты. Куски и прослой представлены карбонатным материалом серой и темно-серой окраски с большим количеством ячеек и пор, имеющих округлую форму. Иногда ячейки заполнены глинистым материалом. Пористость кусковых руд составляет 17–25%, объемный вес 2.29–2.49 г/см³. Карбонат желваков в основном скрытокристаллический, но возле пустот наблюдается раскristаллизация. Карбонатный материал желваков содержит меньшее количество терригенной примеси, чем вмещающий рыхлый цемент. По данным пересчета химических анализов (см. табл. 8.1), карбонатные руды слагаются: $MnCO_3$ – 41.49–62.7; $CaCO_3$ – 15.70–30.79%; примеси составляют 9.92–29.41%. На термических кривых (см. рис. 8.6, обр. 594, 600) имеется широкий эндоэффект в области 500–820°C, свойственный смеси минералов группы кальцит-родохрозит. По данным рентгеновского анализа, плотный карбонат из обр. 595 слагается кальциевым родохрозитом с содержанием $MnCO_3 = 76.3\%$, а рыхлый – смесью этого карбоната с кальцитом.

На рис. 8.8 и по данным химического состава карбонатных руд видно, что в средней части разреза по сравнению с нижней и верхней наблюдаются повышенные количества оксидов Ca и Fe и пониженные – MnO. Учитывая, что наибольшие изменения карбонатных руд приурочены к верхней и нижней частям рудного пласта, можно предположить, что при этом процессе оксиды Ca и Fe частично выносились. В то же время отчетливо видна обратная корреляционная зависимость между содержаниями MnO и Fe_2O_3 и прямая – между MnO и CO_2 . Последняя зависимость позволяет предположить, что CO_2 в изученных рудах связана в основном с марганцем. $C_{орг}$ в рудах не обнаружен.

Рудный горизонт скв. 5512 мощностью 2.3 м представлен песчано-глинистой толщей, включающей карбонатные руды в виде желваков и гнезд (рис. 8.9). В основании толщи преобладают пески, которые сменяются вверх по разрезу глинами. Рудные стяжения карбоната марганца залегают как в песчаной, так и в глинистой частях разреза в интервале глубин 93.5–95.8 м. Карбонатная руда серая до темно-серой, кусковая, пористая, кавернозная. Пустоты округлые, обусловлены формой выщелоченных пизолитов и оолитов. Карбонат в массе скрыто- и мелкокристаллический, возле пустот раскristаллизован, вмещает крупные зерна кварца и глауконита. Каменистые куски руды заключены в глинисто-карбонатную массу, содержащую большое количество зерен кварца и глауконита.

Данные химического состава изученных руд приведены в табл. 8.1. В целом по разрезу от подошвы к кровле горизонта в рудах отмечается уменьшение содержания MnO и Fe_2O_3 и увеличение CaO и CO_2 . Причем распределение содержаний MnO и Fe_2O_3 внутри разреза аналогичны друг другу. Изменение содержания CaO соответствует распределению CO_2 . В грубом приближении можно отметить обратную зависимость между содержаниями Mn и Fe, Ca и CO_2 . Это, по-видимому, может свидетельствовать о присутствии карбоната кальция в составе этих руд.

Изотопные данные и их обсуждение. Все полученные изотопные данные приведены в табл. 8.2 и показаны на рис. 8.10 (близкие значения были получены Дж. Хейном и Б. Болтоном [Hein, Bolton, 1992]). При их рассмотрении прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что карбонатные руды разных площадей по изотопному составу не различаются и имеют одни и те же изотопные особенности. Этот факт свидетельствует о едином механизме и аналогичных условиях карбонатного марганцевого рудообразования в пределах рассматриваемой территории.

Таблица 8.1

Химический состав (в мас. %) карбонатных марганцевых руд Никопольского марганцеворудного бассейна и данные пересчёта его на карбонатное вещество (составила Ж.В. Домбровская)

№ образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (общ)	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO ₂	MnO	MgO
Александровский карьер								
600	17.74	3.40	2.08	-	-	13.50	16.73	4.36
1619	6.44	1.78	0.98	-	-	6.30	37.06	3.06
1622	4.90	1.38	1.54	-	-	1.71	38.71	2.60
1623	11.54	2.32	3.88	-	-	1.69	25.60	3.06
1624	12.46	1.86	9.40	-	-	0.87	27.69	1.58
594	15.05	2.27	1.60	-	-	0.61	31.65	2.30
1625	7.52	1.70	2.80	-	-	1.14	36.70	1.76
Алексеевский карьер								
560	13.68	2.71	-	0.57	1.05	Нет	16.55	3.17
Богдановский карьер								
574	11.28	1.58	1.17	-	-	10.21	22.76	3.10
576	17.08	1.98	13.35	-	-	1.65	21.84	3.10
Грушевский карьер								
609	9.31	1.68	5.69	-	-	12.10	27.65	3.38
Больше-Токмакское месторождение								
Скважина 5512, гл. 93.50-95.65 м								
1628	7.30	2.06	1.54	-	-	1.60	29.92	2.38
1629	7.84	1.72	2.48	-	-	1.38	29.75	1.84
1630	4.78	1.66	2.20	-	-	0.97	27.21	1.98
1631	6.36	2.12	4.08	-	-	0.98	44.64	1.64
1632	4.94	1.68	2.72	-	-	4.60	39.20	1.48
Скважина 5545, гл. 106.90 м								
1633	6.74	2.14	2.88	-	-	1.85	29.73	1.62
Скважина 1279, гл. 48.20-50.70 м								
726	5.07	2.06	-	1.48	2.51	Не обн.	36.43	2.18
723п	2.17	0.57	-	0.42	2.28	“	50.80	1.03
723	2.76	0.93	-	Нет	2.81	“	44.73	1.63
720	5.41	1.39	-	1.39	2.24	“	42.80	1.86
Скважина 5521, гл. 106.0-108.0 м								
737	5.78	1.99	-	0.51	2.53	“	36.55	1.59
734	5.22	1.81	-	3.19	2.90	“	30.73	2.39
732	8.99	1.89	-	8.04	1.88	“	23.22	1.78
730	12.34	2.17	-	2.95	2.49	“	24.48	2.09
Скважина 5491, гл. 93.40-95.10 м								
659	4.50	1.95	-	0.37	2.21	“	38.42	2.05
658	6.24	1.89	-	Нет	2.16	“	34.60	2.06
657	5.31	1.60	-	0.67	2.37	“	33.19	2.05

Таблица 8.1 (продолжение)

№ образца	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	MnCO ₃
Александровский карьер							
600	12.60	0.79	0.86	22.16	3.48	1.97	27.12
1619	8.79	0.22	0.54	32.14	Неопр.	Неопр.	60.06
1622	12.10	0.18	0.52	36.55	""	62.74	
1623	17.24	0.18	0.60	32.25	""	41.49	
1624	14.04	0.14	0.48	28.60	""	44.86	
594	13.47	0.19	0.56	29.04	1.34	1.14	48.20
1625	12.94	0.16	0.38	34.13	Неопр.	Неопр.	59.21
Алексеевский карьер							
560	26.38	0.20	0.34	32.34	1.33	0.56	26.32
Богдановский карьер							
574	14.96	0.35	0.54	30.11	1.65	1.07	36.89
576	10.30	0.29	0.50	24.64	2.52	2.25	35.40
Грушевский карьер							
609	9.95	0.34	0.59	23.00	2.93	2.17	39.11
Больше-Токмакское месторождение							
Скважина 5512, гл. 93.50-95.65 м							
1628	18.12	0.12	0.42	35.40	Не опр.	Не опр.	48.47
1629	19.18	0.14	0.36	34.15	"	"	48.20
1630	24.04	0.12	0.38	37.71	"	"	44.08
1631	5.62	0.12	0.46	34.30	"	"	72.32
1632	8.84	0.10	0.40	33.38	"	"	63.50
Скважина 5545, гл. 106.9 м							
1633	18.28	0.18	0.36	34.05	"	"	48.16
Скважина 1279, гл. 48.2-50.7 м							
726	13.07	0.17	0.27	31.89	0.92	1.50	56.45
723п	4.38	0.08	0.10	34.30	0.79	1.68	80.57
723	8.55	0.10	0.17	34.36	0.83	1.60	72.50
720	7.09	0.11	0.26	32.86	1.60	1.23	69.37
Скважина 5521, гл. 106.0-108.0 м							
737	13.95	0.18	0.30	32.27	1.65	0.94	59.64
734	16.31	0.12	0.30	32.58	1.74	1.17	49.81
732	20.01	0.15	0.33	30.23	2.09	1.28	37.63
730	18.74	0.14	0.35	30.43	1.47	1.16	39.68
Скважина 5491, гл. 93.40-95.10 м							
659	12.24	0.13	0.27	34.19	1.09	0.98	62.27
658	15.05	0.20	0.33	33.55	1.26	0.98	56.08
657	16.72	0.14	0.29	34.08	1.70	0.72	53.79

Таблица 8.1 (окончание)

№ образца	CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	Сумма карбонатов	Примеси
Александровский карьер					
600	22.50	3.57	Нет	53.19	46.82
1619	15.70	4.26	“	79.96	20.04
1622	21.61	5.43	0.30	90.08	9.92
1623	30.79	5.36	Нет	77.64	22.36
1624	25.13	0.60	“	70.59	29.41
594	24.05	Нет	“	72.25	27.75
1625	23.16	2.67	“	85.04	14.96
Алексеевский карьер					
560	47.11	2.56	“	76.49	23.51
Богдановский карьер					
574	26.71	6.51	2.16	72.27	27.73
576	18.39	5.71	Нет	59.50	41.50
Грушевский карьер					
609	17.77	Нет	“	56.88	43.12
Больше-Токмакское месторождение					
Скважина 5512, гл. 93.50-95.65					
1628	32.43	4.85	“	85.75	14.25
1629	34.33	1.05	“	83.58	16.42
1630	43.03	3.53	“	90.64	9.36
1631	10.06	3.44	1.00	86.82	13.18
1632	15.82	3.11	1.50	85.93	14.07
Скважина 5545, гл. 106.90 м					
1633	32.72	2.25	Нет	83.13	16.87
Скважина 1279, гл. 48.20-50.70					
726	23.34	Нет	“	79.79	20.21
723п	7.82	“	“	88.39	11.61
723	15.27	“	“	87.77	12.23
720	12.66	1.37	“	83.40	16.60
Скважина 5521, гл. 106.0-108.0 м					
737	24.91	Нет	“	80.55	19.45
734	29.13	1.30	“	80.24	19.76
732	35.73	0.19	“	73.55	26.45
730	33.46	0.97	“	74.11	25.89
Скважина 5491, гл. 93.40-95.10 м					
659	21.86	1.37	“	85.50	14.50
658	26.88	0.46	“	83.42	16.58
657	29.86	0.65	“	84.30	15.70

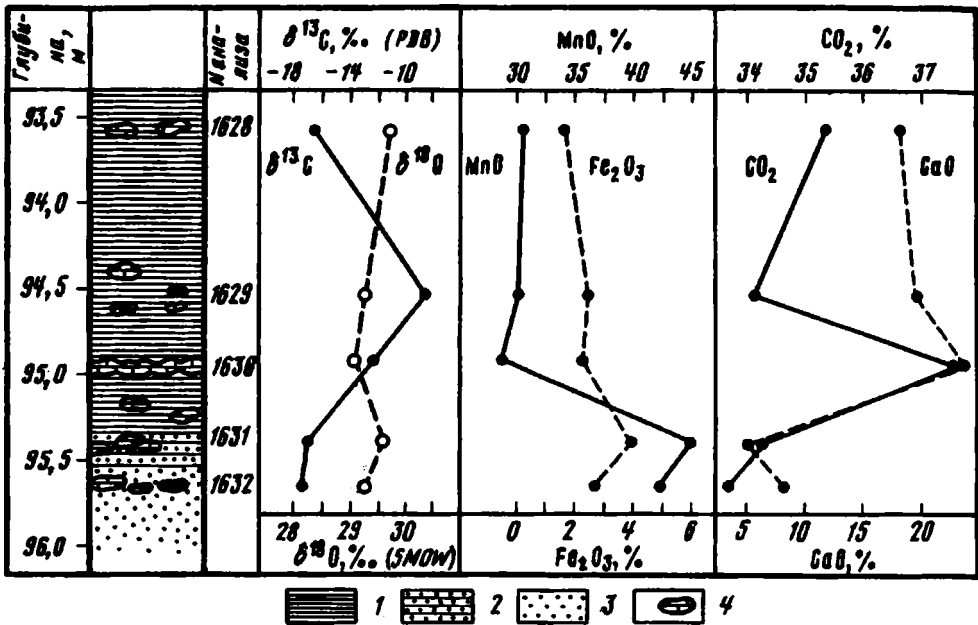


Рис. 8.9. Изотопный и химический состав карбонатных марганцевых руд из скв. 5512.
1 – глина; 2 – алевролит; 3 – песок; 4 – карбонатные рудные желваки.

На фоне относительно узкого диапазона вариаций изотопного состава кислорода ($\delta^{18}\text{O}=26.4\text{--}1.8\text{‰}$) значения $\delta^{13}\text{C}$ в изученных породах варьируют в довольно широком интервале ($-24.6\text{--}-4.9\text{‰}$). Причем, такой широкий спектр изотопных отношений углерода характерен не только для отдельных рудных полей, но его можно видеть даже в пределах одного конкретного разреза (см. рис. 8.8 и 8.9). Также не различаются по изотопному составу выделенные нами по внешним признакам два типа плотных карбонатных руд. Поэтому на гистограмме (рис. 8.11) и графике (см. рис. 8.10) они не разделены между собой и обозначены одним и тем же знаком.

Одной из примечательных особенностей изученных пород является то, что все они без исключения характеризуются более легким изотопным составом углерода по сравнению с осадочными морскими карбонатами. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для них опускаются до величин, близких (или, в некоторых случаях, даже аналогичных) углероду органического вещества. В целом изотопный состав углерода изученных проб заключен в промежуточной области значений $\delta^{13}\text{C}$, ограниченной, с одной стороны, углеродом нормально-осадочного морского, а с другой – биогенного ($\text{C}_{\text{орг}}$) генезиса (см. рис. 8.10).

Это обстоятельство позволяет говорить о смешанном источнике углерода карбонатных руд. Очевидно, одним из источников служит окисленный до CO_2 углерод органического происхождения. В этом случае становится понятным и тот факт, что в изученных рудах практически отсутствует $\text{C}_{\text{орг}}$ – он «выгорел» во время диагенеза, а образованная CO_2 пошла на формирование рудных карбонатных стяжений. Это под-

Таблица 8.2

**Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных марганцевых руд
Никопольского марганцеворудного бассейна**

№ анализа	№ образца	Характеристика и место отбора руды	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
Западная рудоносная площадь Александровский карьер				
2170	593	Темно-серая, плотная	-9.3	27.6
2171	594	Серая, пористая	-7.0	28.6
2172	595	Темно-серая, плотная, ячеистая	-10.3	30.5
2173	596	Темно-серая, плотная	-11.4	28.0
2174	597	Плотная, ячеистая, обохренная	-10.1	28.5
2230	920п	Темно-серая, плотная	-8.2	30.4
2231	920р	Светло-серая, рыхлая	-10.0	26.3
2232	921	Серая, плотная, мелкоячеистая	-7.2	29.2
2233	922	Темно-серая, плотная, ячеисто-кавернозная	-7.9	30.8
1619	1813-1в	Окисно-карбонатная	-9.5	29.0
1622	1814	То же	-11.8	28.4
1624	18156	Плотная, карбонатная	-6.8	29.5
1625	1816	То же	-8.5	30.3
1935	1915	«	-6.0	30.3
Алексеевский карьер				
1926	1906/9	Кавернозная, карбонатная	-5.7	28.6
2151	560	Карбонатная, слабоуплотненная	-12.6	28.4
2152	563	То же	-11.2	27.2
Богдановский карьер				
2169	576	Светло-серая, пизолитовая, рыхлая	-7.9	28.6
1930	1910/20	Плотная, карбонатная	-8.8	28.4
1931	1911/21	То же	-10.8	27.2
Восточная рудоносная площадь Грушевский карьер				
2235	956	Темно-серая, плотная, пизолитовая	-9.1	30.8
2236	957	То же	-9.7	28.3
2237	959	«	-9.6	30.5
2238	971	Запесоченная, карбонатная	-10.9	29.2
1969	955к	Пизолит, сильно выщелоченный	-10.3	31.0
1967	958к	Пизолит, окисно-карбонатный	-9.5	30.7
1968	958к	Цемент	-10.1	30.4
1936	1916/32	Карбонатная	-7.9	28.3
1969	955к	Розовый карбонат из окисно-карбонатной руды	-10.3	31.0
2264	955к	Пизолит, сильно выщелоченный	-10.0	27.9
2162	960	Темно-серая, плотная	-16.1	27.2
2163	961	Мелкопористая, темно-серая	-12.8	29.7
2164	962	Темно-серая, ячеистая	-12.0	28.0
2165	963	Темно-серая, мелкоячеистая	-11.4	30.0
2166	968	Темно-серая, ячеистая	-7.3	30.2

Таблица 8.2 (продолжение)

2167	969	Темно-серая, мелкие плотные карбонатные стяжения	-12.5	29.9
2153	605	Коричневато-серая, пизолитовая, карбонатная	-9.3	28.5
2155	609	То же	-13.8	28.2
Шахта 9-10				
2168	549	Серая каменистая с коричневыми пизолитами	-14.4	28.0
2159	623	Коричневато-серая, рыхлая, карбонатная	-11.7	28.9
2157	624	Крупнопизолитовая, каменистая	-9.1	28.9
Больше-Токмакская рудоносная площадь				
Скв. 5512				
1628	1818	Кусковая; 93.5 м	-8.6	28.7
1630	1820	Кавернозно-ячеистая; 95.0 м	-12.2	28.2
1629	1819	То же; 94.6 м	-8.6	28.7
1631	1821	Кусковая; 95.4 м	-16.6	29.3
1632	1822	Кусковая, кавернозная; 95.65 м	-17.3	28.6
Скв. 5545				
1633	1823	Кусковая; 106.9 м	-7.6	29.0
Скв. 5537				
1634	1824	Оолитовая; 115.5 м	-9.8	29.5
1635	1825	Кусковая; 115.8 м	-7.9	27.8
Скв. 5491				
1638	1827	Кусковая; 93.45 м	-9.5	28.6
1639	1828	То же; 93.8 м	-7.2	29.5
1640	1829	« , 94.3 м	-13.3	29.6
1641	1830	Массивная; 94.8 м	-15.3	29.4
Скв. 1279				
2158	720	Пизолитовая, каменистая, Пизолит; 50.6 м	-14.5	26.0
2193	722	Коричневато-серая, рыхлая	-24.4	26.2
1883	723п	Карбонатные пизолиты из каменистой карбонатной руды; 49.6 м	-12.1	25.8
2159	723	Каменистая, пизолитовая цементирующая масса; 49.6 м	-17.0	27.8
2194	724	Серая, плотная, пизолитовая, конкреционная; 49.4 м	-15.5	26.2
2195	725	Темно-серая, плотная, кавернозная; 48.8 м	-13.8	30.4
2196	726	Плотная с серыми пизолитами; 48.4 м	-8.6	30.7
Скв. 6300				
1973	864к	Цементирующий розовый карбонат грубозернистого песчаника; 48.4 м	-13.7	27.4

Таблица 8.2 (продолжение)

		Скв. 6179		
1974	893к	Вторичный розовый карбонат из пустот в окисной руде; 125.0 м	-14.8	26.4
		Скв. 4496		
2176	699	Рыхлая, песчанистая; 93.4 м	-13.4	26.8
2177	700п	Темно-серая, плотная, пизолитоячеистая; 93.3 м	-8.5	30.6
2178	700р	Пизолитовая, слабоуплотненная; 93.3 м	-13.0	25.8
2179	701п	Пизолит; 93.2 м	-17.3	24.6
2180	701р	Светло-серая, рыхлая (гнездо в глине); 93.2 м	-17.1	25.6
2181	702п	Темно-серая, плотная; 92.6 м	-9.2	31.1
2182	702р	Серая, уплотненная; 92.6 м	-15.7	28.8
2183	703п	Темно-серая, плотная, пизолитовая; 92.3 м	-15.8	28.8
2184	703р	Серая, стяжения в глине; 92.3 м	-15.2	29.8
2185	705	Серая, рыхлая, гнездо в глине; 91.2 м	-4.9	29.1
		Скв. 5161		
2186	708	Темно-серая, каменная; кусочки в глине; 96.6 м	-15.0	27.1
2187	709р	Серая, мелкие стяжения в глине; 96.8 м	-7.1	30.4
2188	710	Темно-серая, плотная; 97.0 м	-14.4	28.0
2189	711	Темно-серая, плотная, редкаячеистая; 97.2 м	-12.6	30.4
2190	712	Светло-серый алевролит; 97.5 м	-2.5	25.0
		Скв. 6422		
2161	919	Темно-серая, плотная; 115.5 м	-18.0	29.0
		Скв. 5722		
2267	976к	Пизолиты мелкие, светло-серые, плотные; 110.7 м	-8.1	25.4
2239	976	Темно-серая, каменистая, пизолитовая, запесоченная; 110.7 м	-15.5	27.9
		Скв. 5194		
2197	727	Темно-серая, запесоченная, ячеистая; 119.8 м	-18.9	29.9
		Скв. 5521		
2198	730	Серая, плотная, пизолито-ячеистая; 107.8 м	-13.5	29.3
2199	731	Серая, рыхлая; 107.5 м	-12.6	25.9
2200	732	Темно-серая, пизолито-конкреционная; 107.3 м	-11.7	30.7
2201	733	Темно-серая, мелкаячеистая; 107.1 м	-10.8	30.1
2202	734	Темно-серая, конкреционная; 106.7 м	-14.4	28.2
2204	737	Темно-серая, ячеистая; 106.0 м	-8.4	30.2
2205	738	Серая, рыхлая; 105.8 м	-11.5	27.3
		Скв. 5283		
2207	746	Темно-серая, каменистая, пизолито-ячеистая; 92.5 м	-10.8	29.5
		Скв. 5462		
2208	749п	Темно-серая, плотная, с пизолитами; 62.0 м	-8.7	30.8
2209	947р	Серая, рыхлая; 62.0 м	-15.9	27.3

Таблица 8.2 (продолжение)

		Скв. 6522		
2210	815	Серо-коричневая, плотная; 107.6 м	-8.7	29.2
2211	816	Серая, плотная, сильно запесоченная; 107.8 м	-14.5	29.3
2212	817	Серая, каменистая, ячеистая; 108.2 м Скв. 6088	-8.3	29.8
2213	824	Серая, каменистая, с пизолитами; 91.4 м	-17.6	31.8
2214	825	Коричневато-серая, каменистая, с коричневым пизолитом; 91.5 м	-15.7	27.8
2215	826	Серая, каменистая, оолитовая; 91.6 м	-9.9	27.9
2216	827	Серая, плотная, с пизолитом; 91.8 м	-15.1	28.3
		Скв. 6049		
2217	837	Серая, рыхлая, пизолит; 110.0 м	-14.8	28.7
		Скв. 6076		
2218	841	Серая, каменистая, оолитовая; 100.9 м	-12.8	27.7
		Скв. 6468		
2219	847	Серая, каменистая, мелкоячеистая; 115.2 м	-10.3	30.6
2220	848	Серая, каменистая, редкопизолитовая, конкреционная; 115.6 м	-10.0	28.9
2260	848к	Пизолит темно-серый, выщелоченный; 115.6 м	-14.9	26.8
2221	849	То же	-16.6	26.5
2222	850	Темно-серая, каменистая, с редким пизолитом, выщелоченная; 116.8 м	-14.5	25.9
		Скв. 9-V		
2223	877	Темно-серая, плотная, мелкооолитовая; 100.5 м	-9.8	30.1
2224	878п	Темно-серая, плотная, кавернозная; 101.0 м	-9.8	29.8
2226	879	То же; 102.0 м	-13.7	30.6
2227	880	Коричневато-серая, землистая; 102.5 м	-11.2	31.0
2228	881	Темно-серая, плотная, ячеистая; 103.0 м	-13.9	27.8
2261	881к	Пизолит темно-серый, выщелоченный; 103.0 м	-13.6	25.6
2229	882	Серая, рыхлая, с оолитами; 103.5 м	-14.0	26.6
2262	882к	Пизолиты рыхлые; 103.5 м	-15.0	25.8
2160	883	Коричневато-серая, ячеистая; 104.0 м	-14.1	25.3
2263	885к	Пизолит темно-серый, рыхлый; 102.0 м	-17.8	27.9
2240	980	Темно-серая, плотная, кавернозная; 103.0 м	-11.6	29.4
2241	981	Темно-серая, плотная, пизолито-ячеистая; 103.4 м	-10.1	29.5
2242	982	Темно-серая, плотная, кавернозная, 103.8 м	-8.3	29.5
2243	983	То же, 104.2 м	-11.0	29.4
2244	984	Серая, рыхлая, ячеистая; 104.6 м	-12.4	26.5
2245	985	Серая, уплотненная, оолитовая; 104.8 м	-11.8	28.7
2246	986	То же; 105.0 м	-10.9	28.8
2247	987	Темно-серая, плотная, кавернозная; 105.2 м	-13.6	31.0
		Скв. 6516		
2248	1000	Серая, каменистая, оолитовая; 118.9 м	-13.0	31.1
2249	1001	Серая, каменистая, пизолито-ячеистая; 119.0 м	-8.1	31.4

Таблица 8.2 (окончание)

2250	1002	Серая, землистая; 119.1 м	-24.1	29.4
2251	1003	То же; 119.2 м	-13.3	28.0
		Скв. 6042		
2252	845	Песчаник с розовым родохрозитовым цементом; 124.45 м	-13.8	25.9
		Скв. 6456		
2253	869	Серая, оолитовая, слабоуплотненная; 125.4 м	-14.3	27.6
2254	870	Серая, каменистая, пизолитовая; 125.65 м	-13.1	29.2
2255	871	Серая, рыхлая, оолитовая; 125.9 м	-10.5	28.5
		Скв. 5045		
2257a	713	Серая, плотная, пизолитовая; участок темного цвета; кальцит; 45.0 м	-10.6	29.0
2257б	713	То же; родохрозит	-10.1	29.6
2258	713	То же; участок светло-серого цемента, родохрозит	-13.7	29.1
2256	713	То же, пизолит	-14.7	27.5
		Скв 5462		
2259	749к	Пизолит плотный, светлый; 62.0 м	-16.8	29.1

тверждается и положительной корреляцией изотопного состава углерода, и содержания MnO в рудах (рис. 8.12).

В былой богатой органической жизнью рудоносной терригенной толще сомневаться не приходится, поскольку в составе рудных стяжений часто сохраняются органические остатки, в том числе и ядра двухстворчатых моллюсков, выполненных рудным веществом (рис. 8.13), а также минерализованные микробные остатки (рис. 8.14).

Другим источником углерода, характеризующимся тяжелым изотопным составом, может быть только углекислота карбонатов, осажденных в изотопном равновесии с бикарбонатом морской воды. Таковой может быть CO₂: 1) раковин моллюсков, которые к настоящему времени полностью растворены (на их месте в рудном веществе часто отмечаются пустоты в форме бывших створок (см. рис. 8.13 б, г) и 2) некогда рассеянное в породе тонкодисперсное карбонатное вещество (хемогенный карбонат, карбонатные скелеты простейших организмов и т.д.). Карбонат этого источника подвергся растворению и перераспределению во время образования рудного вещества на стадии раннего диагенеза.

Анализируя распределение изотопного состава углерода внутри конкретных разрезов (см. рис. 8.8, 8.9), какой-либо устойчивой закономерности от подошвы к кровле рудной толщи установить не удастся. Вариации величин δ¹³C носят хаотичный характер. Мы видим, что даже при незначительном удалении проб друг от друга (первые дециметры) изотопный состав углерода в них отличается довольно сильно (на 5–10‰). Существенные вариации отмечаются также и в пределах одного штуфа (обр. 713, ан. 2256–2258). Это свидетельствует о том, что углекислота в момент образования карбоната марганца внутри рудного горизонта по изотопному составу гомогенизирована не была. Ее состав целиком определялся локальными условиями, и прежде всего соотношением углерода исходно осадочного и биогенного (C_{орг}) происхождения.

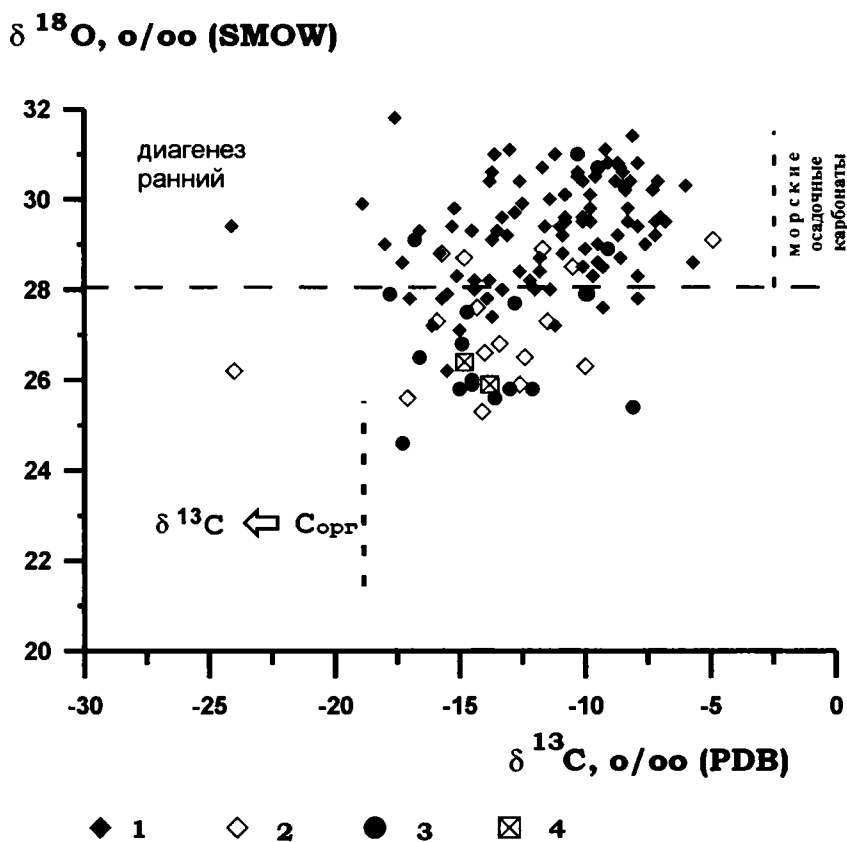


Рис. 8.10. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных рудах Никопольского месторождения. 1 – плотные; 2 – рыхлые; 3 – пизолиты; 4 – вторичный карбонат.

Этот вывод в некоторой степени подтверждается и найденной в рудах из некоторых разрезов, как уже отмечалось, положительной корреляцией в распределении содержаний MnO , и обратной – с содержаниями CaO , и их изотопного состава углерода (рис. 8.15). Эта корреляция заключается в том, что руды с максимальными содержаниями марганца характеризуются, как правило, и наиболее низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$, а наиболее высокие концентрации кальция отмечаются в рудах с наиболее тяжелым изотопным составом углерода.

В некоторых случаях также отмечается зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержаний CO_2 в породе – например, в рудах Александровского карьера и скв. 1279 (рис. 8.16).

Очевидно, наблюдаемая закономерность может соблюдаться только при том условии, что содержание равновесного с морской водой изотопно тяжелого карбоната раковин моллюсков и других организмов в осадках было распределено равномерно. Тогда все вариации изотопного состава углерода будут определяться степенью участия в строении рудного вещества изотопно легкой углекислоты, образованной за счет

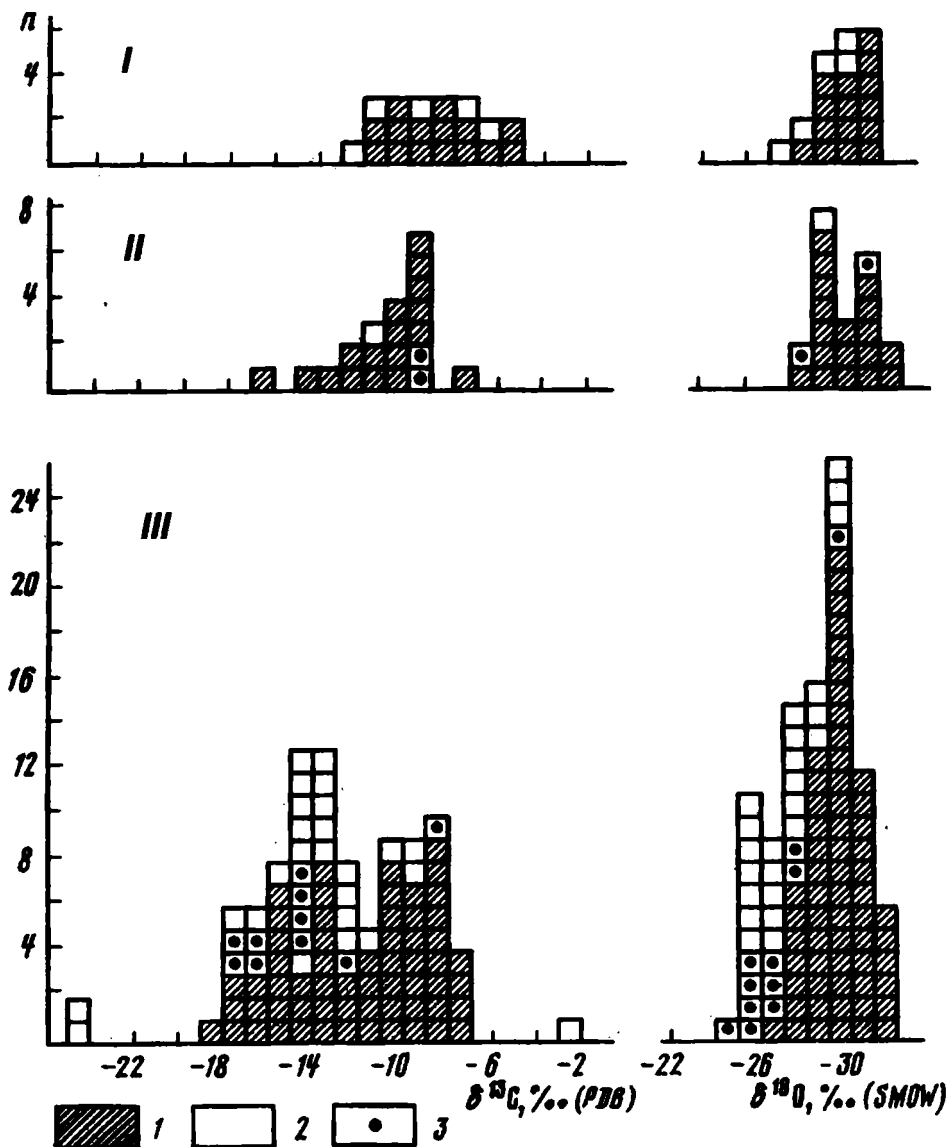


Рис. 8.11. Гистограмма распределения значений $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в карбонатных рудах разных площадей Никопольского месторождения.

Рудоносные площади: I – Западная; II – Восточная; III – Больше-Токмакская. n – число измерений; 1 – каменистые руды; 2 – рыхлые руды; 3 – пизолиты.

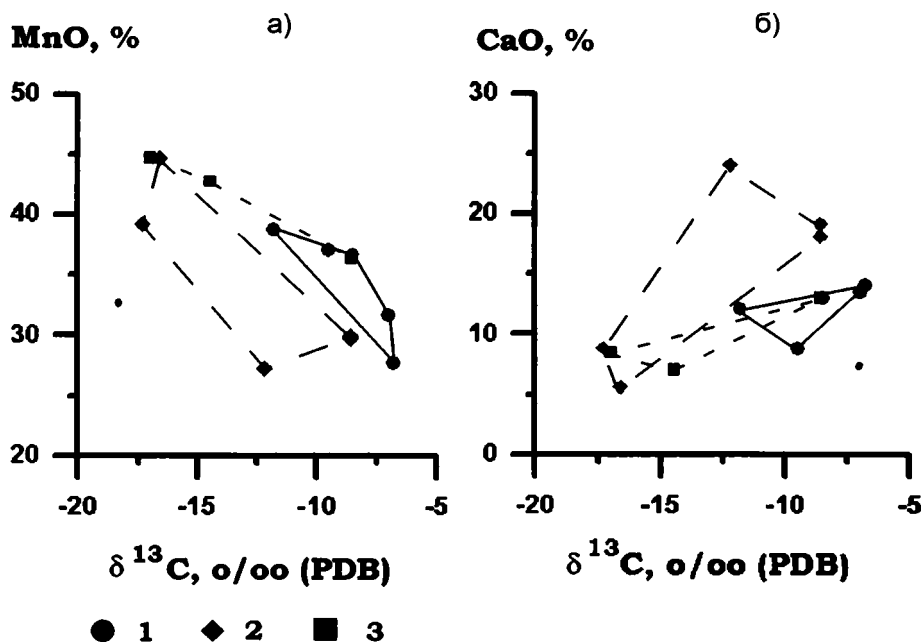


Рис. 8.12. Зависимость изотопного состава углерода и содержания MnO (а) и CaO (б) в карбонатных рудах никопольского месторождения.

1 – Александровский карьер; 2 – скв. 5512; 3 – скв. 1249.

окисления в диагенезе органического вещества. В природных объектах, по всей видимости, эти условия соблюдаются не всегда.

Изотопный состав кислорода в каменистых карбонатных марганцевых рудах относительно стабилен и варьирует, главным образом, в интервале 28...31‰. Такие значения $\delta^{18}\text{O}$ характерны для карбонатов, находящихся по кислороду в равновесных условиях с морской водой при температурах, близких к нормальным (10–20°C) [Friedman, O'Neil, 1977].

В то же время осветленные рыхлые руды характеризуются более легким изотопным составом кислорода. Это отчетливо видно на гистограммах (см. рис. 8.11) и графике (см. рис. 8.10) в смещении экспериментальных точек в сторону более низких величин $\delta^{18}\text{O}$. Причиной этого изотопного сдвига является их более позднее происхождение за счет преобразования каменистых руд на стадии, по-видимому, позднего диагенеза. В этих условиях образующиеся в осадке аутигенные глинистые минералы связывают тяжелый изотоп ^{18}O , а поровые воды зоны диагенеза соответственно обогащаются легким [Savin, Epstein, 1970; Yen, Savin, 1976]. Поэтому вновь образованный карбонат в такой обстановке будет характеризоваться и более низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$.

Одновременно с этим изотопное облегчение позднедиагенетических карбонатов может быть обусловлено и незначительным повышением температуры их образования. Мы вправе это ожидать, поскольку по мере накопления осадка в морском бассейне

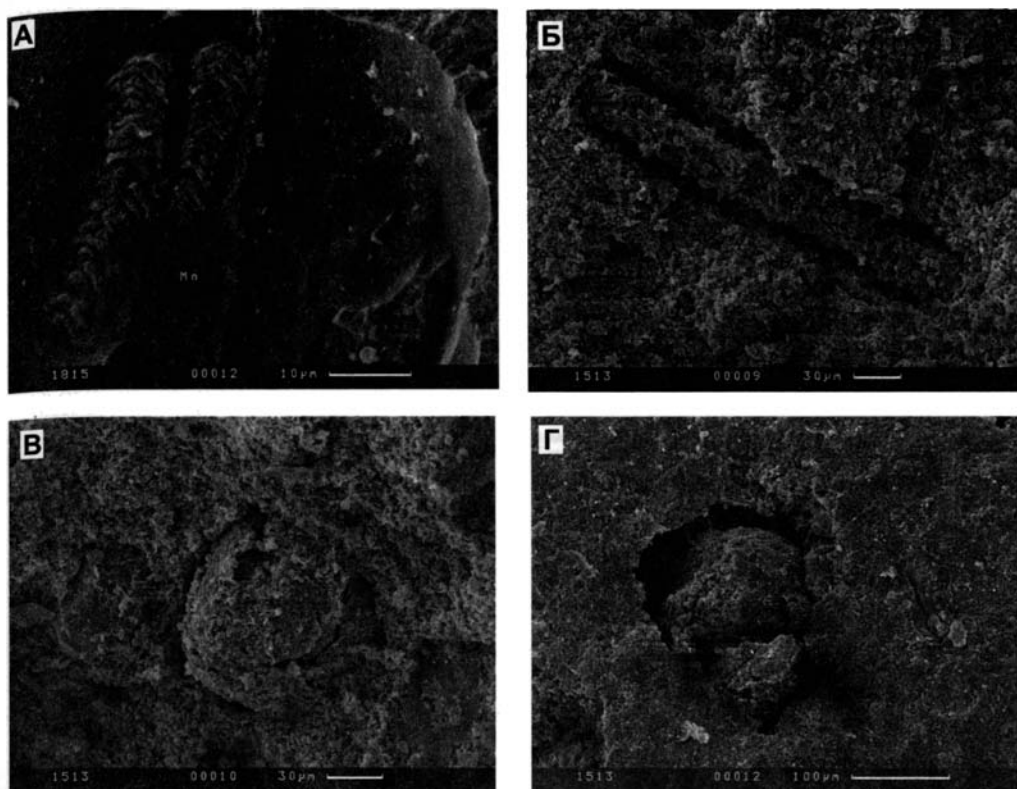


Рис. 8.13. Неопределимые остатки мелкой фауны в составе марганцевых карбонатных пород, Никопольское месторождение, Александровский карьер (СЭМ, авторы: Е.А. Жегалло, Э.Л. Школьник). А – обр 1815 (5/83); Б-Г – обр. 1513.

не и общего погружения толщи осадочных пород может происходить незначительное повышение температуры.

Другой причиной облегчения изотопного состава кислорода рыхлых марганцевых руд может быть их образование (точнее – преобразования) на постдиагенетической стадии литогенеза. Понижение значений $\delta^{18}\text{O}$ в этом случае может быть следствием присутствия в пробах вновь образованных постдиагенетических кальцита и родохрозита с более низкими изотопными отношениями по сравнению с исходным диагенетическим карбонатом. Об этом свидетельствуют единичные данные по изотопному составу вторичного карбоната, характеризующиеся низким изотопным составом углерода и кислорода (см. рис. 8.10). Поэтому незначительная «вытянутость» полей изотопных отношений в сторону более низких величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для разных типов выделенных карбонатов на графике рис. 8.10 может быть обусловлена присутствием в пробе изотопно легкого вторичного карбоната.

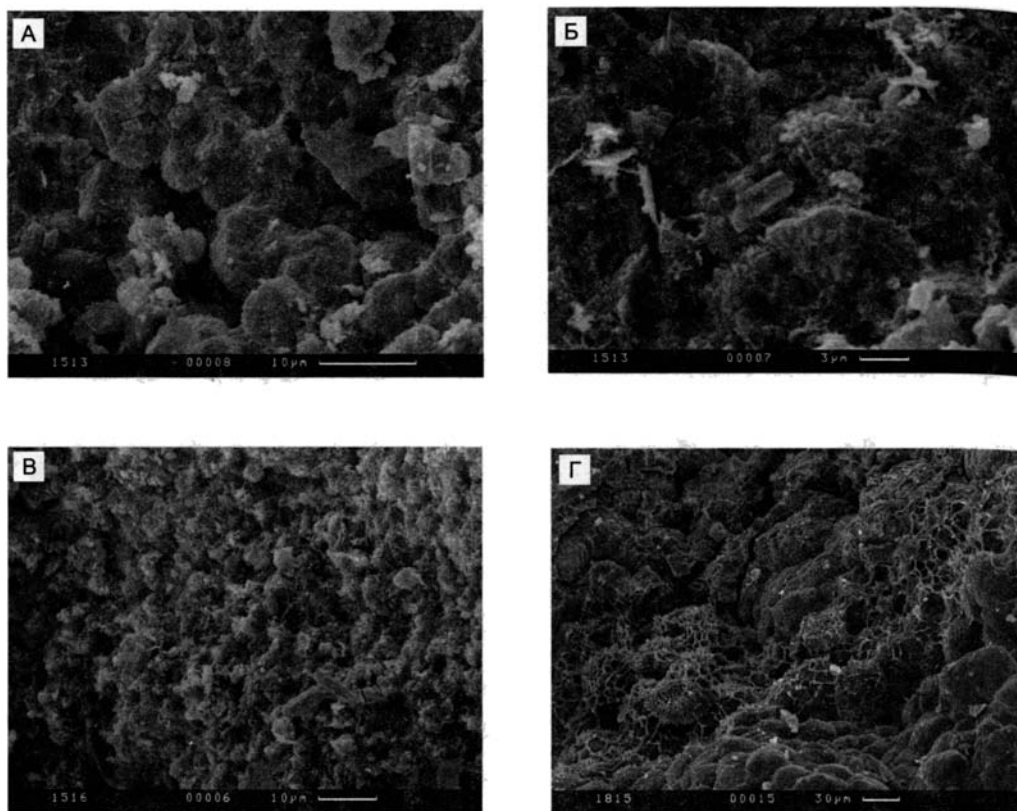


Рис. 8.14. Органогенно-микробиальные текстуры в карбонатах марганца Никопольского месторождения (СЭМ, авторы: Е.А. Жегалло, Э.Л. Школьник).

А, Б – образец 1513, участки при разных увеличениях; В – образец 1516; Г – образец 1815

Источником рудных растворов, приводящих к образованию изотопно легких карбонатов, могут быть воды эллизионного происхождения [Павлов, Домбровская, 1993]. Для выяснения роли эллизионных растворов в данном случае нужны дополнительные изотопные исследования.

Можно полагать, что ответственными за наблюдаемое облегчение изотопного состава кислорода рыхлых осветленных руд по сравнению с «каменистыми» являются именно эти два указанных процесса.

Значительная часть карбонатных пизолитов также характеризуется более низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению с каменными рудами. Принимая во внимание результаты микроскопического изучения (в шлифах) и изотопные данные, можно, так же как и для рыхлых осветленных руд, говорить об их постдиагенетическом или эллизионном (катагенетическом) происхождении. В то же время не исключается принципиальная возможность для части из них и более раннего образования в опресненных условиях мелководья. Возможно также, что в последнем случае температуры образо-

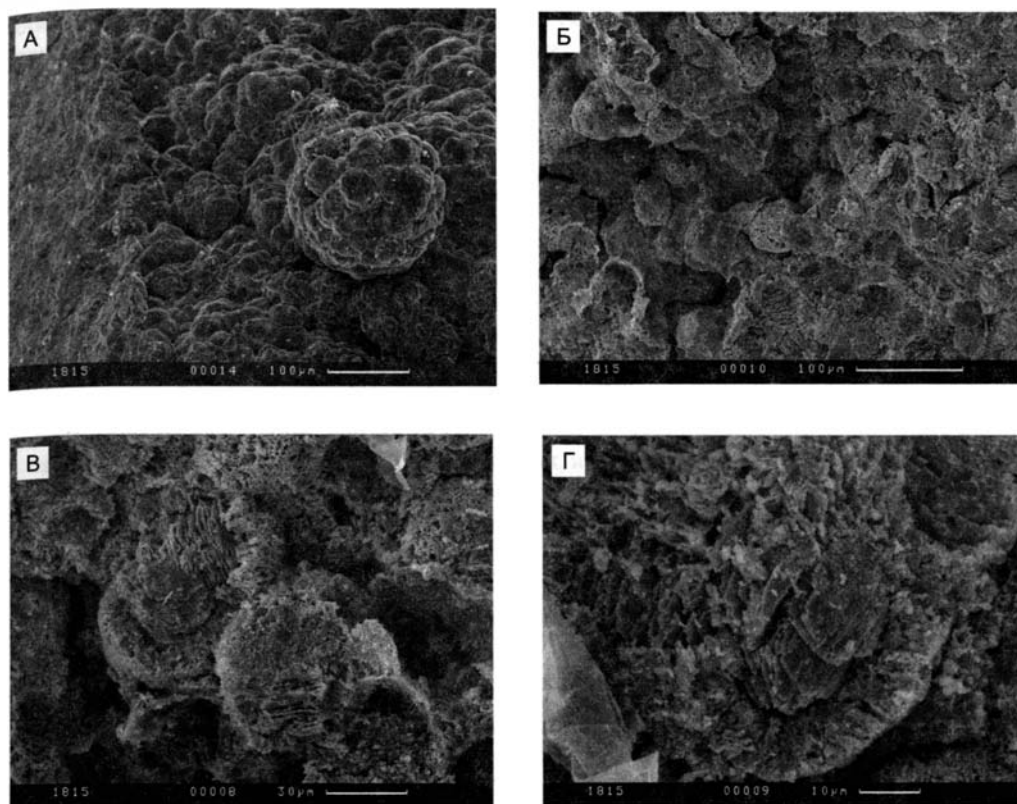


Рис. 8.15. Предположительно микробные текстуры в карбонатах марганца Никопольского месторождения (СЭМ, авторы: Е.А. Жегалло, Э.Л. Школьник).
Образец 1515. А-Г – участки при разных увеличениях

вания пизолитов могли быть несколько выше по сравнению с теми, при которых происходило формирование каменистых руд. Ответить на этот вопрос сейчас на основе имеющихся изотопных данных не представляется возможным.

Результаты минералогического и химического изучения, а также данные по изотопному составу углерода и кислорода указывают на диagenетическое происхождение главной массы карбонатных марганцевых руд месторождений Никопольского марганцеворудного бассейна. В некоторых случаях они были переработаны на стадиях позднего диагенеза и, по-видимому, катагенеза.

Этот вывод хорошо согласуется с распространенной точкой зрения об осадочно-диагенетическом происхождении марганцевых месторождений юга бывшего СССР, которая изложена Н.М.Страховым с соавторами [1968] и в целом ряде работ других исследователей [Грязнов, 1956, 1960, 1967; Грязнов, Селин, 1959; Шнюков, 1962; Никопольский..., 1964; Варенцов, 1963, 1964; Варенцов и др., 1967 и др.]. О диагенетической природе никопольских карбонатных марганцевых руд свидетельствуют: 1)

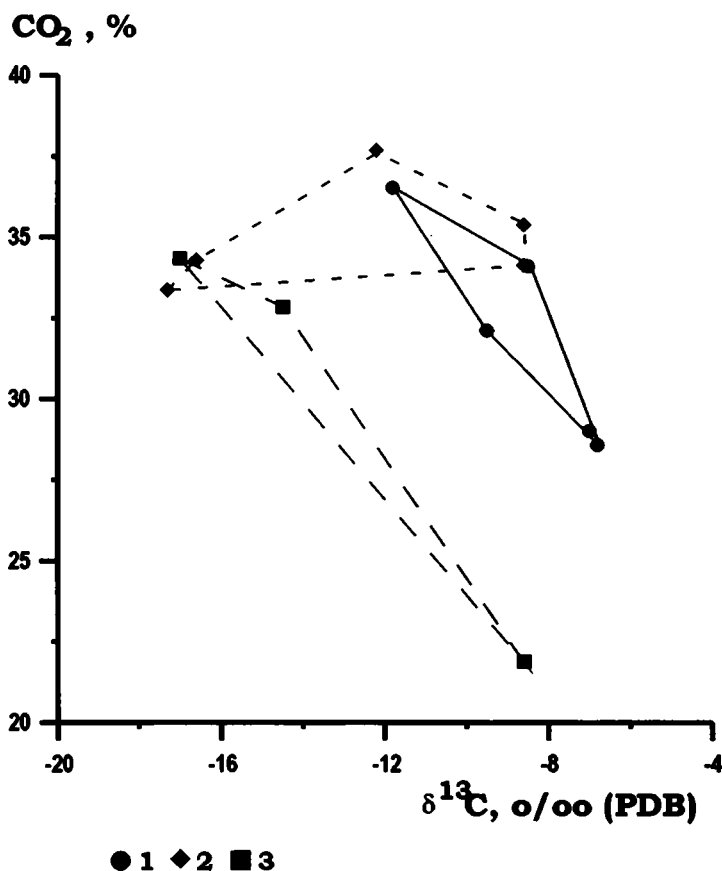


Рис. 8.16. Зависимость изотопного состава углерода от содержания CO_2 в рудах Никопольского месторождения.

1 – Александровский карьер; 2 – скв. 5512; 3 – скв. 1249.

аномальность развития карбонатов среди терригенно-глинистых морских толщ олигоцена; 2) конкреционный характер рудных образований; 3) изотопный состав углерода и кислорода никопольских руд, характерный для карбонатов диагенетического происхождения [Gautier, Pratt, 1986; Longstaff, Ayalon, 1986; Staley, 1986].

Таким образом, результаты изучения изотопного состава никопольских карбонатных марганцевых руд позволяют заключить, что на фоне относительно узкого диапазона вариаций величин $\delta^{18}\text{O}$ (26.4–31.8‰) значения $\delta^{13}\text{C}$ варьируют в довольно широком интервале – от -24.6 до -4.9‰. Такие величины изотопного состава углерода заключены в промежуточной области значений $\delta^{13}\text{C}$, ограниченной, с одной стороны, углеродом морского осадочного, а с другой – биогенного ($\text{C}_{\text{орг}}$) происхождения. Это означает, что углекислота карбонатных марганцевых руд возникла за счет окисления

органического вещества в осадке и растворения органогенного карбоната (в основном раковин моллюсков). Их соотношение зависит от локальных условий и колеблется в широких пределах.

Образование карбонатных марганцевых руд происходило в неравновесных по изотопному составу углерода условиях с растворенным бикарбонатом морской воды. Это свидетельствует об их диагенетическом происхождении и является характерной особенностью диагенетического карбонатообразования.

Данные по изотопному составу кислорода позволяют предположить, что темно-серые каменистые руды по сравнению с измененными возникли на ранней стадии диагенеза при участии в их образовании кислорода, равновесного с морской водой, что характерно для верхних слоев осадка (зон раннего диагенеза). Изменение этих руд, выразившееся в их осветлении, выщелачивании, разрыхлении, раскристаллизации, выполнении пустот (ячеек, пор, трещин) вторичным кристаллическим карбонатом, произошло на постраниагенетической (или катагенетической) стадии(ях) жизни осадка в условиях циркуляции подземных вод, возможно, при более высоких температурах и не имеющих связи с наддонными морскими водами, или позднее, с участием преобразующих растворов с более легким изотопным составом кислорода.

8.1.2. Мангышлакское месторождение

Мангышлакское месторождение марганца находится в Западном Казахстане (Восточный Прикаспий) на южном склоне хр. Каратау, а в структурном отношении относится к северному борту Чагырганской синклинали, сопряженной с Каратауским антиклинорием.

Геологическое положение, условия залегания и типы марганцевых пород и руд. В геологическом строении района принимают участие преимущественно кайнозойские отложения (рис. 8.17). Более древние породы мелового, юрского и пермско-триасового возрастов обнажаются в приосевой части Каратауского антиклинория. Марганцевые руды связаны с отложениями олигоцена, мощность которых в районе месторождения составляет около 80 м. В их разрезе обособляются три пакки (снизу вверх): 1) голубовато-серые песчанистые мергели; 2) серые и голубовато-серые пески и алевроиты с рудоносным горизонтом вверху; 3) серые, коричневатые-серые и бурые глины с включениями лимонита и гипса. Им соответственно даны названия: узунбасской (нижний олигоцен), куюлусской и кенджалинской свит (средний олигоцен) [Столяров, 1958]. Породы кенджалинской и куюлусской свит на площади месторождения частично изменены выветриванием. Выше трансгрессивно залегают средне-, верхнемиоценовые и плиоценовые отложения общей мощностью около 100 м. Северо-восточная часть месторождения уничтожена размывом, на юго-западе наблюдается выклинивание рудного тела. Во многих местах рудное тело вскрыто глубокими оврагами.

Отложения рудовмещающей куюлусской свиты на всей площади месторождения, за исключением областей выклинивания, представлены серыми рыхлыми песчано-алевритовыми породами. Обломочный материал здесь составляет до 70% объема породы; он угловатый, почти не окатан. Все признаки свидетельствуют о его поступлении с близлежащей суши, которая в куюлусское время представляла собой вытянутый в северо-западном направлении остров [Яншин, 1950]. Обломочные зерна представлены в основном полевыми шпатами(40–55%), кварцем (30–45%) и облом-

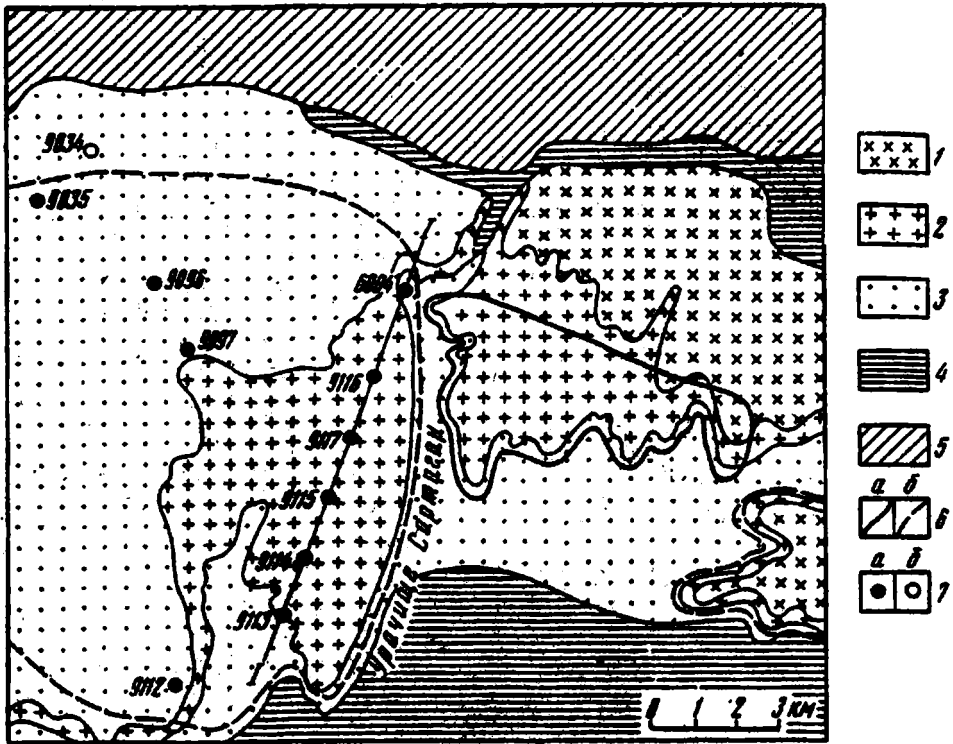


Рис. 8.17. Схематическая геологическая карта Мангышлакского марганцевого месторождения (фрагмент карты, составленный В.И. Лобжанидзе, 1983 г., с изменениями Ж.В. Домбровской).

1 – верхний миоцен, сарматский ярус (N_1s): ракушечные известняки, мергели, глины, в основании конгломераты; 2 – средний миоцен, тортонский ярус, караганский и конкский горизонты ($N_1kr + kn$): глины известковые, песчаники, мергели, конгломераты; 3 – олигоцен, кенджалинская, куюлусская и узунбасская свиты, нерасчлененные (Pg_3): глины, алевриты, пески, марганценозные прослои; 4 – эоцен и палеоцен, нерасчлененные ($Pg_1 + Pg_2$): известняки органогенные, мергели, песчаники; 5 – мел, датский ярус (K_2d): известняки органогенно-детритусовые, мел; 6 – контуры продуктивных пачек (а – Мангышлакское месторождение, б – площади, обогащенные марганцем за пределами месторождения); 7 – буровые скважины (а – рудные, б – безрудные).

ками различных пород (10–15%). В значительном количестве (10–15%) присутствует глауконит. Глинистый цемент сложен монтмориллонитом.

В областях выклинивания породы куюлусской свиты представлены уплотненными карбонатными глинистыми алевритами и мергелями голубовато-серой окраски, слабо запесоченными. В направлении выклинивания рудного тела количество обломочного материала и его размерность уменьшаются и увеличивается содержание глинисто-карбонатного цемента.

Рудная толща мощностью до 20 м приурочена к куюлуусской свите и представляет собой серию из нескольких (до 12) рудных слоев, залегающих среди вмещающих пород (рис. 8.18, 8.19). Рудное вещество находится в виде обособленных стяжений размером от 5 до 60 см, которые часто расположены в слое в один ряд, а также в виде землистой массы, иногда образующей пласты мощностью до 1 м и содержащей отдельные конкреции. Рудный материал играет роль базального цемента песчано-алевритовых пород. За пределами месторождения наблюдается очень резкое и быстрое (на расстоянии 100–300 м) выклинивание продуктивного горизонта: сокращается число рудных слоев до одного-двух и уменьшаются размеры стяжений от указанных до нескольких миллиметров.

Марганцевые руды на Мангышлакском месторождении представлены карбонатами и оксидами марганца, либо являются смешанными. Соответственно можно выделить карбонатный, окисный и окисно-карбонатный типы марганцевых руд. Окисно-карбонатный и окисный типы руд возникли, как показано А.Г. Бетехтиным [1946], а затем и Н.М. Страховым с соавторами [1968], в результате гипергенного окисления карбонатных руд. Они распространены в приподнятой северо-западной части месторождения и вдоль оврагов, вскрывающих рудное тело.

Карбонатные руды представлены плотными стяжениями, заключенными в песчано-алевритовый материал, или рыхлым карбонатным веществом, замещающим глинистый цемент вмещающий пород (рис. 8.20). Стяжения близки по окраске к вмещающим породам, являются сероцветными и отличаются от них повышенной плотностью. Так, карбонатные конкреции имеют объемный вес 2.09–2.35 г/см³ и пористость 14–30%, а вмещающие породы, соответственно, 1.46–1.61 г/см³ при пористости 39–48% (табл. 8.3, 8.4). Как видно из табл. 8.3, карбонатные руды характеризуются непостоянным составом слагающих их компонентов, в частности, по отношению MnCO₃ и CaCO₃ находятся в широком диапазоне; FeCO₃ и MgCO₃ практически отсутствуют. Поскольку рудное вещество является цементом, общее его количество в конкреции зависит от количества терригенной примеси. В северо-восточной части месторождения оно составляет 20–40%, а в областях выклинивания, где количество примеси уменьшается до 20% и менее, количество рудного карбоната возрастает до 83% (табл. 8.3, обр. 14-5).

По данным Е.С. Тихомировой и Е.В. Черкасовой [Тихомирова, 1964; Тихомирова, Черкасова, 1967], карбонатные руды слагаются кальциевым родохрозитом с примесью манганокальцита и кальцита, а на выклинивании рудного горизонта – марганцовистым кальцитом с примесью манганокальцита и реликтами кальциевого родохрозита. При этом значение MnCO₃/CaCO₃ уменьшается с 1.3–4.4 до 0.19. Отмечается полное отсутствие в рудной пачке железистых карбонатов.

При полном выклинивании рудного горизонта на южном борту Чакрырганской синклинали карбонатные стяжения сложены кальцитом с примесью марганцовистого кальцита и доломита.

Почти полное отсутствие органического вещества в рудах и вмещающих терригенных породах продуктивного горизонта, при многочисленных следах былой органической жизни, указывает на интенсивно прошедшие процессы диагенеза.

Вблизи дневной поверхности карбонатные руды в той или иной степени окислены [Бетехтин, 1946; Страхов и др., 1968], вследствие чего содержат концентрически-зональные или пятнистые выделения оксидов Mn (см. рис. 8.20 д, е). Соответственно, М.Е. Бердичевская и В.П. Рахманов [1981] выделили конкреционно-корковый и кусковый пористый текстурно-структурные подтипы марганцевых руд. Наблюдается

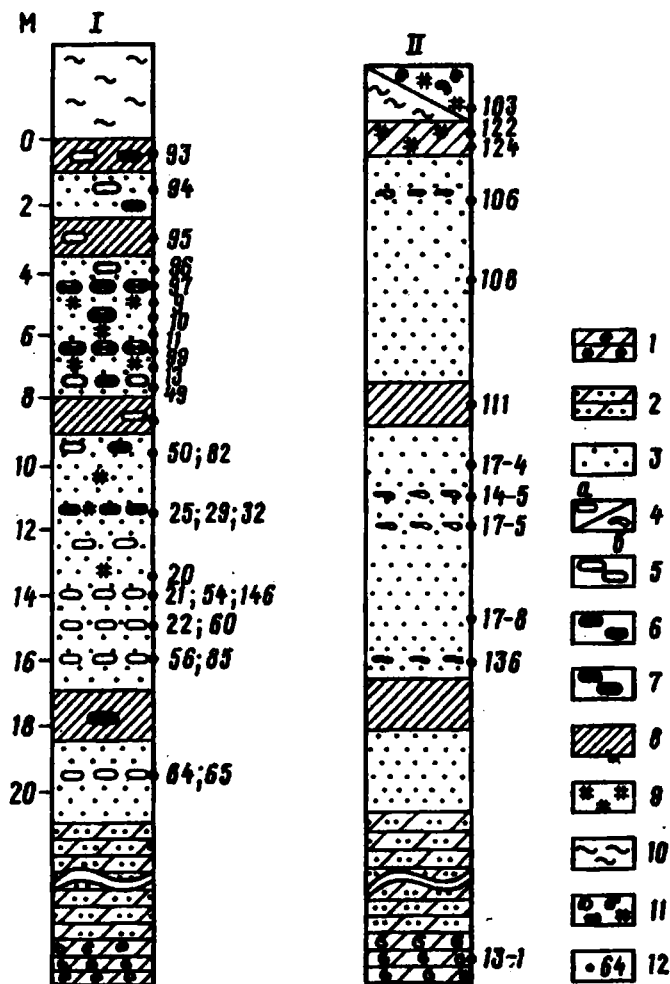


Рис. 8.18. Типовые сводные геологические колонки марганценосных отложений Мангышлакского месторождения.

I – на площади месторождения; II – на выклинивании рудного тела. 1 – известняк белый и розовый, органогенный, мелоподобный, адаевская свита (Pg_2^3ad), 2 – мергель голубовато-серый, песчанистый, узунбасская свита (Pg_3^1us); 3-9 – рудоносный горизонт, куюлусская свита (Pg_3^2kl): 3 – песчано-алевритовые отложения, серые и голубовато-серые, 4 – карбонатные стяжения (а – преимущественно кальцитовые, б – мелкие желвачки), 5 – окисно-карбонатные стяжения, 6 – окисные стяжения типа жезд, окисно-железистые стяжения, 8 – пластовые землистые марганцевые руды, 9 – наложенная кальцитизация; 10-11 – перекрывающие породы: 10 – глины коричневатые-серые и бурые, лимонитизированные и загипсованные, кенджалинская свита (Pg_3^2kn), 11 – конгломерат с известковым цементом с обломками окисных марганцевых руд, торгонский ярус, конкский и караганский горизонты (N_1^2kn+kr); 12 – точки отбора проб на изотопный анализ.

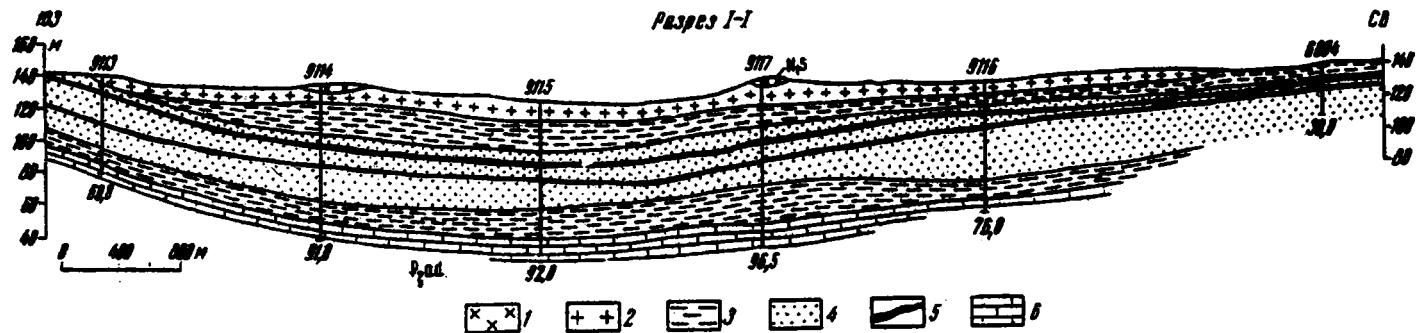


Рис. 8.19. Геолого-литологический разрез по профилю I-I (составлен Ж.В. Домбровской по материалам Мангышлакской ГРЭ).
 1 – ракушечные известняки (N_1); 2-4 – отложения: 2 – глинисто-карбонатные, 3 – глинистые, 4 – песчано-алевритовые; 5 – горизонты, содержащие марганцеворудные карбонатные стяжения; 6 – известняки мелоподобные (Pg_{ad}).

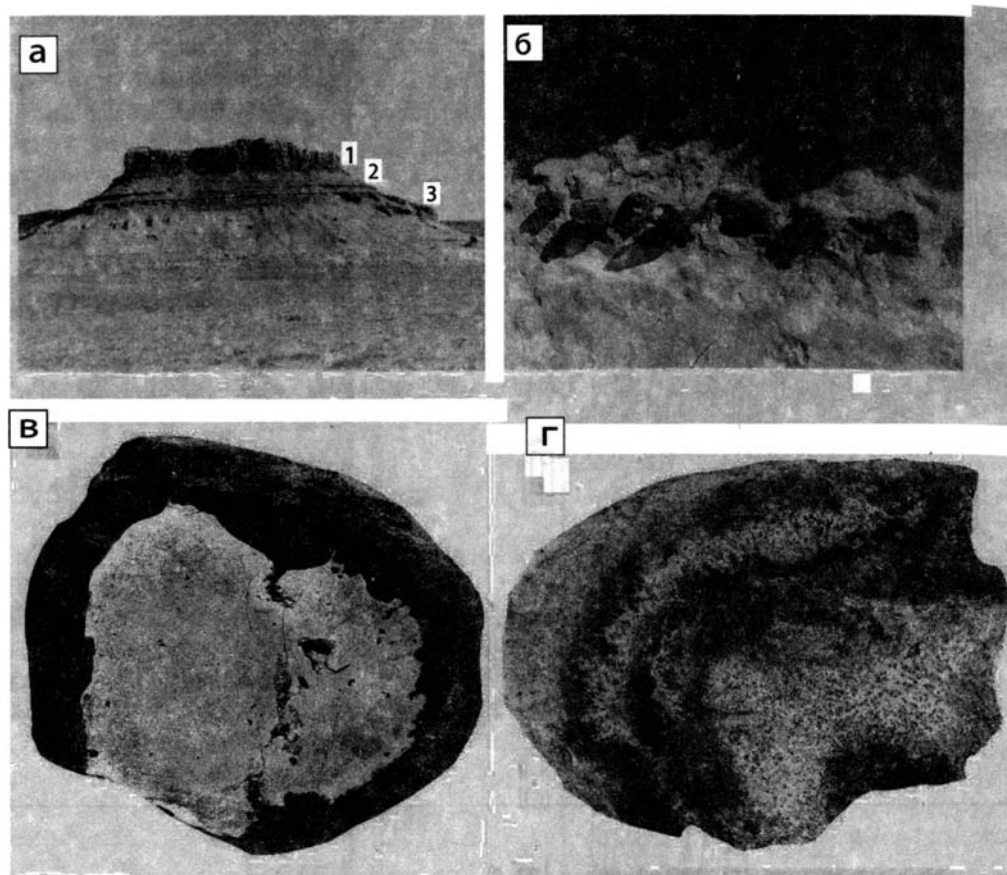


Рис. 8.20. Строение марганцевого горизонта и типы окисленных марганцевых конкреций на Мангышлакском месторождении (фото Ж.В. Домбровской).

а – положение рудного горизонта среди олигоценовых отложений: 1 – коричневато-серые и бурые глины, кенджалинская свита (Pg_3^{2kn}); 2 – серые песчано-алевритовые отложения, вмещающие марганцевые уконкреции, куюлусская свита (Pg_3^{2kl}); 3 – голубовато-серые мергели, узунбасская свита (Pg_2^{3us}); б – одиночный конкреционный слой во вмещающих песчано-алевритовых породах – деталь обнажения рудного горизонта; в – окисно-карбонатная концентрически зональная конкреция с карбонатным ядром; г – окисленная «пестрая» карбонатная конкреция с невысоким содержанием марганца.

непрерывный ряд преобразования карбонатных руд в окисные через промежуточные окисно-карбонатные. В результате окисления родохрозитовых стяжений часто образуются зональные окисно-карбонатные и окисные конкреции жеоидного типа, в которых внешняя часть сложена оксидами Mn, а ядро – карбонатами Mn при неполном окислении или рыхлым песчано-алевритовым материалом при почти полном расво-

Таблица 8.3

Химический состав (масс. %) карбонатных (49–96) и песчано-алевритовых (29, 32) ядер из зональных окиснокарбонатных конкреций и карбонатных стяжений (14-5, 17-4) из пород Мангышлакского месторождения

Компоненты	49	93	94	95	96	29	32	14-5	17-4
SiO ₂	36.71	39.76	43.68	35.60	34.23	65.20	50.87	10.59	60.56
Al ₂ O ₃	4.97	8.62	6.00	5.91	6.29	8.36	6.89	2.65	14.06
Fe ₂ O ₃	0.56	3.39	2.46	2.00	2.85	2.55	2.72	He опр.	4.17
MnO	28.40	4.25	9.90	7.95	19.18	3.00	3.59	32.25	4.30
MnO ₂	2.59	7.34	9.20	18.04	14.39	0.74	10.82	He опр.	Нет
MgO	0.89	1.86	1.29	1.18	1.58	1.00	1.03	2.02	2.04
CaO	3.78	12.29	6.86	8.53	1.99	5.42	7.77	16.86	2.36
Na ₂ O	1.04	4.00	2.19	2.81	1.87	2.34	2.30	He опр.	1.75
K ₂ O	1.56	2.20	2.01	1.74	1.81	3.17	2.75	"	3.33
H ₂ O ⁻	1.17	1.74	3.52	2.97	1.98	1.24	1.95	"	2.02
H ₂ O ⁺	0.95	2.00	2.25	2.46	1.13	1.46	2.97	"	2.78
CO ₂	15.89	11.87	11.85	9.78	11.13	1.11	1.15	33.65	2.08
P ₂ O ₅	1.43	0.16	0.16	0.30	0.24	3.50	4.36	He опр.	0.31
Сумма	99.94	99.48	99.37	99.27	99.37	99.09	99.14	98.02	99.76
MnCO ₃	41.47	6.89	16.04	10.72	28.60	0.78	0.78	52.254	5.43
CaCO ₃	-	19.69	10.74	12.53	1.79	1.84	1.93	30.17	-
FeCO ₃	-	-	1.00	-	-	-	-	-	-
MgCO ₃	-	1.03	1.00	-	-	-	-	0.87	-
Сумма	41.47	27.61	28.78	23.25	30.39	2.62	2.71	83.18	5.43
Манганопатит	3.30	-	-	-	-	9.00	11.00	-	-

Аналитики: М.Н. Кевбрина, Е.Н. Кулысова, Л.С. Цимлянская (ИГЕМ АН СССР)

рени карбоната [Соколова и др., 1984]. Наряду с песчано-алевритовым материалом здесь обычно содержится примесь охристого материала, мангано-кальцита и манганопатита. Количество последнего здесь достигает 9–11% (см. табл. 8.3, обр. 29, 32).

Марганцевые окисные зональные конкреции по строению и условиям образования подобны железистым жеодам, впервые подробно описанным Л.В. Пустоваловым [1933]. Е.А. Соколова и В.И. Дворов [1987] предложили для них название «кариолиты» (от греческого «орех»).

Стратиграфически ниже слоев марганцево-рудных конкреций, как правило, встречается несколько конкреционных слоев, представленных кальцитом и почти не содержащих карбонатов марганца. В окисленных разностях в них в небольшом (4–6%) количестве присутствуют оксиды Mn в виде черных расплывчатых концентратов. Кальцитовые стяжения по размерам и форме отличаются от марганцеворудных конкреций; они имеют более простую каравая- и лепешковидную форму и, как правило, являются более крупными, достигая в длину 1 м и более. Поверхность их ровная, гладкая. Указанные различия свидетельствуют о разных условиях формирования верхних и нижних частей конкреционного разреза.

Таблица 8.4

Химический состав (масс. %) карбонатных марганцевых (16-1п, 16-4п, 16-5п, 17-4п) руд, вмещающих их отложений куюлусской свиты (13-7, 13-9, 14-5р, 16-6р, 17-4р) и известняков адаевской свиты (13-1)

Компоненты	16-1п	16-4п	16-5п	17-4п	13-7	13-9	14-5р	16-4р	16-6р	17-4р	13-1
SiO ₂	18.08	He опр.	15.21	10.75	51.69	49.45	52.94	41.16	55.80	53.43	14.47
TiO ₂	He опр.	«	He опр.	He опр.	0.69	0.71	0.61	0.55	0.71	0.66	0.23
Al ₂ O ₃	3.37	«	2.83	2.31	13.55	15.05	13.05	11.68	15.14	14.10	5.13
Fe ₂ O _{3(общ)}	2.68	«	2.00	2.23							
Fe ₂ O ₃	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	4.92	6.39	4.54	5.63	5.54	5.25	1.56
FeO	«	«	«	«	3.70	0.14	0.80	0.29	0.92	0.79	He опр.
MnO	24.92	26.94	29.47	32.90	0.45	0.58	4.08	9.18	0.50	2.93	0.39
MgO	2.23	He опр.	1.97	2.02	4.09	3.01	2.98	3.03	3.62	3.52	1.37
CaO	14.05	«	13.10	12.49	2.86	7.17	3.33	5.96	2.54	2.24	39.87
P ₂ O ₅	0.59	«	0.29	0.47	0.17	0.13	0.19	0.22	0.18	0.25	0.30
Na ₂ O	1.22	«	0.81	0.67	1.04	1.07	1.01	0.71	1.11	1.01	He опр.
K ₂ O	0.96	«	0.78	0.61	2.84	3.04	2.71	2.12	3.08	2.85	«
H ₂ O*	He опр.	«	He опр.	He опр.	3.59	4.74	4.74	4.86	4.26	4.42	«
H ₂ O*	«	«	«	«	1.88	2.23	2.70	3.30	3.60	3.56	«
CO ₂	28.55	37.50	30.60	32.50	6.60	5.35	3.75	10.40	2.60	2.95	33.30
C _{орг}	Her	He опр.	Her	Her	Her	Her	0.58	0.29	0.30	0.63	He опр.
Сумма	96.65	-	97.06	96.95	98.07	99.06	9 8.07	99.38	99.98	98.59	«
MnCO ₃	40.37	43.64	47.74	52.97	0.73	0.94	6.61	14.87	0.81	4.75	0.63
CaCO ₃	25.74	He опр.	23.41	22.95	3.67	11.38	4.51	9.22	3.10	2.56	71.37
MgCO ₃	He опр.	«	1.91	1.34	2.50	He опр.	He опр.	He опр.	1.51	He опр.	2.88
FeCO ₃	3.64	«	3.33	3.86	5.96	«	2	«	«	«	He опр.
Сумма	69.75	75.00	76.35	81.12	12.85	12.32	11.12	24.09	5.42	7.31	74.88
Мп-апатит	2.79	He опр.	0.68	0.99	0.38	0.29	0.43	0.50	0.41	0.56	He опр.

Аналитики: М.И. Степанец, С.П. Гордеева, Г.А. Грановская (ГИН АН СССР).

Еще ниже по стратиграфическому разрезу, по данным А.Л. Яншина [1950], во многих разрезах наблюдаются ряды крупных конкреций сферосидерита и плотные лепешки сидеритового песчаника. Однако эти образования развиты за пределами рудного поля и нами не изучались.

Кроме конкреционного и первично рассеянного карбоната накопления в рудной толще повсеместно наблюдается вторичная кальцитизация, проявившаяся в наличии агрегатов кристаллического кальцита в цементе пород, вмещающих рудные конкреции, а также в пустотах окисленных марганцевых конкреций. Количество кальцита обычно составляет несколько процентов, достигая на отдельных участках 20%, и только в северо-западной части месторождения, где породы рудного горизонта перекрываются конгломератами торгонского яруса миоцена, наблюдается более интенсивная (40–50%) кальцитизация. Перекрывающие конгломераты также сцементированы кристаллическим кальцитом, что свидетельствует о послеторгонском проявлении этого процесса. Наложенная кальцитизация наиболее интенсивно проявлена на крыльях Чакрыганской синклинали.

В составе куюлууссой свиты по буровому профилю скважин 9113–9116 вскрыто два горизонта карбонатных марганцевых конкреций. Верхний горизонт мощностью до 3 м выходит на дневную поверхность по краям мульды, а в ее центральной части погружается до глубины 42 м (скв. 9115). Нижний горизонт мощностью до 2 м по краям мульды встречен на глубине 20–25 м и в центральной ее части (скв. 9114) погружается до глубины 50–52 м. Насыщенность рудных горизонтов конкрециями различная, но в целом невысокая и составляет 10–20%. В межрудных слоях также встречаются отдельные конкреции. Горизонты кальцитовых конкреций, характерные для нижних частей разреза куюлууссой свиты, в пределах самого мангышлакского месторождения, как уже отмечалось выше, на описываемой площади отсутствуют. Содержание оксидов Mn в породах верхнего горизонта составляет 0.5–3.3%, нижнего – 0.50–1.87%, и только в стяжениях увеличивается до 25–33% (табл. 8.4).

Характеристика образцов. Изотопные исследования проводились на каменном материале, собранном на участках Сартаган и Чакрыган, преимущественно в разрезах, вскрытых оврагами, и частично – из керна скважин. Расположение изученных образцов по площади месторождения и в вертикальном разрезе показано на рис. 8.17 и 8.18.

Для изотопных исследований был отобран каменный материал, характеризующий все генетические и петрографические разновидности карбонатных образований из Мангышлакской продуктивной марганцевой толщи. Среди них выделено пять групп.

I. Карбонатные марганцево-рудные стяжения; на большей части площади их распространения частично окислены. Окисный слой располагается снаружи конкреции, четко выражен и имеет мощность от нескольких миллиметров до 2 см. Внутри сохраняется карбонатное ядро, содержащее переменное количество оксидов марганца. Карбонатный материал слагается скрытокристаллическими агрегатами, цементирующими песчано-алевритовую примесь. По данным пересчета химических анализов обр. 49, 93–96, количество некарбонатной примеси составляет 58.53–76.75%, содержание $MnCO_3$ изменяется от 6.89 до 41.47%, $CaCO_3$ – от 1.79 до 19.69%, $MgCO_3$ присутствует в двух пробах в количестве 1.05–1.32%, $FeCO_3$ отсутствует.

На кривых нагревания имеется четко выраженный эндоэффект в области 600°C, указывающий на родохрозитовый состав материала, и иногда дополнительные эндоэффекты в области 600–800°C, свидетельствующие о примеси кальцийсодержащих карбонатов. На рентгенограммах наблюдаются интенсивные отражения родохрозита

$d_{1014} = 2.85 \text{ \AA}$, а также небольшой интенсивности значения d_{1014} , равные 2.90–3.01, указывающие на примесь смешанных Mn-Ca-карбонатов.

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о том, что карбонатное вещество марганцеворудных конкреций представлено родохрозитом или смесью его с промежуточными членами изоморфного ряда родохрозит–кальцит.

Рыхлое песчано-алевритовое вещество внутри окисных конкреций жеодистого типа [Пустовалов, 1933], образующееся при почти полном разложении карбонатного материала (обр. 29-32) содержит небольшое (~3%) количество карбонатов, где MnCO_3 составляет ~1% и CaCO_3 – 2%. По данным рентгеновского анализа, карбонаты представлены манганокальцитом с содержанием MnCO_3 от 20 до 50%. В выщелоченных ядрах, по данным рентгеновского анализа и пересчетов химических анализов, содержится значительное количество (9–11%) манганопатита.

II. Рудное вещество, развитое на западном выклинивании рудного тела, представлено мелкими карбонатными желвачками и рыхлым карбонатным материалом, рассеянным в глинисто-алевритовой массе. Карбонатное вещество скрытокристаллическое, его распределение в породе неравномерное, часто образует сгустки, участками переходящие в желвачки. По данным пересчета химических анализов (обр. 14-5), карбонатное вещество в желвачках составляет 80–90%, среди которого, как правило, преобладает MnCO_3 над CaCO_3 , хотя и незначительно. По рентгеновским данным (обр. 14-5), карбонатное вещество представлено смесью родохрозита и манганокальцита с содержанием MnCO_3 от 20 до 50%. Рыхлое карбонатное вещество наиболее часто слагается кальцитом (обр. 14-4, 17-8), но встречаются также манганокальцит с содержанием MnCO_3 около 50% и родохрозит (обр. 17-4).

III. Карбонат в породах, вмещающих окисленные рудные конкреции, играет незначительную роль. В результате выветривания первичные рыхлые марганецсодержащие карбонаты здесь окислены и выделяются черным сажистым обликом, при этом вмещающие породы имеют высокую эффективную пористость. Вторичные карбонаты в виде крупнозернистых агрегатов цементируют небольшие участки вмещающей породы и выполняют пустоты выщелачивания в окисленных конкрециях. Пересчеты химических анализов вмещающих пород (обр. 9, 11, 13) показали, что содержание карбонатов в них составляет 4.41–7.96%. Преобладающая часть приходится на CaCO_3 и не более 1% на MnCO_3 .

IV. Карбонатные конкреции, залегающие в нижней части конкреционного разреза, сложены скрытокристаллическими агрегатами. По данным пересчета химических анализов (обр. 10, 21, 22, 65), содержание карбонатов составляет 20.61–28.49%, остальная часть приходится на терригенную примесь. В составе карбонатов резко преобладает CaCO_3 (18.12–28.49%), содержание MnCO_3 обычно менее 1%. В отличие от марганцево-рудных стяжений здесь присутствует небольшое (1.08–2.01%) количество FeCO_3 . На термических кривых (обр. 10, 21, 22, 54, 60, 64, 65) имеются широкие асимметричные эндоэффекты в области 600–850°C с глубокими прогибами при 800°C, свидетельствующие о кальцитовой составляющей породы. Асимметричность же левого крыла указывает на примесь в пробе марганецсодержащих карбонатов. На рентгенограммах образцов отражение $d_{1014} = 3.019 \text{ \AA}$ с интенсивностью 10 указывает на кальцитовый состав карбоната.

V. Карбонат, цементирующий окисленные размытые руды на контакте с перекрывающими среднемиоценовыми отложениями (тортонский ярус N_1^2), наблюдается в виде сплошного крупнокристаллического цемента, среди которого окисленные

руды сохранились участками неправильной формы. Содержание карбоната, по данным пересчета химических анализов (обр. 122, 124), составляет 32.28–45.33, преимущественно в форме CaCO_3 . В обр. 122 определено $\text{MnCO}_3 = 2.37\%$, а в обр. 124 $\text{MnCO}_3 = 1.85\%$. На термических кривых имеются широкие эндоэффекты в области 600–850°C с максимумом при 800°C, указывающим на кальцитовую составляющую пробы. Асимметричность левого крыла эффекта вызвана примесью марганецсодержащих карбонатов.

Для сравнения проанализированы карбонатные породы из подстилающих рудную толщу более древних (известняк Pg_2^3 ad, обр. 13-1) и перекрывающих более молодых (карбонатный цемент надрудного конгломерата, N_1^2 kr + kn, обр. 103) пород.

Перекрывающие рудный горизонт среднемиоценовые конгломераты цементируются крупнокристаллическим кальцитом (обр. 103), подобным вышеописанному. Среди кусков различного состава они содержат обломки стяжений окисленной карбонатной руды.

Кроме пород, развитых в зоне собственно месторождения, нами отдельно был изучен карбонатный материал с западной периферии Мангышлакского месторождения – с зоны выклинивания рудного горизонта. Предполагалось, что в этой зоне рудогенез проявлен в рудиментарном, зачаточном виде и процессы диагенеза прошли значительно слабее по сравнению с областями развития максимальной мощности рудного тела. Отбор образцов здесь производился из керна скважин по буровому профилю I-I, пройденных Мангышлакской ГРП в 1981 г. (см. рис. 8.17). Эти скважины были заложены с целью прослеживания марганцевых руд к западу от Мангышлакского месторождения. Протяженность профиля составляет 8.5 км, а глубина заложения скважин 30–90 м.

Для изотопных исследований в зоне западного выклинивания был отобран каменный материал из рудной толщи, включающей разные петрографические и генетические разновидности карбонатов. Были выделены следующие группы: 1) плотные карбонатные марганцеворудные стяжения; 2) рыхлый карбонатный материал из вмещающих их пород; 3) карбонаты из безрудных слоев рудной толщи. Для сравнения и контроля были также проанализированы известняки из нижележащей адаевской свиты эоцена.

1. Карбонатные Mn-рудные стяжения размером от 0.1 до 7–10 см обычно представлены образованиями неправильной формы с кавернозной поверхностью. Причем форма наиболее мелких из них приближается к округлой. Окраска стяжений серая до темно-серой, часто с поверхности осветлены. Они содержат обломочные минералы, идентичные с содержащимися во вмещающей породе – преимущественно кварц и полевые шпаты, реже встречаются слюды, цеолиты. Глинистые минералы отсутствуют, что свидетельствует, по-видимому, о полном замещении их карбонатами.

В карбонатных стяжениях, по данным пересчета химических анализов, содержание карбонатов составляет 70–90% (см. табл. 8.4). Они представлены смесью минералов изоморфного ряда кальцит–родохрозит. Об этом свидетельствуют как высокие содержания Ca и Mn, так и широкие эндоэффекты в области температур 500–800°C на термограммах и несколько систем линий на рентгенограммах, характерных карбонатным минералам. Обычно это члены правой части изоморфного ряда кальцит–родохрозит, т.е. кальциевые родохрозиты с переменным количеством MnCO_3 (43–100%), но встречаются и манганокальциты с содержанием MnCO_3 20–50%.

2. Рыхлый карбонатный материал из пород куюлусской свиты, вмещающих карбонатные Mn-рудные стяжения, находится в тесной смеси с глинистым, в котором он равномерно рассеян и образует уплотнения, переходящие участками в стяжения.

Карбонатно-глинистый материал вмещает обломочные зерна преимущественно алевритовой размерности. Содержание карбонатного материала во вмещающих породах составляет от 5 до 24% (см. табл. 8.4). Данные химических и спектральных анализов показали, что рыхлый карбонатный материал, входящий в состав указанных двух рудных горизонтов, является марганецсодержащим. Марганцеворудные карбонаты слагаются смесью минералов изоморфного ряда кальцит-родохрозит (см. табл. 8.3, 8.4). На дифрактограммах фракций менее 0.01 мм имеется несколько систем линий, свойственных членам этого изоморфного ряда ($d_{1014} = 3.03, 2.994, 2.938, 2.866 \text{ \AA}$). На термических кривых вмещающих пород наблюдаются эндозффекты глинистых минералов при 100 и 550°C и широкий эндозффект с несколькими остановками в области 550–750°C, который также характерен для минералов изоморфного ряда родохрозит–кальцит.

3. Рыхлый карбонатный материал из меж- и подрудных слоев куюлусской свиты. Породы куюлусской свиты за пределами рудных слоев содержат также карбонатный материал, однако содержание Mn в нем составляет десятки доли процента (см. табл. 8.3), что хотя и превышает кларковые значения Mn для этого типа пород, но не образует рудных концентраций. Основным компонентом этих карбонатов является кальцит.

4. Позднеэоценовые мелоподобные (пелитоморфные) известняки белого и розоватого цвета. Они известны под названием «белоглинки» и широко распространены не только в Западном Казахстане, но и в Предкавказье и служат хорошим маркирующим горизонтом. Эти известняки часто содержат примесь глинистого и алевритового материала и переходят в мергели. В изученном разрезе в породах резко преобладает карбонатная составляющая (см. табл. 8.4, обр. 13-1).

На дифрактограммах изученных образцов кроме интенсивных отражений, свойственных кальциту, имеются отражения слабой интенсивности, присущие кварцу, галиту и монтмориллониту. На термограммах присутствует глубокий эндозффект при 860°C, указывающий на кальцитовый состав породы. Содержание кальцита, по данным пересчета химического анализа, составляет около 75%.

Изотопные данные и их обсуждение. Все результаты изотопных исследований приведены в таблицах 8.5 и 8.6 и показаны на графике рис. 8.21. Из них следует, что общий разброс величин изотопного состава углерода и кислорода занимает широкий диапазон. Для пород месторождения величины $\delta^{13}\text{C}$ варьируют в пределах -32.9... 1.4‰, а $\delta^{18}\text{O}$ – от 15.8 до 30.9‰, т.е. перекрывают области изотопных характеристик, свойственных полярным группам углеродного вещества земной коры – осадочным морским карбонатам и углероду органического происхождения (углеводороды). В то же время, несмотря на найденный широкий предел вариаций изотопных отношений, отдельные группы изученного вещества характеризуются удивительным постоянством изотопного состава.

Карбонатный материал вмещающих рудные желвачки мергелей (обр. 17-8) и глинисто-карбонатных алевритов (обр. 17-5) в районе западного выклинивания рудной толщи месторождения, так же как и подстилающие верхнеэоценовые известняки (обр. 13-1), характеризуются изотопными отношениями углерода и кислорода, свойственными морским карбонатам нормально-осадочного происхождения (см. рис. 8.21). При этом необходимо отметить, что все остальные проанализированные разновидности карбонатных образований месторождения характеризуются изотопным составом, отличным от морских карбонатов.

Характерной чертой в распределении изотопных отношений в карбонатных рудах месторождения является то, что все они отличаются значительным разбросом вели-

Таблица 8.5

Изотопный состав углерода и кислорода в породах Мангышлакского месторождения марганца

№ анализа	№ образца	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
1	2	3	4	5
		<i>Марганцевородные конкреции и карбонатные ядра из зональных окисно-карбонатных конкреций</i>		
1884	49	Карбонатное ядро; родохрозит	-19.0	29.6
1999	50	То же	-32.9	30.9
2002	93	Карбонатное ядро; кальцит	-1.9	15.8
		То же; родохрозит	-16.2	26.0
2611	94	« ; кальцит	-9.1	22.6
		« ; родохрозит	-11.9	22.0
2003	96	« ; родохрозит	-20.5	29.4
1993	29	Выветрелое ядро	-8.7	19.8
1995	32	То же	-7.8	27.8
2611	146	Карбонатная (Mn-Ca) конкреция	-10.1	19.0
2612	95	То же; кальцит	-5.6	18.9
		« ; родохрозит	-6.9	27.4
		<i>Карбонатное вещество из пород и конкреций на выклинивании рудного тела</i>		
2616	106	Карбонатные желвачки; кальцит	-4.2	26.5
		То же; родохрозит	-4.7	28.4
2617	108	Карбонатная конкреция; кальцит	-8.4	27.4
		То же; родохрозит	-8.8	30.6
2618	111	« ; кальцит	-9.9	27.9
		« ; родохрозит	-14.5	27.6
2008	14-5	Карбонатные желвачки	-7.5	28.8
2009	17-4	То же;	-9.7	23.7
2624a	17-5	Алеврит с карбонатным цементом	-0.8	27.6
2624б	17-8	Мергель алевритистый	0	27.1
2620	136	Карбонатные желвачки; кальцит	-4.4	19.3
		<i>Кальцит из цемента пород, вмещающих окисленные конкреции</i>		
2596	9	Алеврит с кальцитом (4%) в цементе	-5.5	18.4
2598	11	То же (8%)	-6.8	16.9
2599	13	« (7%)	-5.8	17.9
2600	20	Кальцитистый алеврит	-5.7	19.0
2603	25	То же	-6.4	18.0
		<i>Кальцитовые конкреции из нижней части разреза</i>		
2597	10	Кальцитовая конкреция с оксидами марганца	-5.6	18.9
2601	21	То же	-5.4	19.3
2602	22	Кальцитовая конкреция (CaCO ₃ – 35%)	-5.2	19.0

Таблица 8.5 (окончание)

1	2	3	4	5
2604	54	То же	-3.0	22.6
2605	56	«	-3.9	19.6
2606	60	« (CaCO ₃ – 40%)	-5.9	18.8
2607	64	« (CaCO ₃ – 30%)	-6.9	16.6
2608	65	« (CaCO ₃ – 28%)	-7.9	20.1
2610	85	«	-7.0	17.7
2614	99	«	-6.9	19.4
		<i>Карбонат из пород и окисленных руд северо-западной части месторождения</i>		
2619	122	Кальцитовый цемент омарганцованной породы	-4.4	18.7
2005	124	То же	-4.0	20.3
2615	103	Кальцит из цемента надрудного конгломерата	-4.3	20.8

чин $\delta^{13}\text{C}$: от -32.9 до -4.7‰. При этом изотопный состав кислорода в них остается довольно постоянным – значения $\delta^{18}\text{O}$ варьируют от 27.6 до 30.9‰. Для пород зоны западного выклинивания также характерен широкий спектр изотопных отношений как углерода, так и кислорода, а выделенные группы карбонатного вещества существенно отличаются друг от друга.

Наблюдаемый широкий разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ в рудах свидетельствует о том, что система, в которой происходило образование карбонатов марганца, не была гомогенизирована по углероду и в изотопном отношении была неравновесной. Наиболее низкие величины оказываются аналогичными углероду органического происхождения. В то же время, часть проб с высокими величинами $\delta^{13}\text{C}$ приближается к области, характерной для морских осадочных карбонатов (см. рис. 8.21). Это обстоятельство свидетельствует о том, что уголекислота в карбонатных рудах имеет гетерогенную природу и представляет собой результат смешения CO₂ из двух источников – изотопно легкого углерода окисленного органического вещества в зоне диагенеза в верхних слоях илистого осадка и изотопно тяжелого, заимствованного из морских осадочных карбонатов.

Высокие значения изотопного состава кислорода в карбонатных марганцевых рудах и узкий диапазон их вариаций свидетельствуют об изотопно равновесных условиях карбонатообразования с морской водой при низких температурах [Friedman, O'Neil, 1977].

На фоне широких вариаций изотопного состава в марганцевых рудах можно отметить следующую закономерность. Область наиболее высоких значений $\delta^{13}\text{C}$ занимают только карбонатные марганцевые стяжения зоны западного выклинивания (см. рис. 8.21). В то же время окисно-карбонатные зональные стяжения центральных частей месторождения сосредоточены в области низких величин $\delta^{13}\text{C}$. Это обстоятельство свидетельствует о некоторых геохимических различиях в их формировании. Можно полагать, что утяжеление изотопного состава углерода карбонатных марганцевых стяжений, развитых в зоне западного выклинивания, связано с более высокой общей карбонатностью вмещающего терригенно-глинистого осадка и незначительным участием органики в процессе диагенеза. Напротив, в более близкой к берегу латеральной

Таблица 8.6

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатного вещества из пород западной периферии Мангышлакского месторождения марганца

№ анализа	№ образца	Содержание, вес. %		Кальцит		Карбонаты Mn	
		Mn	Ca	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
Карбонатные Mn-рудные стяжения							
2988	14-5п	n	n/n	-6.1	30.2	-6.0	30.5
2888	14-6п	n	n	-5.9	28.7	-5.6	29.3
2987	16-1п	24.92	14.05	-5.5	30.3	-6.4	30.3
2900	16-4п	26.94	He опр.	-5.1	30.2	-5.0	30.2
2991	16-5п	29.47	13.10	-6.5	30.4	-6.9	30.5
2901	16-6п	n	n	-6.9	27.3	-7.0	30.1
2891	17-4п	32.90	12.49	-7.2	31.2	-7.1	30.6
Рыхлый Mn-содержащий карбонат из пород, вмещающих Mn-рудные карбонатные стяжения							
2880	13-7	0.45	2.86	-5.9	29.9	-4.6	26.2
2877	14-3р	n	n/n	-7.3	30.1	-4.9	28.5
2986	14-5р	4.08	3.33	-	-	-5.0	32.1
2887	14-6р	n	n/n	-6.7	29.3	-	-
2890	16-4р	9.18	5.96	-7.1	30.0	-6.8	31.3
2902	16-6р	0.50	2.54	-8.4	26.1	-7.2	28.4
2993	17-4р	2.93	2.24	-6.6	28.0	-	-
Рыхлый карбонат из меж- и подрудных слоёв куюлусской свиты							
2881	13-8	0.3	n	-1.7	26.4	-	-
2884	13-9	0.58	7.17	0.5	27.3	-	-
2899	14-9	0.n	n/n	-0.1	24.8	-	-
2892	17-3	0.n	n/n	-0.3	24.2	-	-
2624a	17-5	0.0n ⁺	n	-0.8	27.6	-	-
2895	17-7	0.3	n/n	1.2	30.4	-	-
26846	17-8	0.n	n	0	27.1	-	-
Известняк подрудный (эоценовый)							
2623	13-1	0.39	39.87	1.4	27.9	-	-
2896	17-10	0.n	n ⁺	2.2	29.7	-	-
2897	1712	0.n ⁺	n ⁺	1.8	30.4	-	-

Содержания Mn и Ca приведены по данным химических (Степанец М.И., Грановская Г.А.) и полуколичественных спектральных (А.И. Галудзина, О.С. Зайцева) анализов: n = 1–3%, n = 4–6%, n⁺ = 6%. n – карбонат из плотных стяжений; p – тонкодисперсный карбонат из рыхлых вмещающих пород.

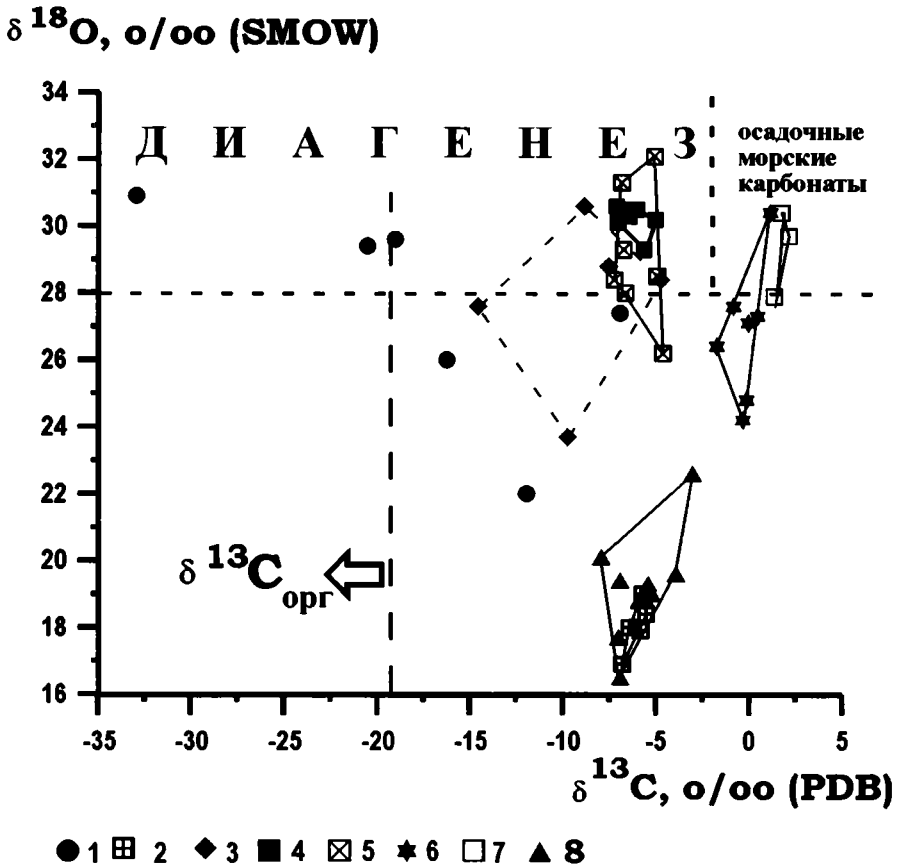


Рис. 8.21. Распределение величин изотопного состава углерода и кислорода в карбонатных марганцевых рудах и породах Мангышлакского месторождения.

1 – марганцеворудные конкреции и карбонатные ядра из зональных окисно-карбонатных конкреций; 2 – кальцит из цемента пород, вмещающих окисленные конкреции; 3 – карбонатные образования и вмещающие породы на выклинивании рудного тела; 4 – карбонатные марганцеворудные стяжения западной периферии месторождения; 5 – рыхлый марганецсодержащий карбонат из пород, вмещающих марганцеворудные карбонатные стяжения (западная периферия месторождения); 6 – рыхлый карбонат из меж- и подрудных слоев куюлусской свиты; 7 – известняк подрудный (эоценовый); 8 – кальцитовые конкреции из нижней части разреза.

зоне осадочного палеобассейна, где развиты преимущественно окисно-карбонатные руды, исходная карбонатность осадка (в момент седиментации) была незначительной. При этом активность органического вещества в процессе диагенеза в этой зоне была гораздо выше. Это нашло отражение в наблюдаемой корреляционной зависимости изотопного состава углерода и содержаний марганца в рудах (рис. 8.22 а, б; рис. 8.23). Поэтому именно в этой, более близкой к берегу, части латерального профиля про-

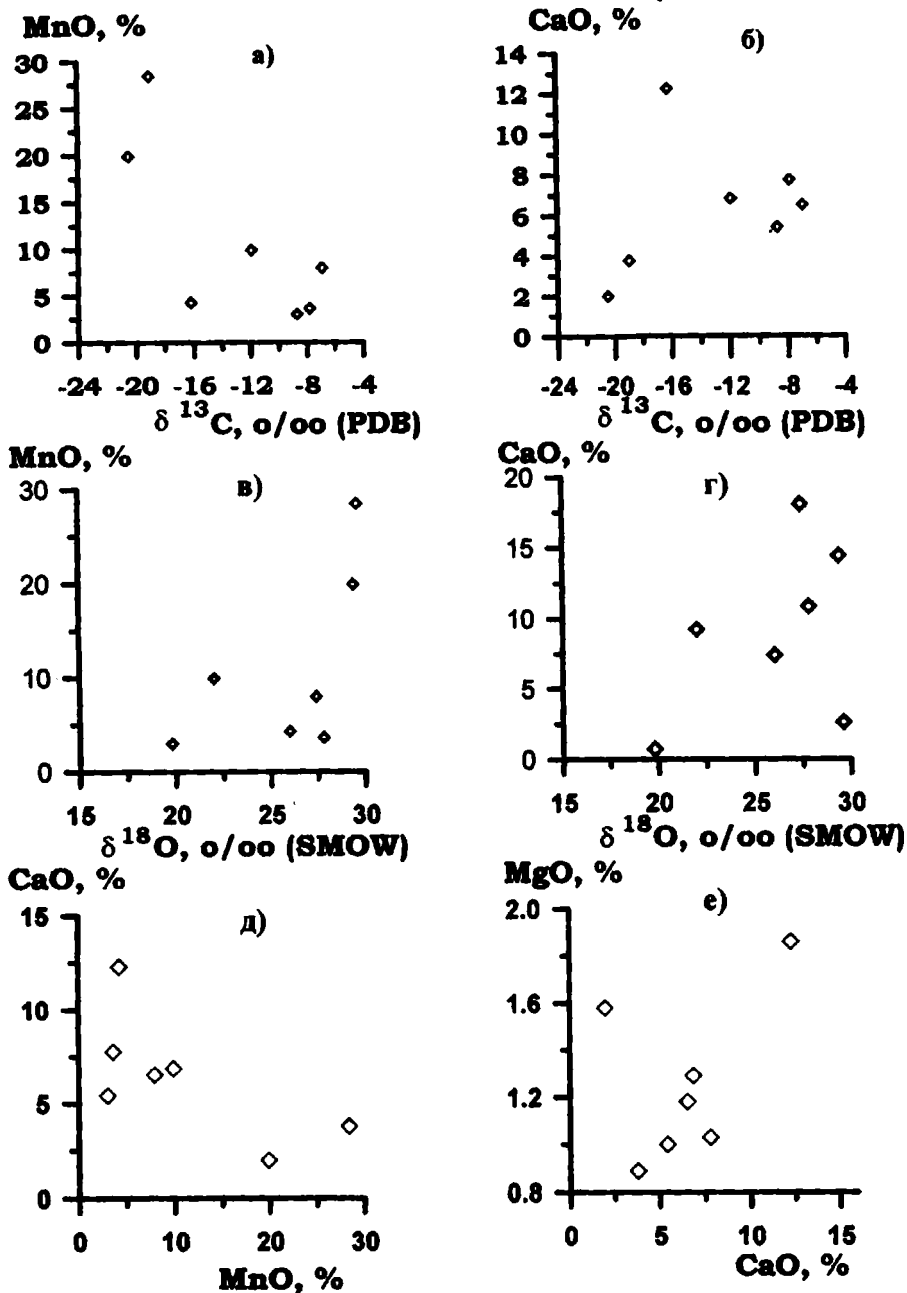


Рис. 8.22. Зависимость изотопного состава углерода и содержания MnO (а) и CaO (б), изотопного состава кислорода и содержания MnO (в) и CaO (г), содержания CaO и MnO (д) и содержания CaO и MgO (е) в карбонатных марганцевых рудах Мангышлакского месторождения.

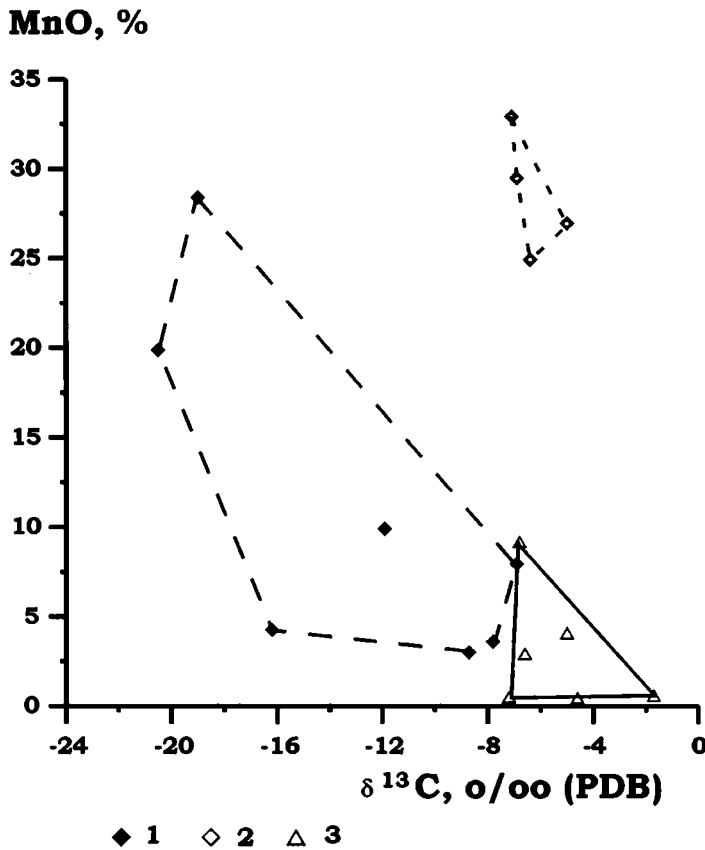


Рис. 8.23. Зависимость изотопного состава углерода и содержания MnO в марганецсодержащих породах и рудах Мангышлакского месторождения.

1 – рудные конкреции; 2 – марганецсодержащие стяжения западной зоны выклинивания; 3 – марганецсодержащий рыхлый карбонат западной зоны выклинивания.

дуктивной пачки, где наиболее интенсивно прошли процессы диагенеза, находятся максимальные объемы рудного вещества.

Отличными по изотопному составу от рассмотренных выше групп марганцевых карбонатов месторождения оказываются кальциты из цемента вмещающих пород рудоносного горизонта и кальцитовые конкреции. Они характеризуются узким пределом вариаций изотопных отношений и на графике рис. 8.21 образуют самостоятельную область. В отличие от осадочных карбонатов морского происхождения они в целом характеризуются более легким изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -8 \dots -2\text{‰}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O} = 16 \dots 22\text{‰}$) и отличаются от диагенетических карбонатов более низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$. Такие изотопные отношения в целом характерны для гидротермальных и катагенетических карбонатов. Однако вещественный состав, усло-

вия залегания и другие геологические данные по месторождению не подтверждают их гидротермальный генезис.

На графике рис. 8.24 показаны зависимости распределения разных химических компонентов и изотопного состава в карбонатном веществе песчано-алевритовых пород, вмещающих окисленные марганцевые руды; кальцитовых конкрециях из рудного горизонта и кальцитизированных пород из верхней части рудного горизонта. Можно видеть, что отмечаются положительные корреляции изотопного состава углерода и кислорода с содержаниями CaO и CO_2 как между группами, так и в пределах указанных групп. В этих породах также устанавливается прямая зависимость в распределении величин изотопного состава углерода и кислорода. Обнаруженные закономерности, скорее всего, свидетельствуют о том, что образование карбонатов указанных групп происходило многоактно: как на стадии диагенеза, так и позже – в условиях катагенеза.

На основании полученных изотопных данных можно полагать, что в формировании карбонатного вещества цемента и кальцитовых конкреций принимали участие углекислота и вода растворов одного и того же происхождения.

В карбонатах зоны западного выклинивания наиболее легким изотопным составом углерода характеризуется Mn-содержащий карбонат рудных стяжений. Значение $\delta^{13}\text{C}$ в них варьирует от -7.1 до -5.0‰ , при величинах $\delta^{18}\text{O} = 29.3 \dots 30.6\text{‰}$.

Близкий изотопный состав имеет также Mn-содержащий рыхлый карбонат из пород, вмещающих Mn-рудные стяжения: $\delta^{13}\text{C}$ в них меняются от -7.2 до -4.6‰ , а $\delta^{18}\text{O}$ – от 26.2 до 32.1‰ . Зависимость изотопного состава и некоторых компонентов для этих пород показаны на графике рис. 8.25. Видно, что карбонатное марганецсодержащее вещество стяжений и рыхлых пород образует самостоятельные поля. Это свидетельствует о разных условиях его образования. В некоторых случаях в пределах выделенных групп устанавливаются корреляционные зависимости (например, в содержаниях CaO и MnO и изотопном составе углерода и кислорода).

Кальциты, входящие в состав Mn-рудных стяжений и рыхлых карбонатов вмещающих пород зоны западного выклинивания, по изотопному составу принципиально не отличаются от сосуществующих Mn-содержащих карбонатов: $\delta^{13}\text{C}$ для стяжений меняются от -7.2 до -5.5‰ , а для рыхлых карбонатов от -8.4 до -5.9‰ . Значения $\delta^{18}\text{O}$ для кальцитов этих групп соответственно меняются от 27.3 до 31.2‰ и от 26.1 до 30.1‰ .

Наиболее высокие значения изотопного состава углерода и кислорода характерны для морских осадочных известняков эоценового возраста. Предел вариаций величин $\delta^{13}\text{C}$ в них составляет от 1.4 до 2.2‰ , а $\delta^{18}\text{O}$ – от 27.9 до 30.1‰ .

И наконец, рыхлое карбонатное вещество меж- и подрудных слоев куюлусской свиты зоны западного выклинивания, характеризующееся низкими содержаниями в породе, по изотопным характеристикам занимает промежуточное положение: $\delta^{13}\text{C}$ в них меняется от -1.7 до 1.2‰ , а $\delta^{18}\text{O}$ – от 24.2 до 30.4‰ .

Анализ полученных изотопных данных для пород зоны западного выклинивания позволяет выявить важную особенность. Она заключается в том, что все пробы карбонатов, содержащие повышенные концентрации Mn, всегда обогащены легким изотопом ^{12}C по сравнению с теми, которые не концентрируют этот элемент. Mn-содержащие карбонаты по изотопному составу углерода также существенно отличаются и от карбонатов нормально-осадочного морского происхождения в сторону более низких величин $\delta^{13}\text{C}$. Это свидетельствует о том, что Mn-содержащие карбонаты зоны выклинивания Мангышлакского месторождения как в стяжениях, так и рассеянные в породе, имеют одинаковое происхождение и были образованы в осадке на ста-

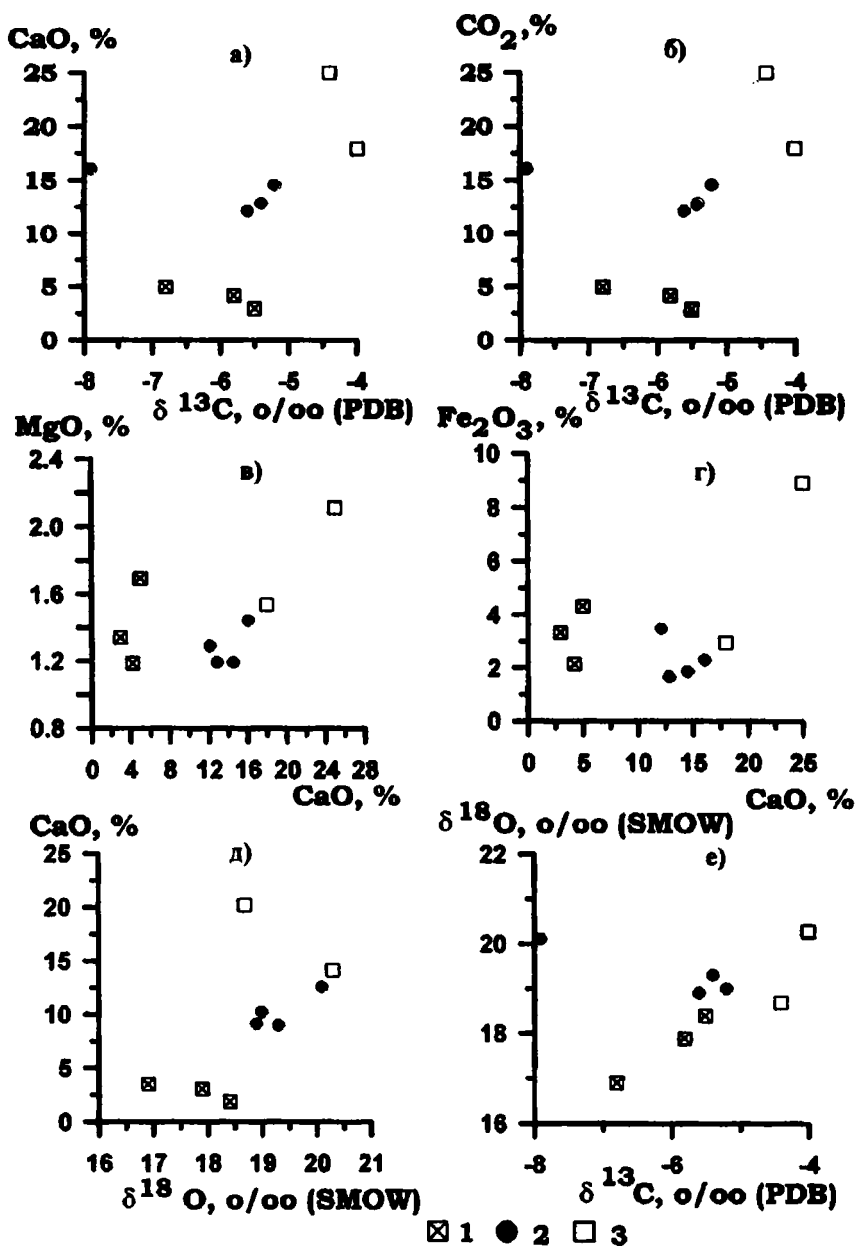


Рис. 8.24. Зависимость содержания CaO (а) и CO_2 (б) и величин $\delta^{13}\text{C}$, содержания CaO и MgO (в), содержания CaO и Fe_2O_3 (г), содержания CaO и величин $\delta^{18}\text{O}$ (д) и величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (е) в породах Мангышлакского месторождения.

1 – песчано-алевритовые породы; 2 – кальцитовые конкреции из рудного горизонта; 3 – кальцитизированные породы из верхней части рудного горизонта (северо-западная часть месторождения).

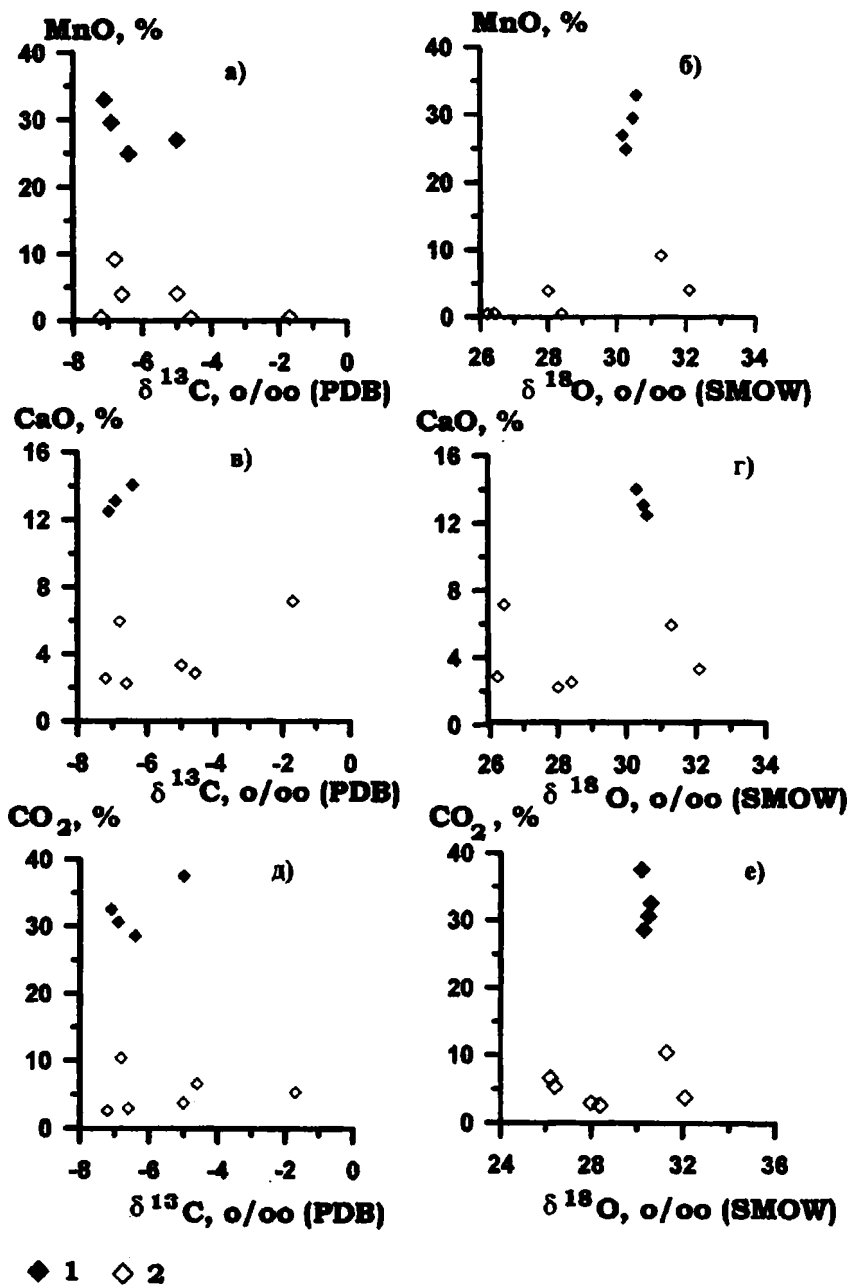


Рис. 8.25. Зависимость содержания MnO и величин δ¹³C (а) и δ¹⁸O (б), содержания CaO и величин δ¹³C (в) и δ¹⁸O (г), содержания CO₂ и величин δ¹³C (д) и δ¹⁸O (е) в карбонатных марганцевых стяжениях и вмещающих породах западной зоны выклинивания Мангышлакского месторождения.

1 – карбонатные марганцевые стяжения; 2 – вмещающие породы.

дии диагенеза при участии изотопно легкой углекислоты органического происхождения. При этом собственно осадочных карбонатов, характеризующихся повышенными концентрациями Mn, т.е. таких, которые выпали осадочным путем (хемогенным или органогенным) непосредственно из толщи воды и находящихся в изотопном равновесии по углероду и кислороду с бикарбонатом наддонной морской воды, в пределах Мангышлакского месторождения (как в зоне западного выклинивания, так и в пределах рудного тела) установить не удалось.

Характерно также и то обстоятельство, что изотопный состав углерода Mn-содержащих карбонатов не зависит от формы локализации карбоната в породе (стяжения, рассеянное вещество), хотя при этом диапазон вариаций величин $\delta^{18}\text{O}$ для рассеянного карбонатного вещества несколько шире, чем в стяжениях. Это свидетельствует о том, что в процессе концентрирования (стягивания) рассеянного в терригенной толще Mn-содержащего карбоната в желваки не происходило изменения изотопного состава углерода. При этом исходный изотопный состав кислорода рыхлых карбонатов, характеризующийся изначально более широким диапазоном вариаций величин $\delta^{18}\text{O}$, в процессе образования желваков незначительно изменялся и приобретал более выдержанный изотопный состав вследствие, по-видимому, более устойчивых физико-химических условий внутри осадка в момент их образования.

Изотопные данные для рыхлого карбонатного вещества из меж- и подрудных слоев куюлусской свиты характерны для карбонатов разных генетических групп. Так, пробы с высокими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (0...2‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (28...30‰) соответствуют морским осадочным карбонатам. Можно полагать, что рассеянное карбонатное вещество с такими высокими изотопными характеристиками (обр. 17-7) образовалось осадочным путем в момент формирования самой терригенной толщи непосредственно из толщи воды.

Другая часть проб рыхлых карбонатов характеризуется более легким изотопным составом кислорода (24...25‰) при достаточно высоких значениях $\delta^{13}\text{C}$ (-1...1‰). Эти данные свидетельствуют о том, что такое карбонатное вещество, так же как и кальцитовые конкреции и кальцит из вмещающих пород рудоносного горизонта в пределах самого месторождения, было образовано на более поздней (постраннедиагенетической) стадии геологической жизни осадка при участии вод метеорного или катагенетического происхождения.

О типе катагенеза [Холодов, 1982а, б] и, естественно, об изотопном составе вод, участвующих в этом процессе, на основании изотопных данных определенно сказать ничего нельзя. Если предположить, что эти воды имели изотопный состав, близкий к составу кислорода морской воды ($\delta^{18}\text{O} \sim 0$), тогда, принимая во внимание изотопную равновесность процесса, карбонатывыделение должно было проходить при повышенных (80–120°C) температурах. Геологические наблюдения не подтверждают этот вывод.

В то же время, если образование карбонатов происходило при участии метеорных вод ($\delta^{18}\text{O} = -7...-6‰$), то в этом случае температуры карбонатывыделения для большей части изученных проб должны были составлять 40–50°C, хотя общий температурный интервал мог быть несколько шире (30–70°C). Такие температуры вполне реальны и не противоречат геологическим данным.

Аналогичное распределение изотопов углерода и кислорода можно наблюдать и в том случае, если образование катагенетических карбонатов происходило из вод элизионного генезиса. Элизионные воды в целом также должны характеризоваться повышенными концентрациями легкого изотопа ^{16}O по сравнению с морскими [Mottl et al.,

1983], и величины $\delta^{18}\text{O}$ могут соответствовать водам метеорного происхождения. Поэтому на основании только изотопных данных кислорода нельзя надежно установить природу воды растворов (элизионная или метеорная), которые участвовали в процессе кальцитизации. Решение этого вопроса может быть успешным при наличии дополнительных (изотопных и геохимических) данных в совокупности с геологическими.

Полученные изотопные данные свидетельствуют о том, что в пределах Мангышлакского месторождения интенсивно развиты процессы катагенетического карбонатообразования. Новообразованный кальцит «пропитал», по-видимому, также и диагенетические рудные карбонаты, т.е. вошел в состав марганцевых руд. Причем соотношение исходного диагенетического и более позднего катагенетического карбонатов может варьировать в самых разных соотношениях.

Добавка катагенетического кальцита в составе карбонатных руд сказалась на изотопном составе последних. Это следует также из графика рис. 8.21, где можно видеть, что все кальциты по изотопным характеристикам смещены в сторону более легких величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Их добавка в окисно-карбонатных зональных марганцевых рудах и обусловила наблюдаемое линейное распределение изотопных отношений углерода и кислорода в координатах $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

О генезисе месторождения. А.Г. Бетехтин [1946], а затем Н.М. Страхов с соавторами [1968] и другие исследователи [Бердичевская, Рахманов, 1981; Соколова и др., 1984] установили, что окисные руды Мангышлакского месторождения являются продуктом гипергенного окисления первичных карбонатных руд. Наиболее детально генезис месторождения рассмотрен в упомянутой работе Н.М. Страхова с соавторами и рассматривается как седиментационно-диагенетический. По мнению этих исследователей, марганец поступал в бассейн седиментации совместно с терригенным материалом из областей сноса. В результате диагенетического перераспределения рудного вещества образовались конкреционные карбонатные руды.

Последующие работы на месторождении позволили исследователям высказать также и другие точки зрения относительно источника рудного вещества и соответственно генезиса месторождения: М.М. Мстиславский [1981] и И.П. Дружинин [1980, 1981, 1986] считают его гидротермально-осадочным; В.Н. Холодов [19826], В.И. Дворов и Е.А. Соколова [Дворов, Соколова, 1986, 1987; Соколова, Дворов, 1987; Соколова и др., 1984] предложили элизионно-катагенетическую модель марганцевого рудогенеза. Геолого-геохимические данные в той или иной степени обоснованности позволяют сосуществовать указанным представлениям.

К сожалению, результаты изотопных исследований не могут указать на источник марганца при образовании руд, но они позволяют утверждать, что карбонатные марганцевые конкреции имеют диагенетическое происхождение, т.е. они образованы в иловом осадке на стадии раннего диагенеза при активном участии окисленного углерода органического вещества. Причем интенсивность процессов диагенеза, а следовательно и рудообразования в пределах месторождения была разной. Наиболее активно они проявились в более близких к берегу зонах палеобассейна, т.е. в центральной и особенно северо-восточной частях месторождения. Здесь увеличиваются размеры и количество конкреционных образований, усложняется их форма, возрастают мощности рудных слоев.

В сторону более глубоководных частей палеобассейна, по-видимому, увеличивалась исходная карбонатность осадка. В этом же направлении происходило угасание активности $\text{C}_{\text{орг}}$ в диагенетических процессах. Все это нашло свое отражение в утяже-

лении изотопного состава углерода карбонатных руд, уменьшении содержаний марганца и увеличении СаО в марганцевых карбонатных рудах (см. рис. 8.22, 8.24, 8.25).

Таким образом, изотопные данные полностью подтверждают представления Н.М. Страхова и его соавторов об образовании карбонатных руд Мангышлакского месторождения в условиях диагенеза; карбонаты марганца были образованы при активном участии органического вещества. Собственно осадочных Mn-содержащих карбонатов, т.е. таких, которые выпали непосредственно из толщи воды хемогенным или органогенным путем, в пределах Мангышлакского месторождения не обнаружено.

Интенсивность процессов диагенеза в пределах месторождения проявилась в разной степени. Наиболее активно они проходили в центральной и северо-восточной частях месторождения. Здесь фиксируются наибольшие мощности отложений рудного вещества. Активность этих процессов нашла свое отражение также и в облегчении изотопного состава углерода в марганцевых рудах.

В то же время, значительная часть карбонатного вещества, развитого в пределах месторождения, имеет позднее, катагенетическое происхождения. Оно наложилось на уже сформированные марганцевые руды. К ним относятся карбонаты: а) развитые во вмещающих песчано-алевритовых породах; б) слагающие конкреционные стяжения в нижней части рудного горизонта и в) из цемента верхней размытой части рудного тела, а также из перекрывающих конгломератов. Все они представлены преимущественно кальцитом. С этим этапом кальцитизации может быть связано и образование песчано-карбонатных стяжений в отложениях прилегающих к месторождению территорий.

Процесс наложенной кальцитизации на Мангышлакском месторождении проявился после окисления карбонатных руд в раннем миоцене. Об этом свидетельствуют многочисленные геологические данные, и прежде всего то, что окисленные марганцевые руды повсеместно содержат вторичные кальцитовые выделения. В северной, размытой, части месторождения кальцитизации подверглись как породы рудного горизонта, так и перекрывающие их конгломераты. Это может свидетельствовать о том, что карбонатообразующие растворы проникли в послераннемиоценовое время по ослабленным зонам, в том числе и по зоне несогласного контакта олигоценовых и среднемиоценовых отложений. Эта зона является высокопроницаемой, т.к. представлена алевритами и перекрывающими их карбонатами.

О происхождении вод, участвующих в процессе катагенеза (следовательно, и о типе катагенеза), по изотопным данным судить трудно. Ими могут быть как воды метеорного, так и элизионного генезиса.

8.1.3. Марганцевые месторождения Грузии (на примере Чиатурского и Квирильского месторождений)

Геологическое положение. Уникальное по запасам высококачественных марганцевых руд Чиатурское, а также Квирильское и ряд более мелких месторождений и рудопроявлений Грузии группируются возле Дзурильского кристаллического массива (рис. 8.26), располагаясь в мелководных прибрежно-морских отложениях майкопской серии (олигоцен – нижний миоцен). К западу и к востоку от Дзурильского массива наблюдаются зоны погружения, в которых с начала мезозоя и до настоящего времени были накоплены многокилометровые толщи осадков. Здесь, в том числе и среди отложений майкопской серии, наблюдаются более глубоководные фации.

Майкопская серия [Лалиев, 1964] – это своеобразная фация темно-серых и коричневых сланцеватых глин и песчаников, местами сильно обогащенных ярозитом, с конкрециями известкового (часто глинистые) и сидеритового состава. В составе серии ведущую роль играют глины, а песчаники развиты лишь локально. Так, в Чиатурском районе песчано-алевролитовые фации наблюдаются только в юго-западной (рудоносной) части, к северо-востоку они уменьшаются по мощности за счет постепенного их замещения типично майкопскими глинами при заметном возрастании мощности последних.

Марганцевые руды залегают субгоризонтально внутри осадочных отложений майкопской серии и приурочены к ее нижней части – хадумскому горизонту.

Рудный горизонт залегают на фораминиферовых известняках или известковистых песчаниках верхнего эоцена (Квирильское месторождение), а там, где он отсутствует – на известняках верхнего мела (Чиатурское месторождение). Перекрываются отложения майкопа тарханским горизонтом среднего миоцена, представленным глинисто-песчаными отложениями мощностью до 100 м, или мергелями и песчаными отложениями чокрака мощностью до 50 м.

Чиатурское месторождение расположено на высоком плато с абсолютными отметками 430–800 м, расчлененном глубокими каньонообразными ущельями р. Квирилы и ее притоков на отдельные участки – нагорья. Наиболее крупными из них являются Дарквети, Итхвиси, Мгвимеви, Шукрути, Перевиси, Мереви, Пасиети.

Марганцевые руды занимают обширную площадь, которая простирается на 12,5 км с юго-запада, где она ограничена крупным региональным разломом северо-западного простирания (Главный сброс), на северо-восток, постепенно выклиниваясь (рис. 8.27).

Рудные тела образуют субгоризонтальную пластообразную залежь мощностью от 2–4 м в юго-западной части месторождения (вблизи Главного сброса) до 4,5–5,5 м – в центральной и до 14 м – в восточной. Среди вмещающих песчано-алевролитовых пород марганцеворудная минерализация образует серию линзовидных слоев различной мощности и протяженности, беспорядочно соединяющихся между собой, как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении (рис. 8.28), в результате чего создается впечатление петельчатого строения толщи [Страхов и др., 1968].

На месторождении выделяют подрудный, рудный и надрудный горизонты [Бетехтин, 1946]. Подрудный горизонт залегают на верхнемеловых известняках и представлен мелкозернистыми песками и слабо сцементированными песчаниками мощностью от 0.1 м на юго-западе до 30 м на северо-востоке месторождения. Пески имеют аркозово-кварцевый состав. Надрудный горизонт на юго-западе слагается опоками и спонголитами мощностью 25–30 м, которые на северо-востоке месторождения сменяются майкопскими глинами мощностью 70–80 м. Местами в верхней части надрудного горизонта залегают второй рудный горизонт, не имеющий промышленного значения [Эдилашвили и др., 1973а,б; Штеренберг, 1985].

Квирильское месторождение расположено к юго-западу от Чиатурского и приурочено к одноименной впадине, где занимает большую часть ее площади. Квирильская депрессия в тектоническом отношении представляет собой широкую грабен-синклиналь, в днище которой осадки залегают горизонтально, а на крыльях осложнены мелкими складками и разрывными нарушениями. Со всех сторон впадина ограничена разрывными нарушениями: на севере от Окрибской суши она отделена Сачхерским разломом, на юге от Аджаро-Триалетской складчатой области ее отделяет Сурамско-Гокешурский разлом, на востоке с Дзирульским массивом она сочленяется че-

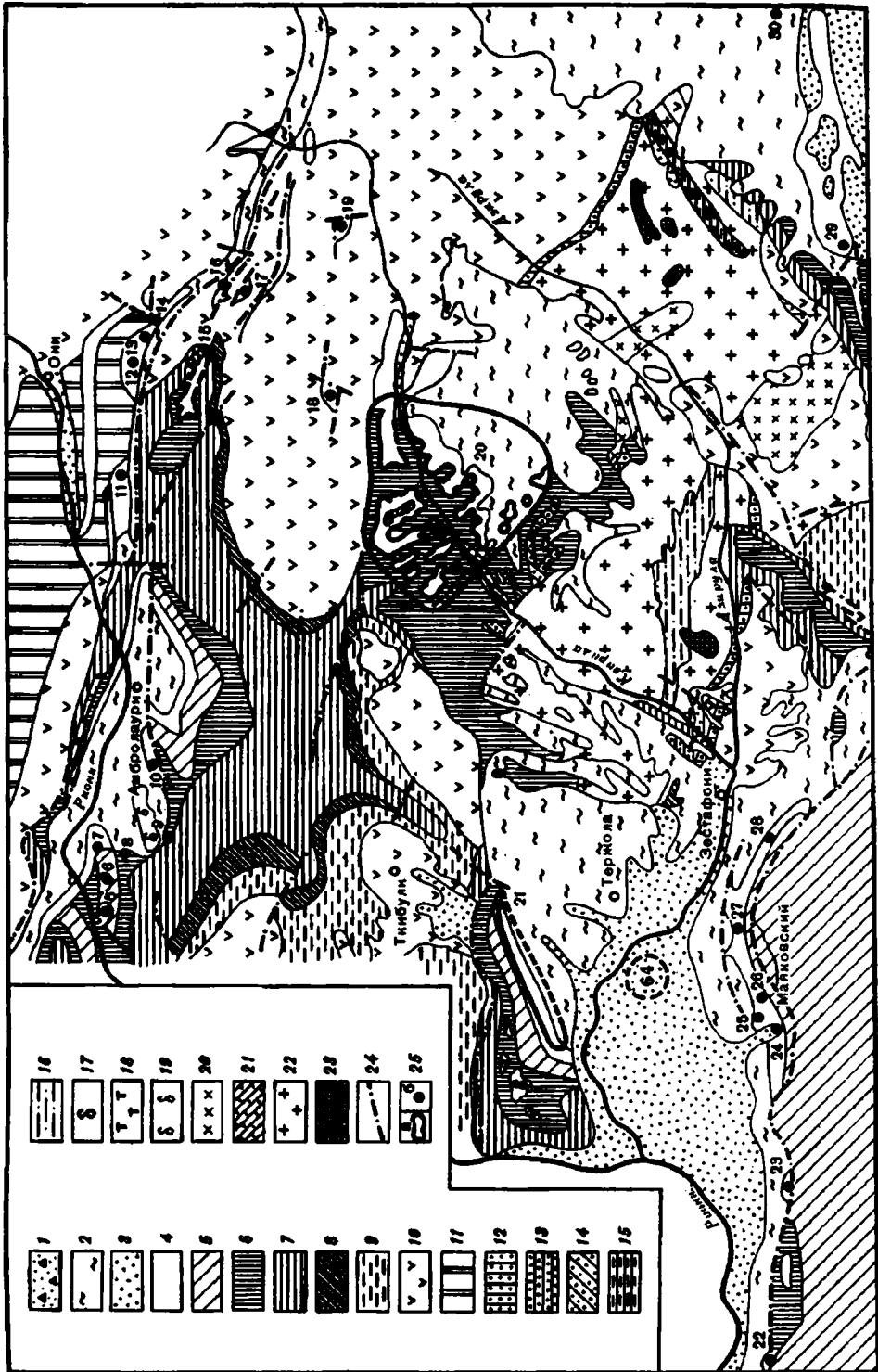


Рис. 8.26. Схематическая геологическая карта Дзирульского марганцеворудного района [Авалиани, 1982].

1 – оползневая масса; 2 – четвертичные отложения; 3 – песчаники, глины, известняки, конгломераты среднего и верхнего миоцена; 4 – гипсоносные глины, песчаники, спонголиты, местами магранцевые слои – олигоцен–нижней миоцен; 5 – известняки, мергели, песчаники, туфогенные породы палеоцена и эоцена; 6 – известняки, мергели, глауконитовые песчаники, вулканогенные образования верхнего мела; 7 – глауконитовые песчаники, мергели, известняки, вулканогенные образования нижнего мела; 8 – пестроцветные глины и песчаники, известковистые песчаники, известняки верхней юры; 9 – листоватые сланцы, песчаники, угленосная свита бата; 10 – порфиритовая свита байоса; 11 – глинистые сланцы, песчаники верхнего лейаса; 12 – зоогенные известняки, конгломераты, песчаники, аргиллиты, мергели среднего и верхнего лейаса; 13 – нижние туффиты нижнего лейаса; 14 – кварц-порфировая толща нижнего и среднего карбона; 15 – метаморфогенные сланцы, филлиты кембрия; 16 – кристаллические сланцы и гнейсы докембрия и нижнего палеозоя; 17 – базальты плиоценовые; 18 – тешениты верхнемиоценовые; 19 – базальты туронские; 20 – гранитоиды средней юры; 21 – серпентиниты верхнепалеозойские; 22 – гранитоиды средне- и нижнепалеозойские; 23 – габброиды палеозойские; 24 – тектонические нарушения; 25 – марганцевые месторождения (а) и проявления (б) (5-14 и 16-19 – Рачинская группа; 15 – Шкмерское, 20 – Чиатурское; 21 – Чхари-Аджаметское; 22-29 – Вани-Зестафонская группа; 30-31 – Сурами-Карельская группа; 64 – Квирильское).

рез Чхарский разлом, а на западе граничит с Рионской депрессией по Чишурскому разлому [Туманишвили, 1989]. Северный и южный субширотные разломы, по В.Я. Эдилашвили с соавторами [1965, 1973а, б], являются надвигами, приуроченными к долгоживущим разломам. По этим разломам отложения юры и мела надвинуты на палеогеновые отложения.

Марганцевые руды залегают в нижней части разреза майкопской серии, мощность которой меняется от 45–80 м в восточной и центральной частях впадины до 250–300 м – в западной и южной. Подобно Чиатурскому месторождению, терригенная составляющая рудной толщи здесь представлена песчано-алевритовым материалом. Собственно песчаная фация развита лишь в северной части, вблизи Окрибской суши.

В пределах центральной части впадины выделяются следующие рудные участки: Терджола, Чолабури, Родинаули, Аджамети, Рокиты. Наибольшая концентрация рудного вещества наблюдается на участках Родинаули и Чолабури (рис. 8.29). Рудные площади центральных частей впадины отдалены от рудопроявлений Чхари-Аджаметской полосы безрудными участками, соединяясь с ней только в западной части в районе Бролио-Кеди-Аджамети. Судя по малым мощностям (8–35 м) отложений олигоцена, безрудные площади приурочены к палеоподнятиям.

На Квирильском месторождении, так же как и на Чиатурском, выделяют подрудный, рудный и надрудный горизонты. Подрудный горизонт сложен рыхлыми песками мощностью до 3 м. Надрудные отложения представлены кремнистыми (спонголиты), а выше – глинистыми породами, мощность которых увеличивается с 4–5 м на востоке до 21–30 м на западе.

Рудное тело образует пластообразную залежь мощностью от 0,2 до 5,8 м. По площади мощность ее не выдержана и отдельные рудопроявления (участки) разделены безрудными или слабо минерализованными участками. Наибольшая мощность рудного горизонта наблюдается в западной части депрессии, в центральной она сокращается до 2–3 м, а в восточном и южном направлениях он выклинивается. Рудный

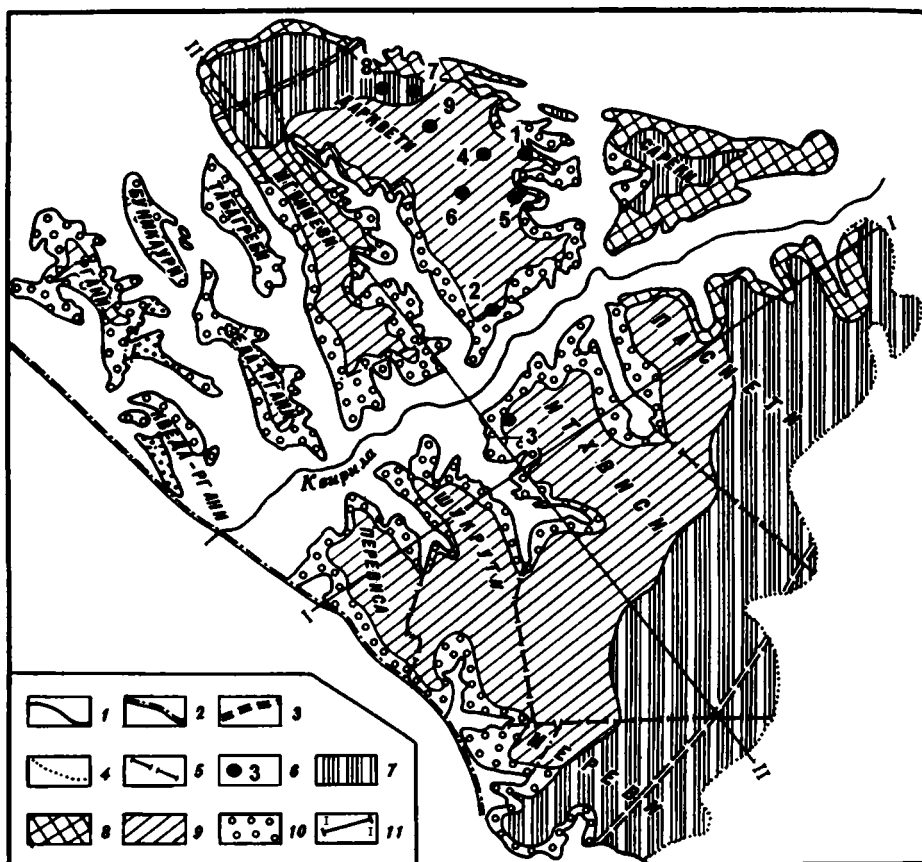


Рис. 8.27. План рудного тела Чиатурского месторождения (составил Л.Е. Штеренберг [Чиатурское..., 1964; Страхов и др., 1968; Табагари, 1984]).

1 – современная граница рудного поля; 2 – Главный глубинный разлом; 3 – предполагаемые глубинные разломы; 4 – предполагаемая граница распространения карбонатных руд; 5 – предполагаемые разломы; 6 – участки отбора проб для изотопных исследований (1 – нагорье Дарквети, уч. 4, карьер; 2 – нагорье Дарквети, уч. 8, карьер; 3 – нагорье Ахали-Итхвиси, штольня; 4 – нагорье Дарквети, уч. 8, штольня; 5 – нагорье Дарквети, уч. 8, штольня; 6 – нагорье Дарквети, уч. 10, штольня; 7 – нагорье Дарквети, скв. 830; 8 – нагорье Дарквети, скв. 826; 9 – нагорье Дарквети, скв. 832); 7 – площади распространения карбонатных руд; 8 – площади распространения окисленных карбонатных руд; 9 – площади совместного распространения оксидных и карбонатных руд; 10 – площади распространения оксидных руд; 11 – линии разрезов.

пласт характеризуется сложным строением, обусловленным чередованием линзовидных слоев разных типов руд и слоев с разным количественным содержанием рудных и нерудных (терригенных и аутигенных) компонентов. От рудного тела Чиатурского месторождения рудный пласт отличается большей компактностью. Он содержит значительно меньше прослоев вмещающих пород.

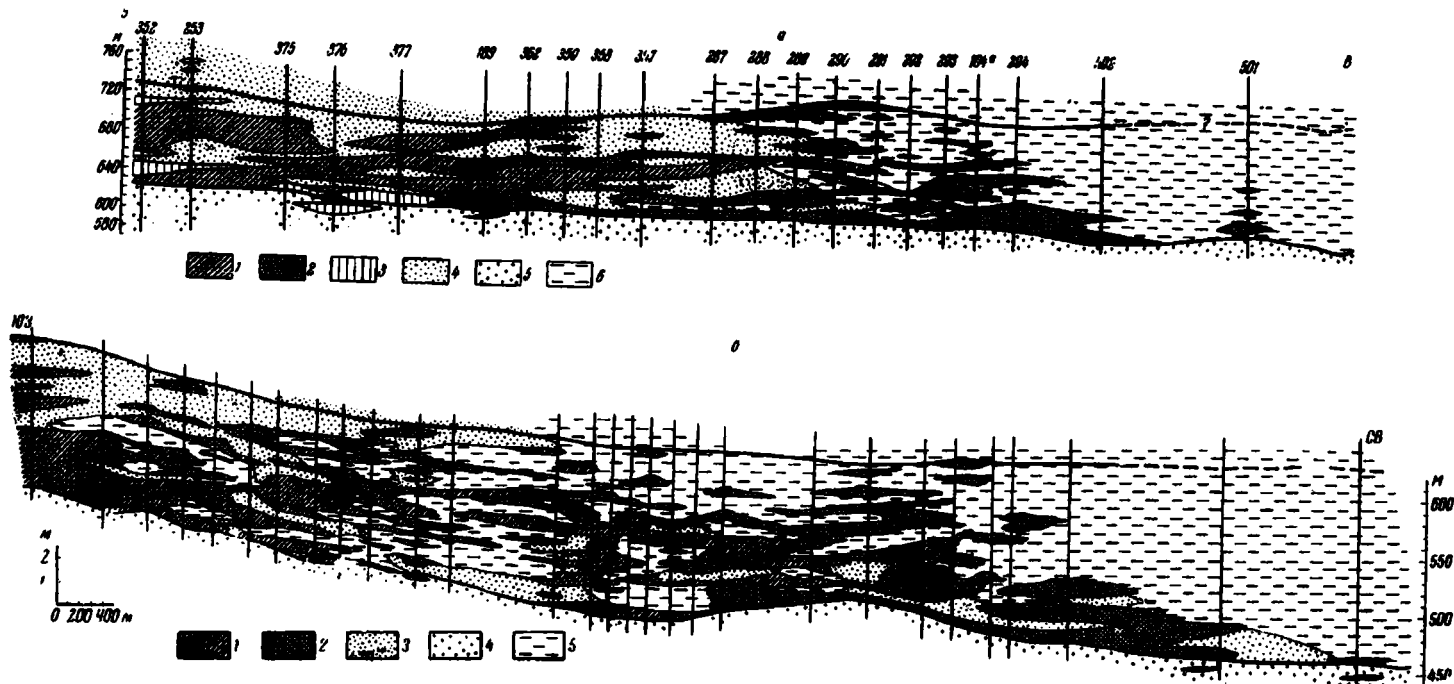


Рис. 8.28. Строение рудного горизонта Чиатурского месторождения (составил Л.Е. Штеренберг) [Страхов и др., 1968].

а – профиль по линии I-I: 1-3 марганцевые руды: 1 – оксидные, 2 – карбонатные, 3 – окисленные; 4 – песчаники; 5 – пески и песчаники (подрудные); б – песчаники глинистые и глины песчаные; б – профиль II-II: 1 – марганцевые руды окисленные, 2 – то же, карбонатные; 3 – песчаники, 4 – пески и песчаники (подрудные); 5 – песчаники глинистые и глины песчанистые.

Квирильское месторождение отличается от Чиатурского пострудной⁹ историей геологического развития. Имеющиеся данные о составе и мощностях вмещающих их олигоценовых отложений не свидетельствуют о многоактности процесса(ов) рудонакопления, а также последующего за ним осадконакопления в течение чокрака, карагана, конка и раннего сармата. В эти периоды территории рассматриваемых месторождений испытывали медленное погружение морского дна и общая мощность олигоцен-раннесарматских отложений составила 200–250 м.

Со среднесарматского времени развитие Чиатурского и Квирильского бассейнов идет разнонаправленно. Чиатурский район в результате начавшегося поднятия осушается. В настоящее время подошва рудного горизонта находится на высоте 630–800 м над уровнем моря. Квирильская же впадина продолжала опускание и подошва рудного горизонта оказалась на глубинах 550–600 м от дневной поверхности, т.е. на 400–440 м ниже уровня моря, в результате чего вертикальный диапазон смещения рудных пластов между Чиатурским и Квирильским месторождениями составил более 1000 м.

Вмещающие породы и аутигенная минерализация. Вмещающими, как уже отмечалось, на Чиатурском и Квирильском месторождениях являются песчано-алевритовые породы майкопской серии, сложенные преимущественно кварцем (резко преобладает) и полевым шпатом (микроклин, ортоклаз, плагиоклазы). Остальные минералы (слюды, амфиболы, акцессорные), органические остатки (древесина, рыбы скелеты и чешуя), а также обломки пород и вулканические стекла присутствуют в незначительных количествах.

Марганцевое оруденение внутри терригенных отложений майкопской серии четко приурочено к участкам интенсивного развития аутигенной кремнисто-цеолитовой минерализации [Махарадзе, 1972, 1979; Хамхадзе, 1981; Мачабели, 1986]. Марганцевые минералы, которые также являются аутигенными, находятся с ней в тесной парагенетической ассоциации. Наиболее интенсивно вторичная минерализация проявлена вдоль линий разрывных нарушений, где мощности таких пород достигают 90 м. По мере удаления от разломов интенсивность минерализации снижается и наблюдается постепенный переход в типичные терригенные отложения майкопа.

Аутигенная минерализация рудовмещающих толщ чрезвычайно разнообразна. Наиболее широко распространены опал и клиноптилолит, часто встречаются монтмориллонит, смешаннослойное слюдисто-(глауконит-)монтмориллонитовое образование, глауконит, фосфаты, барит, гипс, самородная сера, пирит, марказит. На участках проявления вторичной минерализации широко развиты также твердые битумы.

Кремнистое вещество в породах с аутигенной минерализацией находится чаще всего в виде опала, реже – халцедона, образуя участки опок, опалолитов и спонголитовых песчаников. Обычно опоки и опалолиты развиты в нижней части разреза рудоносной толщи, а спонголитовые песчаники – в верхней, однако отдельные спиккулы губок наблюдаются по всему разрезу. Первично хемогенная природа кремнистого биогенного материала обоснована А.И. Махарадзе [1979], Н.И. Хамхадзе [1981] и др. Опоки являются очень пористыми и легкими породами. Опалолиты обычно содержат примесь глинистого материала и имеют округлые выделения, сложенные опалом или глинистым веществом, либо тем и другим совместно. Замещению марганцеворудным материалом подвергнуты преимущественно опоки и опалолиты как наиболее пористые (проницаемые) породы, спонголитовые песчаники, вследствие их большой плотности и плохой проницаемости, обычно образуют кровлю рудного горизонта.

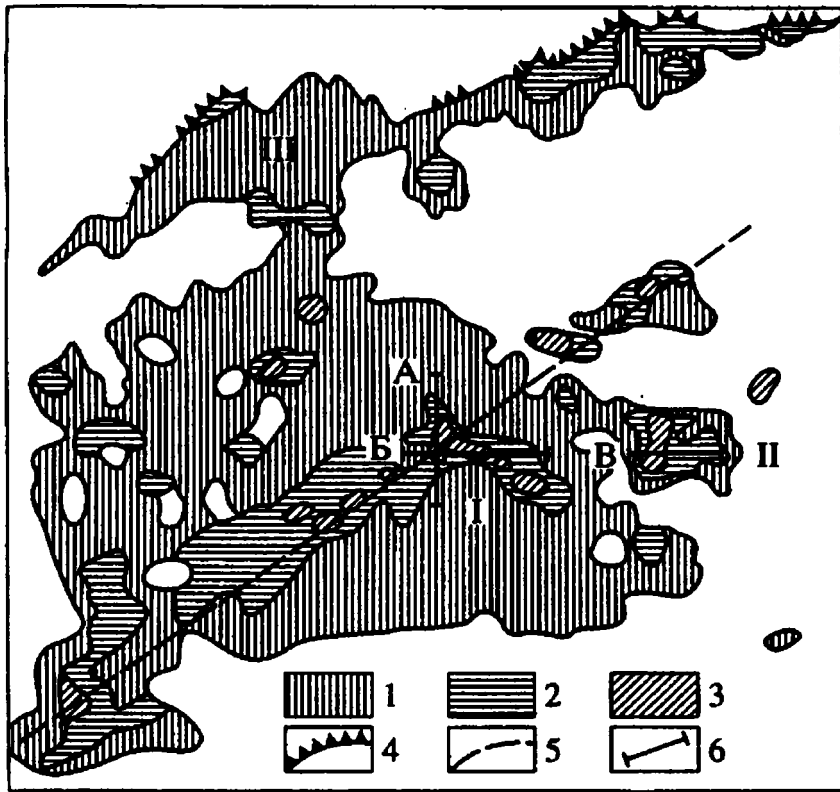


Рис. 8.29. План марганцеворудного горизонта Квирильской депрессии [Долидзе и др., 1980; Хамхадзе, Туманишвили, 1984].

1–3 – параметры оруденения (в метропроцентах): 1 – 0.1-10, 2 – 10-30, 3 – более 30; 4 – выходы марганцевых руд на поверхность; 5 – тектоническое нарушение, предполагаемое в качестве рудоподводящего канала для участков Родинаули и Чолабури; 6 – положение профилей буровых скважин, из которых отобраны образцы для изотопных исследований (А (с севера на юг) – скв. 814, 518, 824; Б-В (с запада на восток): Б – скв. 518, 536; В – скв. 868, 889).

I – участок Родинаули; II – участок Чолабури; III – Чхари-Аджаметская полоса рудопроявлений.

Постоянным и широко распространенным компонентом, сопровождающим марганцевые руды, являются также и цеолиты. Они распространены во всей рудной толще; их наибольшее содержание отмечается в верхней части рудного горизонта и в надрудных отложениях [Мерабишвили и др., 1979; Гогишвили и др., 1979], где они образуют пачки мощностью до 20 м с содержанием цеолита до 60–65%, и представлены высококремнистой разновидностью – клиноптилолитом. Пространственная и генетическая связь цеолитов с вулканогенным материалом не устанослена [Бутузова, 1964].

Аутигенная минерализация проявлена значительно сильнее на Квирильском месторождении (особенно в его центральной и юго-западной частях), чем на Чиатурском [Махарадзе, 1972; Мерабишвили и др., 1979; Хамхадзе, 1981; Мачабели, 1986]. Она

охватывает не только рудную и надрудную толщу, но и подстилающие верхнеэоценовые мергели и резко подавляет терригенную составляющую породы. Верхнеэоценовые мергели, по Н.И. Хамхадзе [1981], доломитизированы, окремнены, монтмориллонитизированы и цеолитизированы, а на юго-западной окраине они почти полностью замещены опоками.

Кроме терригенной и аутигенной составляющих в породах нижнего олигоцена, а также подстилающих их мергелях верхнего эоцена Квирильской впадины описаны продукты вулканизма, представленные пеплом, туфами и туффитами [Махарадзе, Чхеидзе, 1971]. Эти авторы отмечают, что витрический материал, как правило, является оглинвшимся и замещен монтмориллонитом, клиноптилолитом и опалом. Это привело к утрате изначальной структуры пеплового материала. В связи с этим установить первичную вулканогенную природу присутствующих в рудной толще названных минералов чрезвычайно сложно. Ж.В. Домбровской [Кулешов, Домбровская, 1997а, б] наблюдались лишь отдельные частицы свежего неизмененного вулканического стекла. Надежные геологические доказательства о широком развитии продуктов вулканизма в районе рассматриваемых месторождений отсутствуют.

Строение рудного пласта и типы руд. Марганцевые руды по условиям образования делятся на первичные и окисленные. В данной работе рассматриваются лишь не измененные гипергенезом, первичные, руды. Марганцевое вещество в них представлено окисной и/или карбонатной формами; в зависимости от этого выделяют оксидный, оксидно-карбонатный и карбонатный типы руд. По нашим наблюдениям, на описываемых месторождениях марганец заключен также и в силикатных минералах, представленных неотокитом и браунитом в ассоциации с гаусманитом.

На площади Чиатурского месторождения оксидные руды развиты в юго-западной части вблизи Главного сброса и в центральной части, примыкающей к руслу р. Квирила. В периферийных частях месторождения они сменяются карбонатными. В вертикальном разрезе до недавнего времени выделяли две основные рудные пачки, отличающиеся по строению и составу [Бетехтин, 1946; Чиатурское..., 1964; Штеренберг, 1985]. Нижняя, главная, рудная пачка сложена преимущественно псиломелан-пирролюзитовыми рудами, которые к окраинам месторождения постепенно сменяются манганитовыми, а затем карбонатными. Верхняя пачка представлена в основном карбонатами марганца с маломощными прослоями и линзами оксидных руд. Д.В. Табагари [1980, 1984] выделил ниже названных еще одну рудную пачку, сложенную карбонатными рудами.

Для Квирильского месторождения на Чхари-Аджаметском участке отмечается фациальная зональность в распределении типов руд [Авалиани, 1982]. В южном направлении оксидные (псиломелан-пирролюзитовые с примесью манганита) руды сменяются оксидно-карбонатными, а затем карбонатными. Самостоятельные манганитовые слои в этой части марганцеворудного бассейна отсутствуют. В центральных частях бассейна по материалам бурения зональность установить трудно. В южной, Вани-Зестафонской полосе рудопроявлений установлены только карбонатные руды. Так же как и на Чиатурском месторождении, в наиболее полных разрезах наблюдаются три рудные пачки: нижняя карбонатная, средняя оксидная и верхняя карбонатная. Средняя оксидная пачка часто представлена оксидно-карбонатными рудами. При их отсутствии в разрезе наблюдается единый пласт карбонатных руд.

Таким образом, оксидные руды снизу, сверху и со стороны областей выклинивания окружены карбонатными. Такое взаимоотношение типов руд крайне сложно объяснить их фациальной приуроченностью.

По структурно-текстурным признакам оксидные руды разделяются на 1) оолитовые (зернистые*) с разновидностями: с крепким кремнистым цементом (жгали*) и с крепким кальцитовым цементом (мцвари*), 2) кусково-оолитовые (санцирили*), в которых куски представлены стяжениями угловатой формы, и 3) сплошные (пласти*), в которых оолиты цементируются плотным марганцевокислым материалом (* – местные названия).

Карбонатные руды по текстурным признакам на описываемых месторождениях можно разделить на две разновидности: сплошные и вкрапленные (зернистые). Сплошные руды имеют массивную текстуру и тонкозернистое строение, вкрапленные характеризуются наличием структурных образований с размерами от 0.5 до 8 мм. Существование двух указанных текстурных разновидностей обусловлено, по нашим наблюдениям, первичной текстурой исходных пород – массивной (сплошной) и содержащей округлые включения глинисто-опалового вещества (рис. 8.30).

Состав карбонатных марганцевых руд варьирует в зависимости от степени замещения вмещающих пород карбонатами. Содержание последних, по данным проведенных нами исследований, меняется от 0 до 89%. В табл. 8.7 и 8.8 приведены химические составы карбонатных и оксидно-карбонатных руд с содержанием карбонатов более 20%. В составе карбонатного вещества преобладает $MnCO_3$; его содержание составляет 12.75–81.49% и превышает содержание $CaCO_3$ в 2–15 раз. В небольших количествах (до 5%) в некоторых пробах присутствует $MgCO_3$. Значительная доля во вмещающих породах приходится на кремнезем; его содержание составляет 60–90%. В рудах оно уменьшается до 3,36–45.5%, что обусловлено увеличением содержания карбонатов. Содержание остальных компонентов в карбонатных рудах не превышают, как правило, нескольких процентов.

Карбонатные марганцевые руды Чиатурского и Квирильского месторождений очень близки по составу (см. табл. 8.7, 8.8), но на первом из них отмечаются более высокие содержания CaO и BaO , в то время как на втором – Fe_2O_3 и P_2O_5 .

Комплексные исследования карбонатного вещества, слагающего марганцевые руды, показали, что они состоят из смеси минералов изоморфного ряда кальцит-родохрозит с небольшой примесью (до 5–6%) марганцевого доломита (кутнагорита). Иногда встречаются в незначительных количествах доломит, олигонит или сидерит. Судя по интенсивностям отражений d_{1014} на рентгенограммах (рис. 8.31), большинство образцов представляет собой сложные смеси, среди которых наиболее широко распространены родохрозит и манганокальцит. В карбонатных рудах по шлифам и по данным рентгеновского и термического анализов кроме карбонатов диагностированы терригенные минералы – кварц, полевые шпаты, слюды, редко – обломки вулканического стекла; а также аутигенные – опал, цеолиты (клиноптилолит), глауконит, глауконит-сметитовые смешаннослойные образования, неотоцит, пирит, барит, гипс, самородная сера, битуминозное вещество.

Карбонатные марганцевые руды рассматриваемых месторождений по минеральному и химическому составам, структурно-текстурным особенностям и физико-химическим свойствам однотипны. Для руд характерна невыдержанность состава, структуры и плотности. Это обусловлено не только первичным неравномерным распределением карбонатного материала во вмещающей породе, но и последующим его перераспределением на стадии диагенеза и изменением под воздействием более поздних наложенных процессов.

Изучение карбонатных руд в штуфах позволило выделить пять разновидностей (групп) карбонатного вещества: I – темно-серое до черного скрытокристаллическое,

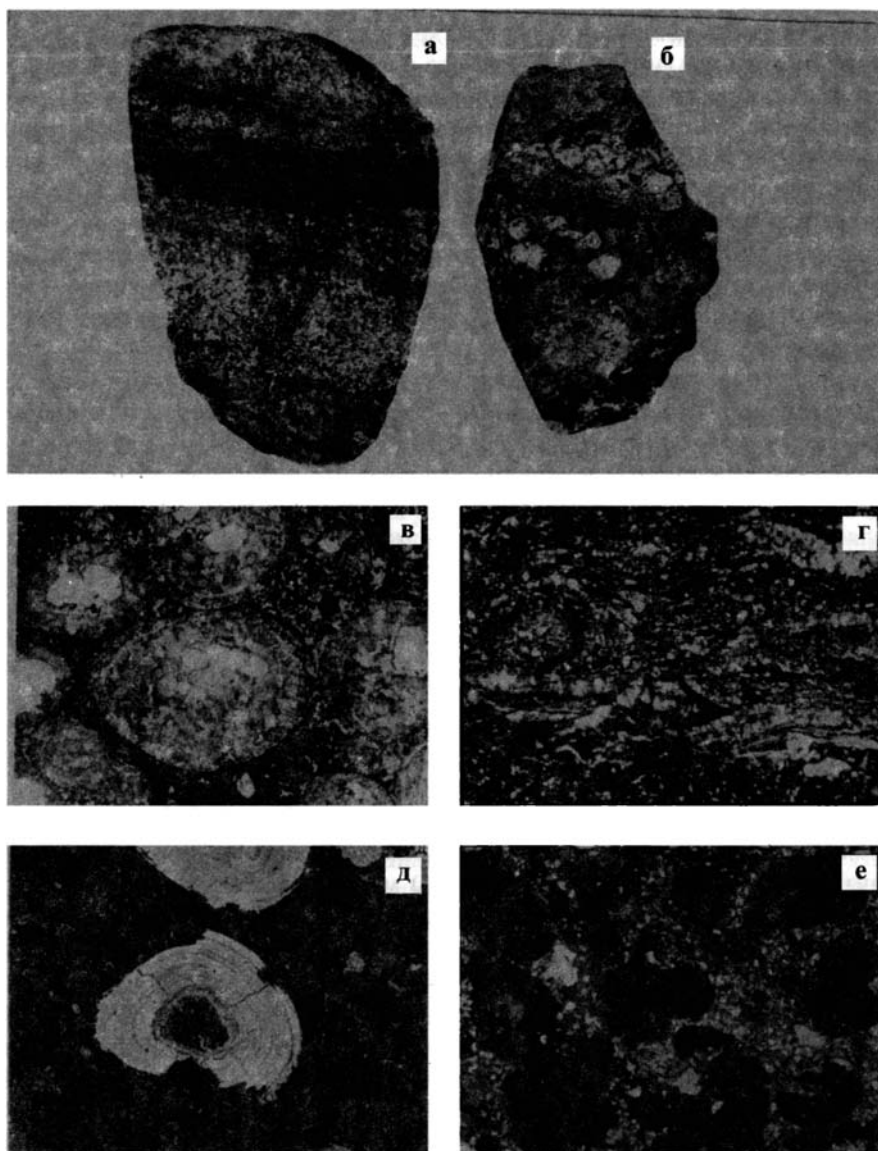


Рис. 8.30. Структурно-текстурные особенности карбонатных марганцевых руд Чиатурского месторождения (Фото Ж.В. Домбровской).

а-б – вкрапленные руды, штупфы, уменьш. 1.15 и 1.23 (белое – оолитоподобные карбонатные стяжения, замещающие первично опаловые; серое – карбонатный скрытокристаллический цемент; черные линзочки – включения твердых битумов; в – сферолитовые агрегаты карбонатов марганца, замещающие опаловые стяжения, включающие терригенные зерна кварца; прозр. шл., увел. 96, николи параллельны; г – ленточно-прожилковая текстура перекристаллизованной карбонатной руды, прозр. шл., увел. 14.5, николи скрещены; д-е – замещение оолитовой манганитовой руды карбонатами марганца (д – полиров. шл., увел. 14.5; е – прозр. шл., увел. 14.5, николи параллельны).

Таблица 8.7

**Химический (вес. %) и минеральный состав марганцевых руд и вмещающих пород с нагорий Дарквети и Итхвиси
Чнатурского месторождения**

Литотипы пород и руд	№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O [*]	H ₂ O ⁺	CO ₂	BaO	SrO
наг. Дарквети															
К	20	13.31	0.12	2.97	0.74	37.94	2.36	7.81	0.28	0.49	1.08	0.72	29.73	0.015	0.016
К	17	19.54	0.12	2.24	0.35	27.19	1.90	15.49	0.23	0.43	1.03	0.91	28.32	0.082	0.016
К	109	16.63	Сл.	0.62	0.67	31.88	4.90	10.00	0.11	0.15	1.53	1.81	27.56	0.72	-
К	108	23.80	Сл.	3.20	1.13	30.55	2.17	7.15	0.43	0.46	1.18	1.21	24.87	0.30	-
К	19	20.10	0.12	2.98	2.75	28.14	2.21	12.08	0.23	0.72	2.21	0.29	25.16	0.43	0.02
О	22	15.86	-	2.74	0.91	4.28	0.56	3.74	0.20	0.47	2.23	2.15	3.56	1.19	0.049
К-О	23	12.74	-	3.43	1.62	26.02	1.01	4.59	0.24	0.56	1.48	7.20	7.06	2.70	0.076
К-О	28	18.61	0.12	5.99	1.60	24.84	1.20	6.27	1.32	0.72	1.93	5.63	8.57	1.19	0.043
К-О	27а	9.37	-	2.38	0.74	24.72	0.80	11.69	0.20	0.37	1.00	7.35	10.79	1.76	0.048
К	24	4.05	-	1.44	0.15	49.05	1.15	3.39	0.06	0.20	1.38	5.52	32.78	0.009	0.005
Оп-К	26	36.67	0.12	4.37	0.58	23.63	1.18	5.97	0.36	0.74	2.41	2.07	18.11	0.002	0.019
наг. Итхвиси															
К	144	3.93	-	1.24	1.21	34.57	1.62	20.64	0.16	0.17	0.79	0.73	33.96	0.01	0.031
К	145	7.22	-	1.87	-	35.14	2.10	14.15	0.15	0.27	0.79	1.07	34.20	0.03	0.02
К	147	7.52	-	2.23	0.48	33.61	1.68	17.71	0.19	0.29	0.89	0.98	33.52	0.04	0.019
К-О	149	10.69	-	3.64	1.14	29.64	1.35	6.29	0.16	0.40	0.75	7.15	12.99	0.054	0.02
Оп-К	150	41.13	0.29	7.69	1.45	16.39	1.75	8.74	0.64	1.43	2.00	2.89	14.05	0.17	0.046
Оп-К	153к	23.42	-	3.53	0.59	28.70	8.80	7.90	0.29	0.71	2.50	2.65	22.70	0.17	0.033
О	153'	18.90	-	3.30	3.08	26.25	0.87	0.87	0.18	0.61	2.20	8.11	1.20	3.10	0.072
П	155	59.42	0.39	8.27	1.66	8.47	1.72	5.41	0.85	1.91	1.24	3.86	5.80	0.31	0.05

Таблица 8.7 (окончание)

№ обр.	P ₂ O ₅	MnO ₂	Сумма	SO ₃	Fe _{нпр}	S _{нпр}	MnCO ₃	CaCO ₃	Сумма карбо- натов	Манга- нит	Пиро- люзит	Неото- кит	Опал + кварц	Монтморил- лонит, глауко- нит, цеолит
Н.Дар- квети														
20	-	-	99.32	0.25	0.69	0.80	61.46	14.10	75.56	-	-	-	8	9
17	-	-	100.00	1.05	0.51	0.59	41.97	27.73	69.70	-	-	4	16	7
109	0.29	2.16	99.35	0.32	-	-	51.65	17.68	69.33	-	2	-	7	16
108-2	0.14	1.90	99.38	0.89	-	-	49.49	10.96	62.55	-	2	-	14	12
19	-	-	98.88	0.23	0.56	0.35	40.77	21.52	62.39	-	-	9	14	5
22	-	60.96	99.65	0.75	-	-	1.59	6.69	8.28	8.22	56.87	-	7	15
23	-	29.33	99.46	1.20	-	-	8.95	8.21	17.16	51.05	3.91	-	3	17
28	0.08	22.20	100.05	0.74	-	-	13.07	11.22	24.29	38.32	3.12	-	7	19
27a	-	37.92	100.04	0.90	-	-	4.05	20.93	24.98	51.47	2.29	14	6	8
24	-	-	100.12	0.05	0.41	0.48	78.56	6.07	84.63	-	-	2	3	3
26	-	-	100.39	0.89	1.51	1.74	34.95	10.69	45.64	-	-	6	30	16
н.Итх- виси														
144	-	-	99.88	0.15	0.31	0.36	46.07	36.95	83.02	-	-	16	-	-
145	0.37	1.01	99.82	-	1.43	-	56.93	25.32	84.60	-	1	-	5	5
147	-	-	99.49	-	0.15	0.18	50.97	31.70	82.67	-	-	16	-	-
149	-	26.12	100.06	0.17	-	-	20.93	11.26	32.19	41.66	5.37	-	7	10
150	-	-	99.21	0.10	0.20	0.24	18.69	15.63	34.32	-	-	14	30	25
153к	0.75	1.28	99.39	-	1.37	-	43.92	13.37	57.29	3.18	-	-	20	10
153'	0.70	30.12	100.33	0.77	-	-	1.33	1.56	2.89	60.54	-	3	15	12
155	-	-	99.45	0.09	-	-	13.72	1.25	14.97	-	-	-	47	30

Анализы выполнены в химической лаборатории ИГЕМ РАН (аналитики: Л.С. Цимлянская, М.С. Оболенская, Г.Е. Каленчук, Е.П. Фролова). Анализы расположены сверху вниз по разрезам. Литотипы: марганцевые руды: К – карбонатные, О – оксидные, К-О – карбонатно-оксидные, О-К – оксидно-карбонатные, Оп-К – опал-карбонатные, Н – неотокитовые, Н-К – неотокит-карбонатные. Прочие породы: Г-К – гетит(гематит)-карбонатные, Гл-К – глинисто-карбонатные, ГОл – гетит(гематит)-опаловые, Оп-Гл – опалово-глинистые, Гл-Оп – глинисто-опаловые, Г-Гл – гетит(гематит)-глинистые, П – песчаник, Пс – песчаник спонголитовый, Ф – фосфориты. Прочерк – отсутствие элементов или минерала.

Таблица 8.8

Химический (вес. %) и минеральный состав марганцевых руд и вмещающих пород с участков Родинаули (скв. 824, 814, 518, 808, 536) и Чолабури (скв. 889, 868) Квирильского месторождения

Литотипы пород и руд	№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	CO ₂	BaO
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Скв. 824														
(инт. 607.00-607.80 м)														
Оп-К	27	33.90	0.23	3.56	2.90	23.17	1.95	8.26	0.26	0.78	0.97	1.74	20.80	0.03
К	26	15.37	0.27	4.08	2.88	32.61	3.71	7.82	0.74	0.75	1.34	1.84	27.68	0.03
К	25	14.82	0.23	3.44	3.70	34.50	2.58	7.88	0.59	0.50	1.43	1.26	29.12	0.02
Оп-Гл	24	60.22	0.55	10.86	4.96	0.05	2.25	1.75	1.96	2.63	4.87	3.71	-	0.013
Скв. 814														
(инт. 549.10-550.60 м)														
Пс	55	84.89	0.14	3.49	1.59	0.37	0.88	1.07	0.57	0.55	1.73	1.57	-	-
К	54	30.80	0.13	2.51	2.92	24.26	1.94	9.46	0.53	0.35	0.93	1.90	22.20	-
Оп-Гл	53	60.00	0.44	9.50	6.00	0.55	1.18	1.70	2.19	2.34	4.68	3.48	0.50	-
Г-Гл	52	45.20	0.30	8.74	21.72	3.91	2.03	3.00	1.70	1.66	3.36	4.67	3.44	-
О-К	51	12.08	0.06	3.14	0.98	27.68	2.60	7.25	0.43	0.46	0.85	5.61	16.48	-
О-К	50-1	31.02	0.25	6.46	2.66	15.73	3.49	6.58	1.28	1.33	2.37	3.72	14.96	-
Оп-К	50-2	37.50	0.60	7.94	3.09	17.50	3.23	6.20	1.63	1.47	1.45	3.62	14.78	0.05
Г-Гл	49-1	38.73	0.38	9.38	28.66	4.05	2.07	2.12	1.69	1.91	3.37	5.00	2.47	-
Н-К	49-2	21.31	0.43	4.26	10.95	22.62	3.42	9.38	0.90	0.83	1.47	3.41	20.70	0.016
Оп-Гл	48-1	58.89	0.30	12.26	9.47	0.30	3.49	1.48	2.44	3.25	5.92	3.89	Сл.	-
Оп-Гл	48-2	52.30	0.71	10.14	14.88	0.30	3.67	1.78	2.07	2.47	4.97	5.64	-	0.036
Скв. 518														
(инт. 576.0-577.0 м)														
Оп-К	74	30.53	0.18	3.43	7.42	22.04	2.60	7.07	0.56	0.46	1.35	1.17	22.62	0.006
О-К	72	7.15	-	1.96	1.26	36.19	2.89	8.71	0.47	0.51	0.70	2.30	29.43	0.02
О-К	70	13.10	Сл.	3.29	1.88	31.53	2.53	6.52	0.73	0.52	1.43	3.78	21.83	0.03
Г-К	69	27.52	0.40	6.92	19.28	15.62	2.57	5.10	1.29	1.21	2.70	4.08	12.74	0.05
Оп-Гл	68	56.49	0.48	13.72	6.28	1.50	2.40	5.44	2.20	3.35	2.29	1.62	1.84	0.084

Таблица 8.8 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Скв. 808 (инт. 560.6-561.35 м.)														0.004
К	81	18.8	0.18	2.31	3.48	26.32	2.10	13.18	0.70	0.57	1.42	1.68	23.45	0.014
К	79	9.03	0.15	2.52	4.84	32.45	4.28	11.65	0.52	0.46	1.29	1.29	31.02	
Скв. 536 (инт. 580.0-581.5 м.)														0.009
К	87	26.16	0.27	6.16	4.56	21.65	2.95	9.83	1.05	1.20	1.83	1.83	21.67	0.047
Н-К	85	24.03	0.31	6.98	4.98	31.81	3.42	5.26	1.09	0.90	2.08	4.03	14.15	0.006
К	84	21.90	0.22	5.08	7.74	20.46	3.29	11.67	0.86	0.87	1.83	1.89	22.05	
Скв. 889 (инт. 584.8-587.4 м.)														0.019
Оп-Гл	45	68.24	0.72	9.12	7.28		1.88	0.86	1.56	2.32	3.65	3.47	-	0.408
К	44	3.65	0.10	1.18	4.11	50.30	1.79	2.87	0.20	0.19	0.54	0.51	34.75	0.008
Н	43	28.36	0.54	8.50	5.08	25.90	8.75	0.87	0.85	0.32	4.64	8.67	4.36	0.008
Н	42	28.38	0.35	6.14	4.02	29.48	7.60	2.25	0.75	0.50	3.65	9.04	2.80	0.009
О	39	10.83	0.18	1.65	0.90	42.60	1.39	0.32	0.40	0.19	1.33	7.98	5.36	

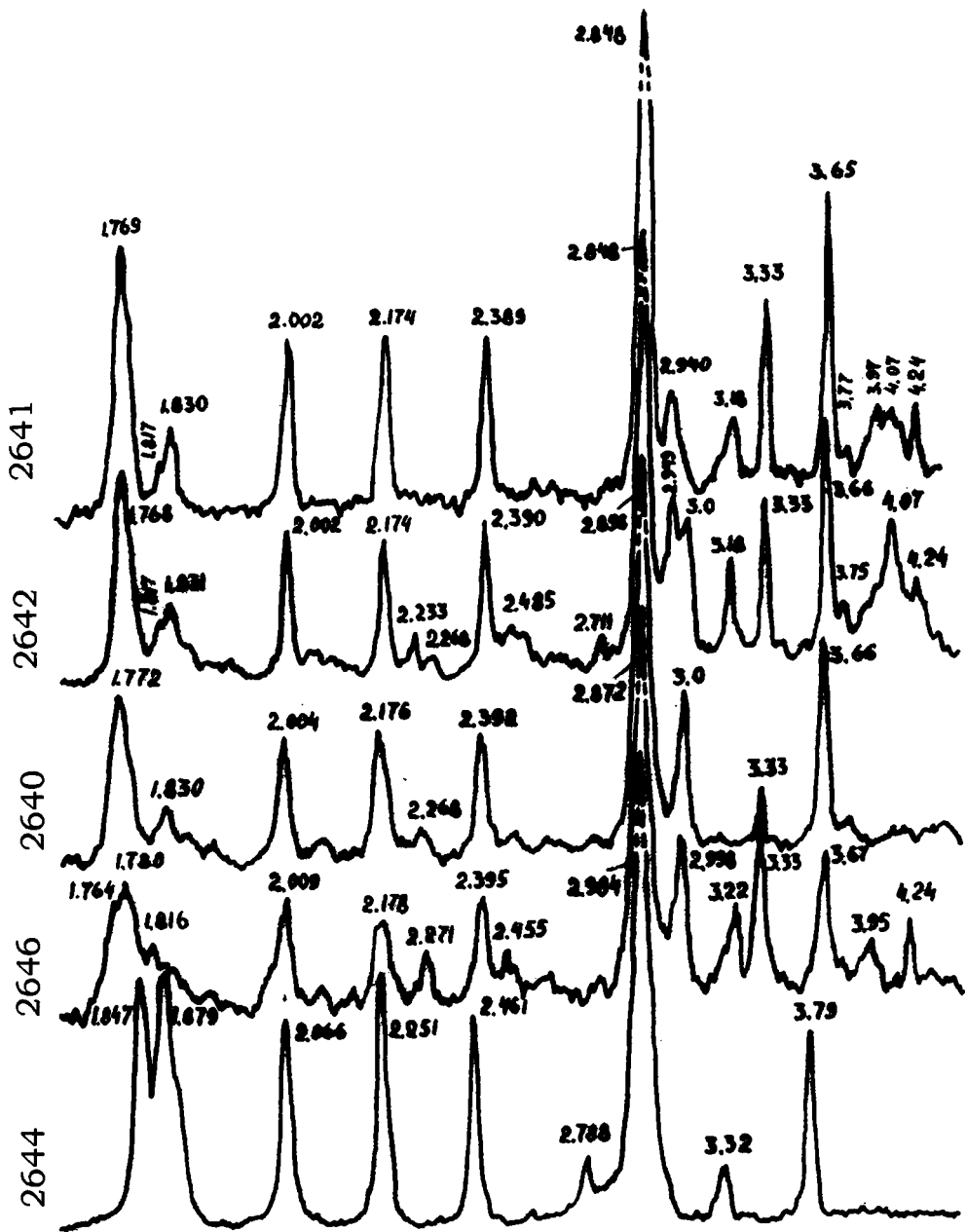


Рис. 8.31. Рентгенограммы карбонатных марганцевых руд Чиатурского месторождения.

из основной опалово-карбонатной массы; II – светло-серое (до белого) разрыхленное, пористое, часто раскристаллизованное в мелко-крупносферолитовые агрегаты, из измененной основной массы; III – белое, розовое, зеленовато-серое, крупносферолитовое, из округлых включений псевдооолитов и псевдопизолитов; IV – светло-серое, белое, розовое кристаллическое из прожилков; V – серое, розовое, крупносферолитовое из цемента окисно-карбонатных руд.

Группа I. К ней отнесен наиболее ранний карбонатный материал, находящийся в тонкой смеси с вмещающим алевролитовым и опал-цеолитовым веществом. Распределение карбоната крайне неравномерное. Он является скрытокристаллическим и вместе с вмещающим материалом образует плотные участки темно-серой до черной окраски. Если вмещающая порода имеет вкрапленную текстуру и содержит округлые включения опала или глинистого вещества, то карбонатным веществом замещена лишь матрица породы, а включения сохраняют свой первичный состав. Карбонатный материал этой группы обычно представлен родохрозитом и/или кальциевым родохрозитом.

Группа II включает более поздний карбонатный материал, который образовался путем растворения и перераспределения карбонатов первой группы. В этом случае руда становится пористой, часто рыхлой. Выщелачиванию подвержены также опаловые и глинистые включения. Вокруг пор наблюдается, как правило, раскристаллизация карбонатного материала и очищение его от примесей с образованием аутигенных зерен пирита, барита, цеолита и др. Формируются мелко-, средне- и крупносферолитовые агрегаты карбонатного материала, которые на темно-сером фоне выделяются своей светлой окраской. Карбонатный материал этой группы представлен смесью родохрозита или кальциевого родохрозита с манганокальцитом.

Группа III объединяет карбонатный материал округлых включений (псевдооолитов и псевдопизолитов) из вкрапленных карбонатных руд. Они образованы путем замещения карбонатным материалом первичных включений, сложенных опалом или глинистым веществом. Этот процесс сопровождался частичным или полным их выщелачиванием. При этом некоторые ячейки остаются пустыми, другие сохраняют часть первичного материала, а третьи – частично или полностью выполнены карбонатом. Карбонат, как правило, крупносферолитовый, что свидетельствует о кристаллизации его в условиях свободного пространства.

Необходимо отметить, что в описываемых округлых включениях карбонатных руд полностью отсутствуют концентрически-слоистые текстуры, что позволяло бы их относить к оолито-пизолитовым образованиям, которые в оксидной форме широко распространены на изучаемых месторождениях среди оксидных и оксидно-карбонатных руд. Карбонатные включения в этом случае лишь заимствуют форму первичных глинисто-опаловых выделений. На фоне вмещающей массы они отличаются более светлой окраской – белой, розовой, зеленовато-серой. Карбонатный материал включений представлен родохрозитом и/или кальцитом.

Группа IV представлена карбонатным материалом из прожилков, развитых по карбонатным рудам. Среди них встречаются как согласные напластованию, так и секущие прожилки, которые обычно представлены яснокристаллическим карбонатом светло-серого, белого или розового цвета. Но в некоторых случаях образуют перистые агрегаты, розетки и ленты. Мощность прожилков составляет от долей до нескольких миллиметров в секущих, и нескольких сантиметров в согласных напластованию прожилках. Согласные напластованию выделения имеют линзовидную форму и выкли-

ниваются. Согласно напластованию прожилки обычно сложены родохрозитом или кальциевым родохрозитом, а секущие – кальцитом или манганокальцитом.

Группа V представлена карбонатным материалом из цемента оксидно-карбонатных руд и приурочена к средней части рудной толщи. Карбонатное вещество здесь, наряду с алевритовым и опал-цеолитовым материалом, слагает матрицу, среди которой наблюдаются стяжения размером 2–10 мм, представленные чаще всего манганином, иногда пиролюзитом, гетитом или неотоцитом. Оксидные стяжения повсеместно корродируются и замещаются карбонатами, а также секутся карбонатными прожилками, что свидетельствует о более позднем происхождении карбонатов. Карбонатный материал этой группы представлен родохрозитом с примесью кальцита или манганокальцита.

Необходимо отметить, что выделение указанных групп является в некоторой степени условным, поскольку карбонаты выделенных групп в штуфах часто находится в тесной ассоциации друг с другом.

На Квирильском месторождении в силу незначительного количества проб выделено только две группы. Первая из них соответствует карбонатам первой группы Чиатурского месторождения, а вторая включает в себя вещество групп II–V.

Материал для изотопных исследований карбонатных марганцевых руд на Чиатурском месторождении был отобран из карьеров, штолен и скважин девяти участков, расположенных в пределах нагорий Дарквети и Итхвиси в центральной части месторождения (см. рис. 8.27). На Квирильском месторождении пробы взяты из керна буровых скважин, пробуренных на участках Родинаули и Чолабури в 1982 году. Они также расположены в центральной части месторождения. Пробы отобраны из разных частей разрезов рудного горизонта – от подрудных песков до надрудных спонголитовых песчаников.

Результаты изотопных исследований. Углерод и кислород. Все полученные изотопные данные для разных типов карбонатных пород изученных месторождений приведены в табл. 8.9 и 8.10 и показаны на сводных графиках рис. 8.32 и 8.33. Из них следует, что величины изотопного состава углерода и кислорода варьируют в достаточно широком диапазоне. Наибольший разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отмечается в рудах Чиатурского месторождения и составляет от -34.5 до -8.3‰ и от 18.9 до 30.5‰, соответственно. Причем, выделенные группы в целом отличаются по изотопному составу ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, ‰, соответственно): для группы I (серое, скрытокристаллическое, карбонатное вещество) – от -24.7 до -9.0 и от 24.1 до 28.5; для группы II (измененное карбонатное вещество) – от -33.3 до -8.6 и от 22.3 до 28.8; для группы III (карбонатные ооиды) – от -35.4 до -9.5 и от 19.1 до 30.5; для группы IV (карбонат из прожилков) – от -31.9 до -12.4 и от 19.3 до 28.8; для группы V (карбонатный цемент из оксидно-карбонатных руд) – от -20.6 до -7.1‰ и от 18.0 до 28.7‰.

Из приведенных данных следует, что наименьшие вариации изотопного состава свойственны наименее измененному карбонатному веществу (гр. I), а наибольшими характеризуется карбонатное вещество ооидов (гр. III) и прожилков (гр. IV). В целом для карбонатов марганца Чиатурского месторождения не отмечается зависимости в распределении величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, хотя для карбоната цементирующей массы (график рис. 8.32, поле 5) можно отметить достаточно вытянутое «поле» распределения этих величин в направлении от левого нижнего к правому верхнему углу графика. Это может свидетельствовать о смешении карбонатного вещества из разных источников с разным исходным изотопным составом.

Таблица 8.9

**Изотопный состав углерода и кислорода карбонатного вещества марганцевых руд
Чиатурского месторождения**

№ ана-лиза	№ об-раза	Характеристика и место отбора пробы	кальцит		родохрозит	
			$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ PDB	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ SMOW	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ PDB	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ SMOW
1	2	3	4	5	6	7
I. Тёмно-серый скрытокристаллический карбонат из основной опалово-карбонатной массы						
2652	20	Нагорье Дарквети, уч. 4, карьер 1987 г.	-	-	-9,8	28,1
2645	19	Там же	-	-	-16,3	26,8
2655	26	«	-	-	-7,7	26,0
1717	1875	Там же, карьер 1983 г.	-	-	-25,7	26,3
1720	1879	Там же	-	-	-16,6	27,1
2641	108	Там же, уч. 8, карьер 1982 г.	-	-	-24,7	26,2
2689	1059	Там же, уч. 4, карьер 5, 1987г.	-18,8	24,1	-13,8	26,4
2688	1057	Там же	-	-	-15,5	26,6
2684	1047	«	-	-	-9,0	26,7
2764	1117	Там же, уч. 10, карьер 1987 г.	-11,2	26,9	-12,3	26,3
2765	1123	Там же, уч. 10, скв. 830	-	-	-12,2	28,5
2766	1126	Там же	-	-	-10,2	27,0
2768	1130	Там же, скв. 828	-19,9	28,6	-15,3	28,3
2770	1136	Там же, скв. 826	-9,6	28,9	-9,6	28,1
2661	144	Нагорье Ахали-Итхвиси, штольня 1982 г.	-	-	-9,6	27,2
2665	145	Там же	-10,7	28,6	-11,5	27,8
2668	146	«	-	-	-9,1	27,8
2670	147	«	-10,7	27,9	-11,4	27,4
2677	152	«	-	-	-10,2	27,4
II. Светло-серый разрыхлённый, часто раскристаллизованный карбонат						
2653	20	Нагорье Дарквети, уч. 4, карьер 1982 г.	-	-	-14,5	28,2
2643	17	Там же	-	-	-20,3	26,4
2646	18	«	-	-	-18,4	25,9
2648	24	«	-	-	-33,3	27,3
1731	1888	Там же, карьер 1983 г.	-	-	-13,3	21,1
1733	1889	Там же	-	-	-16,5	20,6
2649	31	Там же, уч. 8, карьер 1982 г.	-20,5	27,2	-18,6	28,2
2640	109	Там же	-17,9	23,0	-17,2	26,2
2642	108	«	-	-	-31,6	26,3
2695	1076	Там же, уч. 4, карьер 1987 г.	-23,0	22,3	-18,9	23,4
2763	1056	Там же	-	-	-18,7	25,2
2685	1047	«	-15,4	22,3	-8,9	26,2
2700	1093	Там же, уч. 3, штольня 1987 г.	-17,2	24,5	-15,6	25,7
2771	1136	Там же, скв. 826	-13,0	23,7	-10,9	28,0
2773	1141	Там же, скв. 827	-15,2	22,1	-15,7	24,0

Таблица 8.9 (подолжение)

1	2	3	4	5	6	7
2664	144	Нагорье Ахали-Итхвиси, штольня 1982 г.	-	-	-16,9	27,8
2666	145	Там же	-14,8	28,1	-15,8	27,9
2669	146	«	-	-	-14,1	27,5
2672	147	«	-13,6	25,9	-16,3	27,6
2673	148	«	-17,7	25,4	-17,5	27,4
2674	149	«	-	-	-13,8	27,9
2675	150	«	-	-	-10,3	27,3
2676	152	«	-	-	-8,6	27,9
2679	153	«	-	-	-8,9	27,4
2680	154	«	-	-	-9,7	27,5
2681	155	«	-	-	-10,3	27,6
2682	156	«	-	-	-9,0	27,8

III. Карбонатные оонды

2654	20	Нагорье Дарквети, уч. 4, карьер 1982 г.	-	-	-17,0	25,8
2657	26	Там же	-	-	-10,6	22,0
2706	1109	«	-	-	-35,4	27,0
2774	1143	«	-10,8	19,6	-9,5	18,9
1701	18706	Там же, карьер 1983 г.	-20,7	20,2	-	-
1703	18716	Там же	-	-	-20,4	28,4
1708	18726	«	-	-	-15,6	26,8
1711	18736	«	-	-	-17,0	24,1
1739	1893	«	-	-	-17,7	26,1
1744	1896	«	-	-	-11,8	27,0
1781	1900	« , уч. 8.	-	-	-14,0	29,7
1782	1901	Там же	-	-	-12,8	30,5
2772	1136	Там же, скв. 826	-14,5	19,1	-11,6	26,4
2767	1126	Там же, скв. 830	-25,7	20,1	-24,0	21,0
2662	144	Нагорье Ахали-Итхвиси, штольня 1982 г.	-15,1	28,8	-16,7	27,4
2667	145	Там же	-15,7	28,3	-16,3	28,0
2672	147	«	-14,2	27,0	-15,7	27,2

IV. Светло-серый карбонат из прожилков

2644	17	Нагорье Дарквети, уч. 4, карьер 1882 г.	-30,0	27,5	-31,9	26,3
2647	24	Там же	-19,5	27,0	-31,1	26,5
2692	1068	Там же, карьер 1987 г.	-21,8	25,6	-23,0	26,3
2690	1059	Там же	-21,8	20,0	-20,5	19,3
2691	1063	«	-16,9	25,1	-12,9	26,3
2650	31	«	-19,5	28,7	-21,4	28,9
2701	1093	Там же, уч. 3, штольня 1987 г.	-	-	-16,1	25,3
2707	1109	Там же, уч. 9, штольня 1987 г.	-17,3	25,4	-18,6	25,3
2769	1130	Там же, скв. 828	-18,7	28,6	-12,4	27,5
2775	1146	Там же, скв. 832	-19,0	26,6	-	-

Таблица 8.9 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
V. Карбонат из цемента окисных руд						
2660	23	Нагорье Дарквети, уч. 4 карьер 1982 г.	-	-	-20,6	23,4
1721	1880	Там же, карьер 1983 г.	-17,4	18,8	-	-
1734	1890а	Там же	-16,5	17,5	-	-
1735	1890б	«	-16,3	18,5	-	-
1736	1891	«	-17,3	23,0	-	-
1738	1892	«	-	-	-16,7	21,4
1740	1894	«	-	-	-19,1	22,0
2658	27а	Там же, уч. 8, карьер 1982 г.	-11,2	27,3	-16,1	24,8
2659	28	Там же	-	-	-9,6	26,6
2678	153	Нагорье Ахали-Итхвиси, штольня 1982 г.	-	-	-9,3	27,1
2697	1083	Там же	-	-	-8,3	26,5

Прочерк – отсутствие минерала или нет данных.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что не отмечается существенных различий в изотопном составе кислорода разных групп карбонатного вещества Мп-руд. Это очень важный момент. В противном случае можно было предполагать, что изученные нами разные типы Мп-карбонатов могли иметь разные условия образования и разный источник CO_2 , что должно было бы отразиться на изотопном составе их углерода и кислорода.

Не обнаруживается также существенных изотопно-кислородных различий между изученными группами карбонатного вещества, что хорошо видно на гистограммах рис. 8.34 и 8.35. В целом величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и характер их распределения для разных групп аналогичны, хотя при этом можно отметить и некоторые изотопные особенности, свойственные той или иной группе. Так, например, практически для всех изученных пород наибольшее число определений $\delta^{18}\text{O}$ приходится на интервал 26–28‰ («пик» на гистограммах). Можно полагать, что это свидетельствует о единых условиях образования или едином источнике углекислотных растворов, из которых происходило образование преобладающей части изученных карбонатов. Наличие проб с более низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$ позволяет предполагать их формирование в иных физико-химических условиях и наличие других источников рудоотлагающих растворов, характеризующихся более низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$.

Данные по изотопному составу углерода (гистограммы рис. 8.34 и 8.35) также свидетельствуют о неомогенности (в изотопном отношении) углекислотного резервуара либо о наличии нескольких источников CO_2 , которые участвовали в формировании рассматриваемых карбонатов.

Карбонатные руды Квирильского месторождения по сравнению с чиатурскими характеризуются более узким пределом вариаций изотопного состава. Для наименее измененного карбонатного вещества (гр. I) величины $\delta^{13}\text{C}$ варьируют от -19.2 до -7.3‰, а $\delta^{18}\text{O}$ – от 24.6 до 29.8‰. Они близки к таким же величинам карбонатного вещества (гр. I) Чиатурского месторождения. Для более позднего, измененного и наложенного карбонатного вещества (гр. II) эти вариации составляют от -10.7 до -2.3‰ и от 21.1 до 29.8‰, соответственно.

Таблица 8.10

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатного вещества марганцевых руд
Квирильского месторождения

№ анализа	№ образца	Характеристика и место отбора образца (скважина, глубина, м)	Кальцит		Родохрозит	
			$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
I. Карбонат серый, скрытокристаллический						
уч. Родинаули						
3485	74-1	скв. 518, гл. 576.10	-	-	-14.1	25.8
3491	87-1	скв. 536, гл. 580.80	-	-	-11.5	28.7
3489	84-1	« , гл. 581.45	-15.0	24.6	-18.7	26.3
3488	81-1	скв. 808, гл. 560. 8	-12.9	29.3	-14.0	28.6
3463	26-1	скв. 824, гл. 607.60	-	-	-13.1	24.9
2461	25-1	« , гл. 607.70	-	-	-17.1	26.3
уч. Чолабури						
3479	64-1	скв. 868, гл. 576.80	- 8.0	29.8	-11.0	27.8
3478	63-2	« , гл. 577.00	- 7.3	27.6	-19.2	25.4
3466	34-2	скв. 889, гл. 587.3	-	-	-13.1	26.3
II. Карбонат белый (до розового), кристаллический						
уч. Родинаули						
3486	74-2	скв. 518, гл. 576.1	- 0.5	24.9	-10.7	25.4
3484	72-2	« , гл. 576.3	-	-	- 7.5	27.1
3483	70-2	« , гл. 576.7	-	-	- 3.7	22.2
3482	69-2	« , гл. 577.0	-	-	- 4.2	21.1
3490	85-2	скв. 536, гл. 581.3	-	-	- 3.6	23.0
3484	79-2	скв. 808, гл. 561.3	-	-	- 6.6	23.8
3473	54	скв. 814, гл. 549.2	-6.7	22.7	- 6.6	28.1
3499	53	« , гл. 549.3	-	-	- 7.2	22.2
3472	51-2	« , гл. 549.4	-7.1	23.6	- 7.2	26.6
3471	49-2	« , гл. 550.3	-	-	- 5.6	28.3
3464	27-2	скв. 824, гл. 607.4	-	-	- 5.4	29.8
3492	27-1	«	-	-	- 4.9	28.4
3462	25-2	« , гл. 607.7	-3.7	23.8	- 5.6	22.2
уч. Чолабури						
3481	65	скв. 868, гл. 576.5	-	-	- 3.3	27.0
3480	64-2	« , гл. 576.8	-0.9	24.8	- 3.7	27.6
3476	61-2	« , гл. 577.4	-	-	- 5.4	26.1
3475	60-2	« , гл. 577.5	-	-	- 2.3	27.5
3474	59-2	« , гл. 577.65	-	-	- 8.1	28.1
3469	44-2	скв. 889, гл. 585.0	-	-	- 8.4	24.9
3456	34-1	« , гл. 587.3	-	-	- 4.2	23.9

На графике рис. 8.33, построенном в координатах $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$, выделенные группы образуют самостоятельные «изотопные поля». Причем светлые кристаллические разновидности (гр. II) характеризуются более тяжелым изотопным составом углерода и более

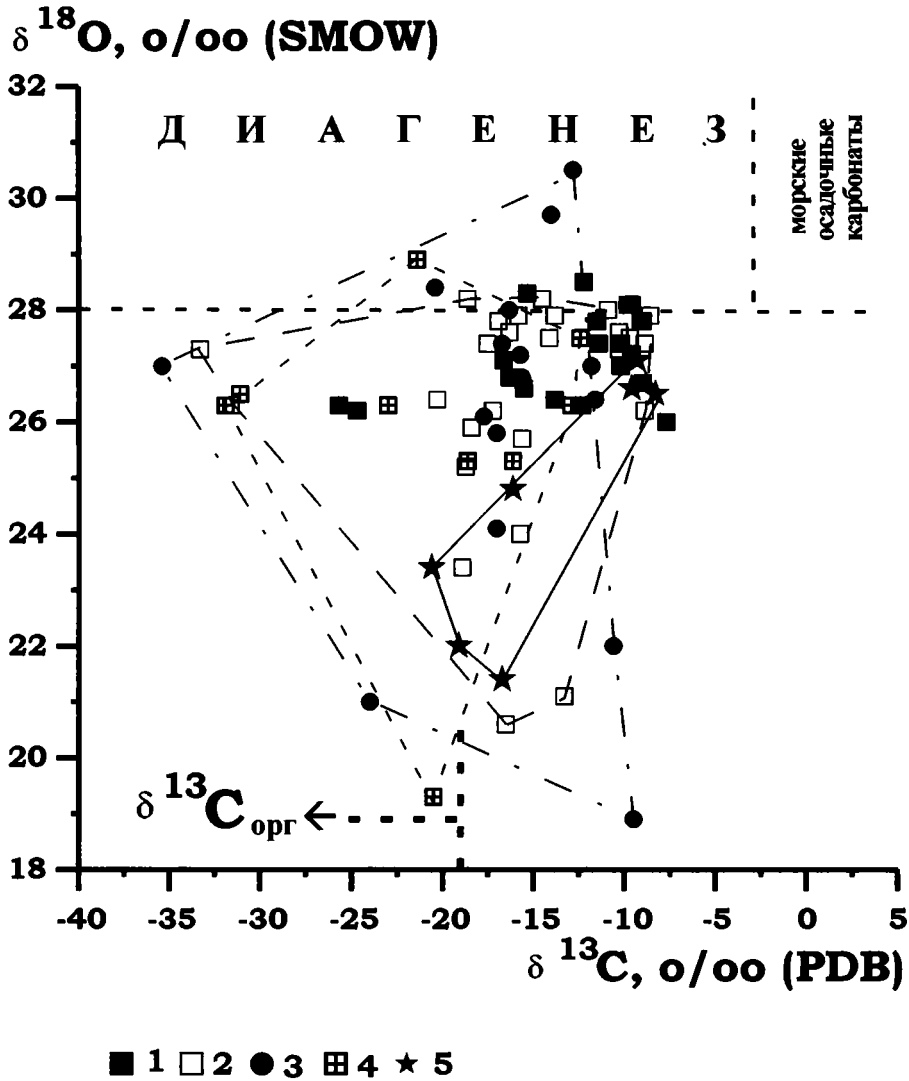


Рис. 8.32. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном веществе марганцевых руд Чиатурского месторождения.

1 – темно-серое (до черного), скрытокристаллическое из основной опалово-карбонатной массы; 2 – светло-серое (до белого), разрыхленное, пористое, часто раскристаллизованное; 3 – белое, розовое из округлых включений-ооидов; 4 – светло-серое, белое, крупнокристаллическое из прожилков; 5 – серое, розовое, крупносферолитовое из цемента оксидно-карбонатных руд.

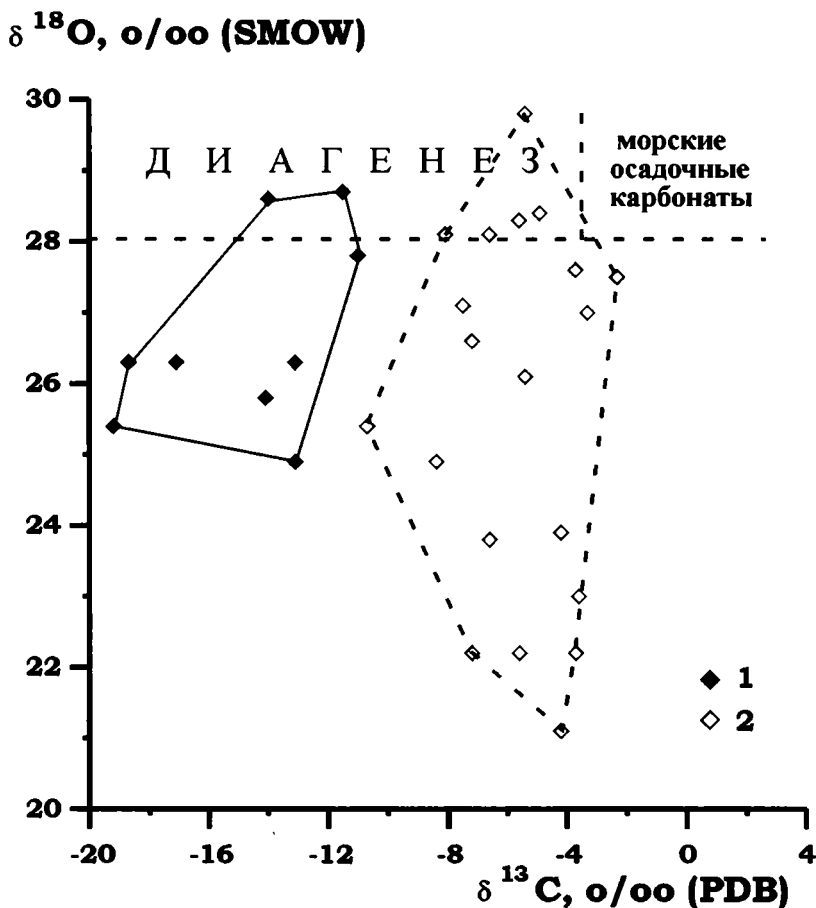


Рис. 8.33. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном веществе марганцевых руд Квирильского месторождения.

1 – темно-серое (до черного), скрытокристаллическое из основной опалово-карбонатной массы; 2 – светло-серое (до белого, розовато-белого), сферолитовое.

широким пределом вариаций величин $\delta^{18}\text{O}$. В пределах этих групп, так же как и для пород Чиатурского месторождения, отмечается неравномерное распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (гистограммы, см. рис. 8.35), что свидетельствует о негетогенном источнике и разных условиях образования пород выделенных групп.

Раскристаллизованные светлые разности карбонатных марганцевых руд (гр. II) Квирильского месторождения в целом характеризуются наиболее тяжелым изотопным составом углерода и не имеют аналогов (в изотопном отношении) на Чиатурском месторождении. Это свидетельствует о существенных отличиях источников вещества (рудного, CO_2 , растворы и др.) и условий образования рассматриваемых месторождений.

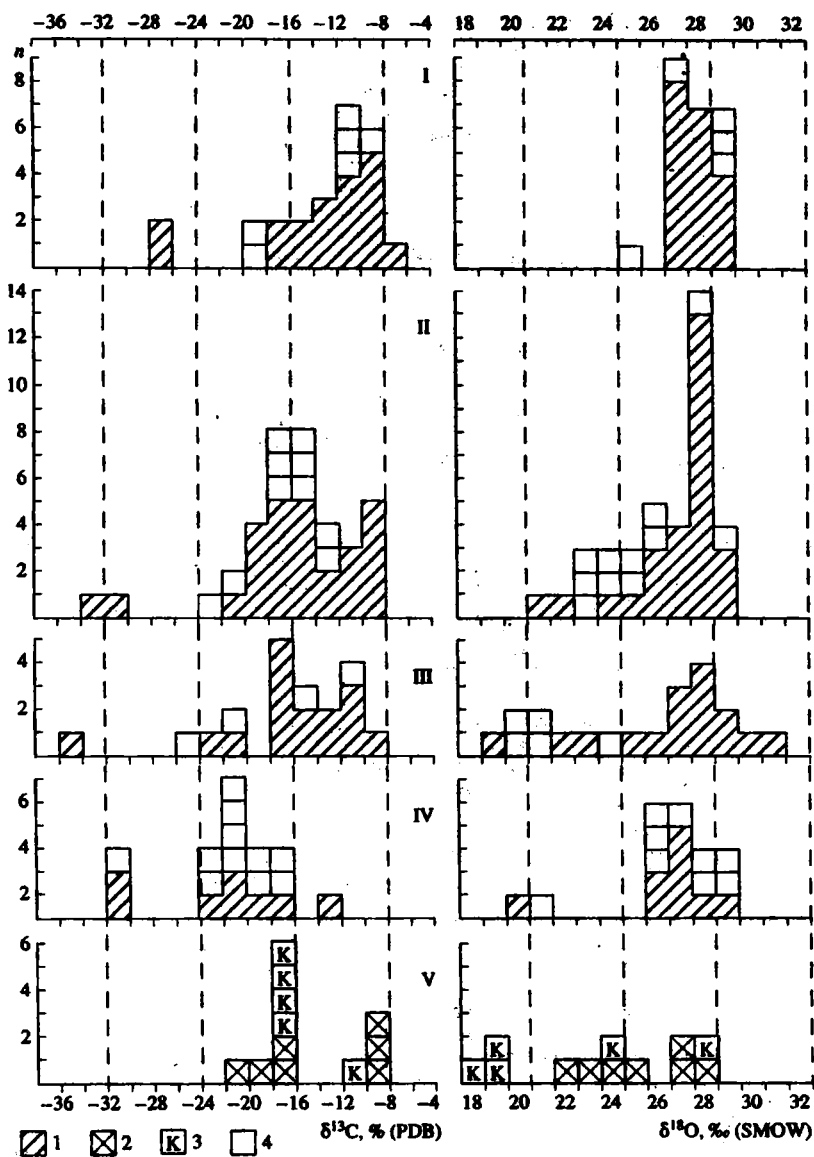


Рис. 8.34. Гистограмма распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном веществе марганцевых руд Чиатурского месторождения.

I – темно-серое (до черного), скрытокристаллическое из основной опалово-карбонатной массы; II – светло-серое (до белого), разрыхленное, пористое, часто раскристаллизованное; III – белое, розовое, из округлых включений (псевдооолиты и псевдопизолиты); IV – светло-серое, белое, крупнокристаллическое из прожилков; V – серое, розовое, из цемента окисно-карбонатных руд.

1 – карбонат марганца; 2 – кальцит; 3 – карбонат марганца цемента окисно-карбонатных руд; кальцит цемента окисно-карбонатных руд.

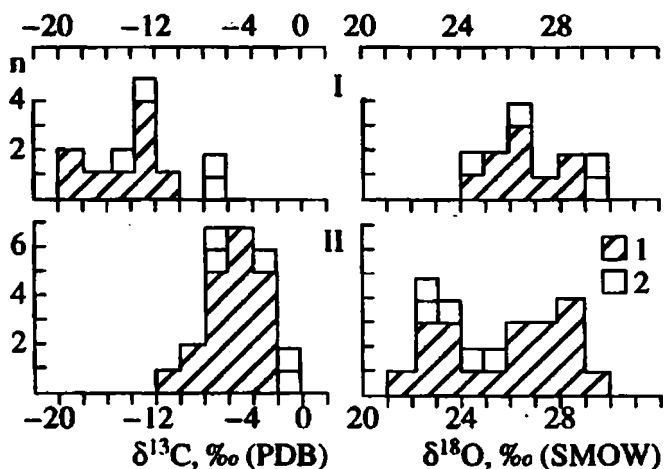


Рис. 8.35. Гистограммы распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном веществе марганцевых руд Квирильского месторождения.
1 – карбонат марганца; 2 – кальцит.

Изотопный состав кальцитов в рудах Чиатурского месторождения, как правило, близок к составу сосуществующих с ними марганцевых карбонатов. Это свидетельствует об их изотопно-геохимическом равновесии (или близким к нему условиям). Однако значительная часть проб кальцитов существенно отличается по изотопному составу как углерода (до 11.6‰, ан. 2647), так и кислорода (до 7.34‰, ан. 2772). Причем эти отличия наблюдаются как в сторону более низких, так и более высоких величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ (рис. 8.36); какой-либо определенной закономерности в их распределении на основании имеющихся данных не установлено. Однако для большинства проб отмечается тенденция к обогащению кальцитов легкими изотопами углерода и кислорода по сравнению с сосуществующими марганцевыми карбонатами. В марганцевых породах Квирильского месторождения такой тенденции не отмечается. Здесь кальциты отличаются по изотопному составу или углерода, либо только кислорода, иногда – одновременно по кислороду и по углероду (в сторону более легких или более тяжелых значений) (рис. 8.37). Эти данные свидетельствуют о том, что значительная часть кальцитов имеет более позднее происхождение и были образованы в других температурных условиях из углекислотных растворов, существенно отличающихся по изотопным характеристикам от марганцеворудных.

Сера. Был изучен изотопный состав серы в сульфидах (пирит) и сульфатах (барит, гипс) в породах Чиатурского и Квирильского месторождений. Результаты изотопных анализов приведены в табл. 8.11 и показаны на графиках рис. 8.38 и 8.39. Общий

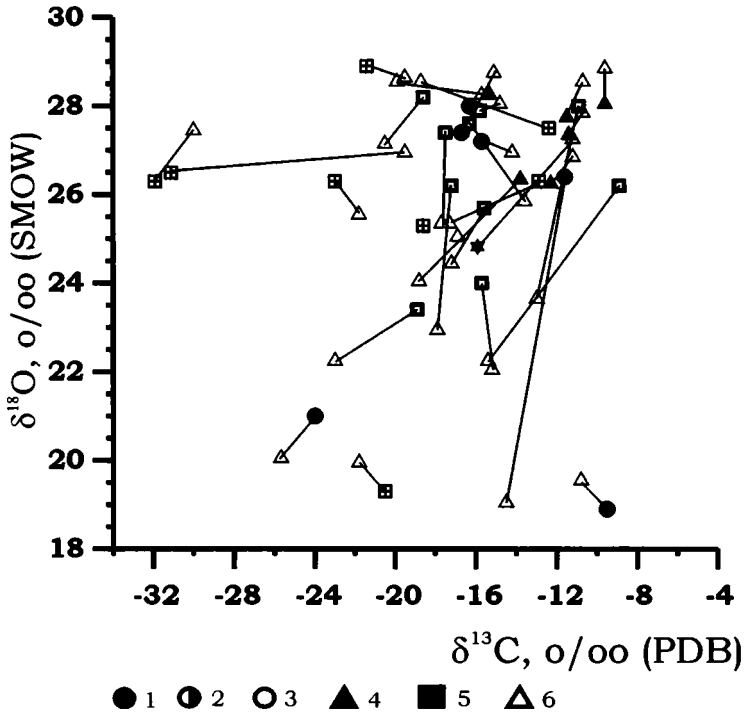


Рис. 8.36. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в марганцевых карбонатах и сосуществующих кальцитах в рудах Чиатурского месторождения.

1 – темно-серое (до черного), скрытокристаллическое из основной опалово-карбонатной массы; 2 – светло-серое (до белого), разрыхленное, пористое, часто раскристаллизованное; 3 – белое, розовое, из округлых включений-ооидов; 4 – светло-серое, белое, крупнокристаллическое из прожилков; 5 – серое, розовое, крупносферолитовое из цемента оксидно-карбонатных руд; 6 – сосуществующий кальцит.

предел вариаций величин $\delta^{34}\text{S}$ достаточно велик. Для пород Чиатурского месторождения он составляет от -19.0 до 41.2‰. Наиболее полно на этом месторождении были изучены пириты. Разброс значений $\delta^{34}\text{S}$ для них составляет от -19.0 до 23.3‰.

Для барита эти величины меняются от -4.9 до 41.2‰, а для гипса (2 образца) они составляют 2.5 и 7.9‰.

В распределении полученных величин $\delta^{34}\text{S}$ для пирита обращает на себя внимание их достаточно равномерное распределение в пределах всего интервала. Однако наблюдается некоторое «сгущение» экспериментальных точек в интервалах -20...-14‰

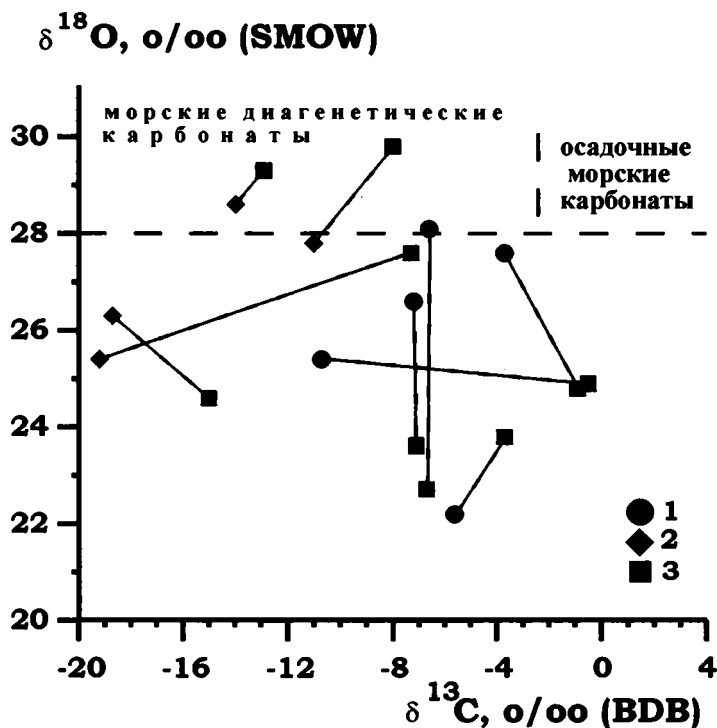


Рис. 8.37. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в сосуществующих кальцитах и марганцевых карбонатах в рудах Квирильского месторождения.

1 – карбонат марганца темно-серого (до черного) цвета, скрытокристаллический из основной опалово-карбонатной массы; 2 – карбонат марганца светло-серый (до белого, розовато-белого), раскристаллизован; 3 – сосуществующий кальцит.

и 4...12‰. Также следует отметить, что в составе изученной коллекции полностью отсутствуют пробы, по изотопным характеристикам попадающие в область «нулевых» (мангитных) значений $\delta^{34}\text{S}$.

Происхождение марганцевых руд. Структурное положение марганцевых месторождений и их взаимосвязь с нефтегазоносными бассейнами. Западно-Грузинский (Дзирульский) марганцеворудный район, в состав которого входят Чиатурское, Квирильское и ряд других месторождений и рудопроявлений, расположен в межгорном Рионо-Куринском прогибе, который прослеживается в субширотном направлении между складчатой системой южного склона Большого Кавказа и Аджаро-Триалетской складчатой областью. Межгорный прогиб унаследован от юрской рифтогенной Черноморско-Каспийской депрессии [Буадзе, 1991]. В нем обособляются две зоны

Таблица 8.11

**Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов из марганцевых руд
Чиатурского и Квирильского месторождений**

N анализа	N образца	Характеристика и место отбора проб	$\delta^{34}\text{S}$, ‰
Чиатурское месторождение			
I. Пирит из карбонатных руд.			
2743	144	Нагорье Ахали-Итхвиси, штольня 1987 г.	10.6
2745	1047	Нагорье Дарквети, уч. 4, карьер 5, 1987 г.	-15.0
2746	1052	Там же	-17.2
2749	1076	- « -	9.8
1700	1970в	Там же, карьер 1983 г.	4.5
1704	1871в	Там же	23.3
1707	1872в	- « -	4.4
1715	1874б	- « -	-6.8
1718	1877	- « -	-19.0
1719	1878	<i>Там же, карбонатизированный песчаник</i>	-16.0
2755	1107	Там же, уч. 9, штольня 1987 г.	7.2
2757	1109	Там же	2.0
2761	1141	Там же, скв. 827, гл. 22.50 м	-10.9
II. Барит вторичный из пустот в карбонатно-оксидных рудах			
2741	23	Нагорье Дарквети, уч. 4, карьер 1982 г.	3.0
2747	1056	Там же, уч. 4, карьер 5, 1987 г.	41.2
2750	1076	Там же	24.2
2442	27а	Там же, уч. 8, карьер 1982 г.	-4.9
2756	1107	Там же, уч. 9, штольня 1987 г.	24.0
III. Гипс вторичный			
2758	1117	Нагорье Дарквети, уч. 10, карьер 1987 г.	2.5
2760	1145	Там же, скв. 832, гл. 120.70 м	7.9
Квирильское месторождение			
1659	1857б	Скв. 508, гл. 570.45 м. Пирит из карбонатной марганцевой руды	38.2
1680	1863б	Скв. 549, гл. 583.45. Пирит из оксидной марганцевой руды	-20.3
1692	1867в	Скв. 1022, гл. 425.20 м. Пирит из оолитовой марганцевой руды	17.8

погружения – Западная и Восточная, разделенные между собой центральной зоной поднятия. Последняя состоит из Дзирульской и Окрибско-Уреитской подзон [Гамкрелидзе, 1988]. С зонами погружения связаны две крупные нефтегазоносные структуры. В Западной зоне погружения, представленной Колхидской (Рионской) молассовой впадиной, расположена Черноморская нефтегазоносная область (НГО) с Колхидским, Гурийским и Окрибо-Рача-Осетинским нефтегазоносным районами (НГР), в Восточной, представленной Картлийской (Верхнекуруинской) впадиной Кобыстано-Куриинская НГО с Картлийским, Притбилисским и Южно-Кахетинским НГР [Папава, 1988]. Впадины выполнены мощными (до 10–14 км) толщами мезозойских, палеогеновых и

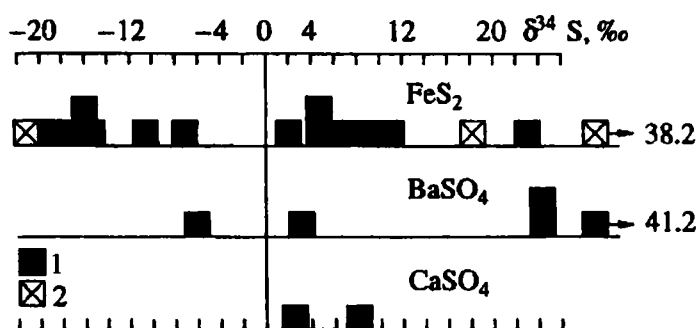


Рис. 8.38. Гистограммы распределения величин $\delta^{34}\text{S}$ в пиритах, баритах и гипсах марганцевых руд Чиатурского и Квирильского месторождений.

Месторождения: 1 – Чиатурское; 2 – Квирильское.

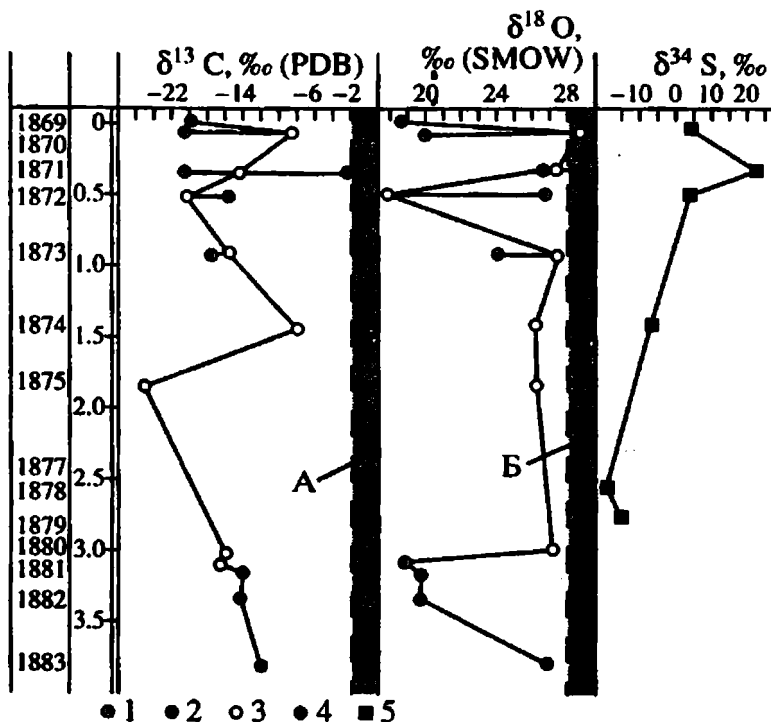


Рис. 8.39. Характер распределения величин $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{34}\text{S}$ в карбонатном веществе марганцевых руд Чиатурского месторождения (нагорье Дарквети, уч. 4, стенка карьера).

А – область величин $\delta^{13}\text{C}$, свойственных нормально-осадочным морским карбонатам; Б – область величин $\delta^{18}\text{O}$, свойственных нормально-осадочным морским карбонатам.

1 – карбонатные оолиты (псевдооолиты); 2 – рассеянный кальцит вмещающих песчаников; 3 – карбонатная руда с редкими включениями псевдооолитов; 4 – обломок серых карбонатов; 5 – пирит.

неогеновых молассовых отложений, залегающими на дислоцированных породах палеозойско-докембрийского фундамента. Поверхность фундамента погружается в западном и восточном направлениях от центральной зоны поднятий, где он (фундамент) выходит на поверхность.

В строении межгорной впадины Закавказья принимают участие отложения от нижней юры до верхнего плиоцена включительно [Булейшвили, 1972]. Юрский комплекс представлен терригенными (нижняя юра), вулканогенно-осадочными и терригенными (средняя юра) и терригенно-карбонатными (верхняя юра) отложениями мощностью 2000–3500 м. Меловая система в нижней части (от валанжина до апта) представлена карбонатным комплексом мощностью до 1000 м, а выше (апт–альб) – глинисто-мергелистой толщей, содержащей прослойки туфогенных песчаников и эффузивных покровов мощностью 100–800 м. Верхний мел представлен (снизу вверх) песчанистыми образованиями сеномана (200 м) и карбонатной толщей турона–сенона и дата (200–500 м). Палеоценовые и эоценовые отложения слагаются мергелями и известняками (50–160 м). Оligоцен–нижнемиоценовая (майкопская) серия представлена песчанисто-глинистыми отложениями мощностью от нескольких сотен до 3000 м. Средне–верхнемиоценовые песчано-глинистые отложения (тархан, чокрак, караган, конк, сармат) имеют мощность до 3000 м.

Указанные максимальные мощности осадочных комплексов наблюдаются в наиболее погруженных частях Грузинской глыбы, в бортовых же ее частях и в зонах поднятий мощности уменьшаются до полного выклинивания отложений.

Наличие в мощных толщах зон погружения пластов, продуцирующих нефтиды, и пластов-коллекторов указывает на их перспективную нефтегазоносность, признаки которой установлены на различных стратиграфических уровнях мезозоя и кайнозоя. Наиболее постоянной региональной нефтеносностью отличаются осадки верхнего лейаса нижней юры, олигоцена – нижнего миоцена (майкопская серия) и среднего миоцена [Булейшвили, 1957]. Лейасовые отложения, содержащие хорошие кварцево-песчаные коллекторы по северной периферии Дзирульского массива, во многих местах характеризуются эффективными нефтепроявлениями, которые, по-видимому, генетически связаны с этими отложениями.

Майкопские отложения также содержат мощные пласты песков и песчаников, насыщенных нефтью на значительных расстояниях, особенно по южному борту Картлийской депрессии в полосе Сурами–Гори–Мцхета. Постоянной нефтеносностью характеризуются отложения среднего миоцена. Они содержат до семи мощных (8–30 м) песчанистых горизонтов, сильно насыщенных нефтью на значительном протяжении. Вблизи Дзирульского марганцеворудного района наиболее многочисленные проявления нефти известны в северной части межгорной области (Верхняя Рача и Южная Осетия). Они приурочены, главным образом, к отложениям средней и нижней юры, но значительное число проявлений находится в отложениях майкопской серии, глины которой часто битуминозны и содержат примазки нефти [Лалиев, 1964].

К началу накопления осадков нижнего олигоцена, вмещающих марганцевые руды Чиатурского, Квирильского и ряда других месторождений и рудопроявлений, в главную фазу нефтегазообразования была вовлечена вся толща юрских отложений мощностью 2000–3500 м (мощность вышележащих мел-палеоцен-эоценовых отложений превышала 2000 м). Процесс нефтегазообразования продолжался на протяжении всего олигоцена, когда была накоплена толща мощностью до 3000 м, и неогена, мощность отложений которого также превышает 3000 м, постепенно вовлекая в него от-

ложения мела и палеогена. Периодически происходящие структурные перестройки обуславливали миграцию нефти и газов в вышележащие толщи.

Можно полагать, что одна из таких крупных перестроек на рубеже эоцена и олигоцена [Мстиславский, 1985; Салуквадзе, 1990] привела к движению нефтяных вод и газов из очагов нефтегазообразования в зоны разгрузки (аконсервационные зоны), которыми являлись периферийные участки бассейнов в тех местах, где отсутствовали эффективные покрышки [Парагенезис..., 1990]. На путях миграции нефтяные воды обогащались различными компонентами, в том числе марганцем [Павлов, 1989], за счет выщелачивания его из широко развитых среди отложений юры и мела вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород, имеющих повышенные содержания этого элемента (0.12–0.52%) [Дзоценидзе, 1980]. По данным Е.А. Баскова и Г.И. Пустоваловой [1979], в Рионской и Куринской межгорных впадинах распространены преимущественно азотные, азотно-метановые и сульфатные термы с температурами у поверхности земли от 40–55 до 80–90°C. Содержание Mn в них достигает 0.1–0.3 мг/кг, т.е. близко к содержанию этого элемента в вулканогенно-осадочных породах региона. Такие содержания Mn при его осаждении на геохимических барьерах в зонах разгрузки вполне могли создавать рудные концентрации. Пластовые воды непосредственно газонефтяных месторождений, в частности, Дагестана [Штанчаева, 1984] содержат в среднем 10.08 мг/л марганца. Сопровождающий марганец комплекс микроэлементов (Cu, Zn, Co, Ni, Cr) является типичным для олигоценовых марганцевых месторождений, в том числе для Чиатурского [Страхов и др., 1968].

Зонами катагенной разгрузки в нижнеолигоценовое время, судя по палеогеографическим реконструкциям этого геологического времени, могли служить бортовые части прогибов, примыкающие к южному склону Большого Кавказа и северному склону Аджаро-Триалетской области, а также Центральная зона поднятий. Именно к этим участкам и приурочены многочисленные марганцевые месторождения и рудопроявления Западной Грузии. Они группируются вблизи Дзирульского выступа как со стороны Черноморской, так и Кобыстано-Куринской НГО. В районе Центральной зоны поднятий в это время существовала суша в виде нескольких островов (рис. 8.40). От южного склона Кавказа и северного склона Аджаро-Триалетской складчатой области эти острова отделялись проливами, соединяющими Западную и Восточную зоны погружения. К северному проливу приурочены 19 месторождений и рудопроявлений Рачинской группы (северная рудоносная полоса, по Г.А. Авалиани [1982]). В южном проливе расположены Вани-Зестафонская с семью рудопроявлениями, Сурами-Карельская с двумя рудопроявлениями и Кодманская с четырьмя рудопроявлениями группы, объединенные Г.А. Авалиани в южную рудоносную полосу. В проливах между Окривской, Дзирульской и Картийской островными сушами, в средней рудоносной полосе, по Г.А. Авалиани, расположены два наиболее богатых месторождения марганца – Чиатурское и Квирильское (включая Чхари-Аджаматский участок, обычно рассматриваемый как самостоятельное месторождение).

Прямым доказательством того, что район Дзирульского поднятия, в центральной части которого расположены Чиатурское и Квирильское месторождения, в олигоцене являлся аконсервационной зоной НГБ, служит широкое развитие в марганцевых рудах и вмещающих породах этих месторождений твердых битумов, представленных черным аморфным материалом. Битумы образуют линзочки и линзовидные пропластки мощностью от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров, раздвигающие вмещающие слои, а также отдельные мелкие (несколько миллиметров) вкраплен-

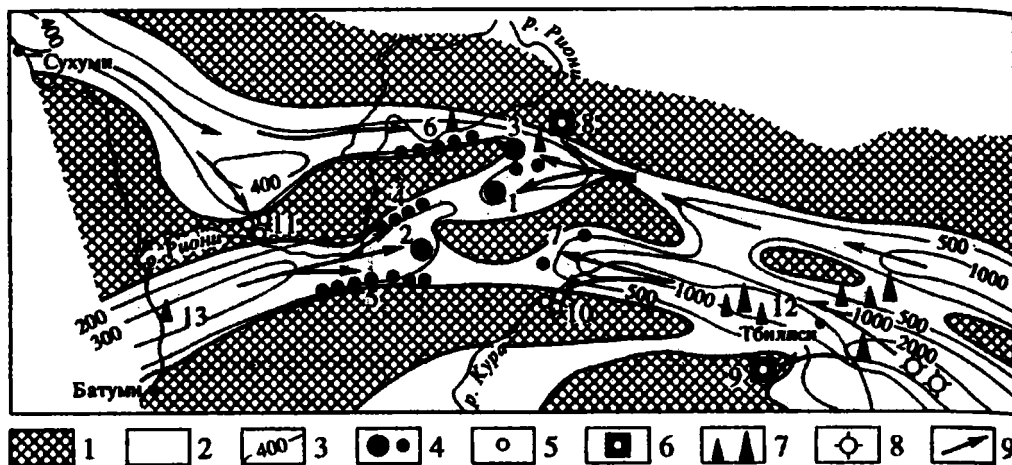


Рис. 8.40. Палеогеографическая схема нижнего олигоцена Грузии [составила Ж.В. Домбровская по Атлас..., 1967].

1 – суша; 2 – море; 3 – изолинии мощностей олигоценовых отложений; 4-5 – месторождения и рудопроявления марганца: 4 – стратиформные (элизионно-диагенетические), 5 – жильные (элизионные); 6 – комплексные рудные поля; 7 – месторождения и проявления нефти в олигоценовых отложениях; 8 – грязевые вулканы; 9 – предполагаемые направления движения нефтяных вод в олигоцене.

Цифры на схеме: 1-7 – элизионно-диагенетические месторождения и рудопроявления марганца: 1 – Чиатурское, 2 – Квирильское, 3 – Шкмерское, 4 – Чхари-Аджаметская группа, 5 – Вани-Зестафонская группа, 6 – Рачинская группа, 7 – Сурами-Карельская группа; 8-9 – комплексные рудные поля: 8 – Цедиси-Кваисское (Mn, Fe, Pb, Zn, Cu, Ba, Hg, As), 9 – Болнисско-Тетрицкаройское (Mn, Fe, Ba, Cu, Pb, Zn); 10-11 – элизионные проявления марганца: 10 – Кодманская группа, 11 – Гегечкори-Цхакаевская группа; 12-13 – месторождения нефти: 12 – Притбилисский НПР, 13 – Супсинское.

ные включения. Проявления битумов наблюдаются во всей массе рудного тела как в вертикальном разрезе, так и по простиранию слоев, но на одних участках больше, а на других меньше. На Чиатурском месторождении наиболее часто они встречаются на нагорьях Дарквети, Шукрути и Перевиси.

Особенно широко битумы развиты среди манганитовых руд. Здесь они обычно имеют реакционные гидроксидно-железистые оторочки. В карбонатных рудах и вмещающих песчаниках битумы ассоциируют с зеленым глинистым минералом (смешаннослойная гидрослюда – смектит). По характеру залегания битумов можно предположить, что они были образованы позднее манганитовых руд.

Связь марганцевого рудообразования с разрывными нарушениями. Перемещение катагенных нефтяных вод, обогащенных марганцем, кремнеземом и другими сопутствующими элементами, к очагам разгрузки могло осуществляться двумя путями – по пластам-проводникам и зонам тектонических нарушений. При образовании Чиатурского и других месторождений Дзирульского марганцеворудного района нефтяные воды, вероятно, вначале двигались по юрским и меловым пластам до секущих их тектонических нарушений, а затем по разломам выводились к поверхности.

Грузинская глыба характеризуется большим количеством тектонических нарушений, активизация которых связана с разными фазами тектогенеза, в результате чего

наблюдается ее сложное блочно-мозаичное строение. Наиболее крупными являются субширотные (т.н. продольные) тектонические нарушения, расположенные субпараллельно основным тектоническим структурам региона – южному склону Большого Кавказа и Аджаро-Триалетской складчатой области. Эти разломы являются глубинными, долгоживущими и определяют тектоническое развитие территории на геосинклинальном этапе. Ими обусловлена металлогения альпийского цикла [Кекелия и др., 1979]. В Центральной зоне поднятий крупные разломы – Поциревский на севере и Сурамско-Гокашурский на юге – отделяют межгорный прогиб от геосинклинальных областей, лишенных марганцеворудных проявлений [Эдилашвили и др., 1980]. Еще один крупный продольный разлом – Сачхерский – делит Дзирульское поднятие на два блока: северный – Сацаликско-Шкмерский, к которому приурочено большое количество рудопроявлений марганца, и южный – Дзирульский, в пределах которого расположены крупнейшие Чиатурское и Квирильское месторождения.

Кроме названных субширотных нарушений имеется большое количество разрывных нарушений северо-западного и северо-восточного простираний, называемых обычно поперечными. Их активизация началась с орогенного этапа (олигоцен). Эти разломы нарушают моноклиналиное положение пластов юрско-меловых осадочных толщ, по которым нефтяные воды из очагов нефтегазообразования двигались к очагам разгрузки.

Чиатурское месторождение с трех сторон ограничено крупными тектоническими нарушениями. На севере оно примыкает к Сачхерскому продольному разлому, а на юго-западе и востоке ограничено поперечными разломами (см. рис. 8.27). Амплитуда смещения по разлому на юго-западе (Главный сброс) составляет более 30 м и считается, что большая, юго-западная, часть месторождения была размыта во время трансгрессии чокракского моря.

Главный сброс сечет олигоценовые отложения. А.И. Махарадзе [1972] считает, что Главный сброс является разрывом глубинного типа и зародился в постолигоценное время. В то же время можно полагать, что этот разлом не является постолигоценным, а наблюдаемое смещение олигоценовых пластов связано с активизацией в предчокракское время существовавшего ранее разлома. По Г.С. Дзоценидзе [1980], Дзирульский массив был раздроблен в байосе на блоки глубинными разломами, которые и послужили «подводящими путями», по которым поствулканические гидротермы поднимались и достигли дна олигоценового моря.

Вблизи разлома рудный горизонт представлен высококачественными оксидными рудами с максимальными содержаниями никеля, меди и кобальта и характеризуется компактностью, отсутствием или небольшим количеством межрудных прослоев. Кроме того, здесь же наблюдаются максимальные скопления силицитов, фосфатов и барита. В северо-восточном направлении, вопреки возрастающей мощности вмещающих отложений, рудное тело выклинивается. При этом рудные линзы и прослойки расщепляются, уменьшаются их мощность и размеры. В связи с этим многие исследования указывали на поступление рудного материала по этому разлому [Икошвили, 1971; Махарадзе, 1972, 1979; Хамхадзе, 1981, 1986; Мстиславский, 1984 и др.].

О поступлении рудного вещества и сопутствующих элементов по разломной зоне Главного сброса свидетельствуют многочисленные факты. Вдоль плоскости Главного сброса наблюдается изменение известняков верхнего мела, выражающееся в их перекристаллизации, доломитизации и выщелачивании с образованием кавернозных текстур, а также установлено их замещение оксидами железа и марганца [Махарадзе, 1972; Хамхадзе, 1981]. В.Г. Гогишвили с соавторами [1982] отмечают, что вдоль Глав-

ного сброса марганцевая минерализация развита не только в толще пород олигоцена, но также мела (участок Перевиси) и байоса (участок Квадихе). М.М. Мстиславский [1984] описал по линии Главного сброса (у 14-этажного дома) в верхнемеловых известняках марганцеворудный «столб» лестничного типа, который они считают одним из рудоподводящих каналов Чиатурского месторождения.

Трубообразное тело диаметром в несколько метров, сложенное оксидами марганца и залегающее в верхнемеловых известняках на 50 м ниже их кровли (подошвы олигоценового рудного горизонта), было обнаружено в 1987 году Д.В. Табагари и изучалось Ж.В. Домбровской. Это тело расположено между нагорьями Ргани и Кведа-Ргани в полутора километрах северо-восточнее линии Главного сброса. Возле рудного тела вмещающие верхнемеловые известняки изменены – наблюдаются зоны глинизации, доломитизации и разуплотнения. Вблизи контакта с рудой породы выщелоченные, кавернозные, вплоть до полной дезинтеграции и превращения в доломитовую муку. Доломитизация, как известно [Парагенезис..., 1990], является одним из характерных процессов, связанных с воздействием обогащенных магнием вод нефтегазоносных бассейнов на вмещающие известняки. Марганцевые руды имеют брекчиевидный облик и представляют собой плотные куски, сложенные чистым пиролюзитом, заключенные в рыхлый землестый материал, состоящий из смеси монтмориллонита, гидрослюд и рыхлых гидроксидов марганца. Данные спектральных анализов показывают, что в марганцевых рудах по сравнению с вмещающими доломитами содержания никеля, кобальта, меди, бария, молибдена и ванадия на один-два порядка выше и соответствуют содержаниям этих элементов в рудах из марганцеворудного столба [Мстиславский, 1984], а также из олигоценовых руд. Это свидетельствует о едином источнике рудного вещества.

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что рудоносные растворы поступали по рудоподводящим каналам – тектоническим нарушениям (зоны глубинных разломов).

Вблизи Главного сброса на нагорьях Перевиси, Ргани, Квела-Ргани, Мгвимеви известны многочисленные мелкие сбросы и взбросы с амплитудой в несколько метров, имеющие северо-восточное простирание [Чиатурское..., 1964]. Они прослеживаются не только в рудной толще, но и в подстилающих верхнемеловых известняках, которые вскрываются р. Квирилой и ее притоками. В обнажениях, вскрывающих подстилающие известняки, часто можно наблюдать тектонические нарушения, сопровождаемые смещением пластов, зонами дробления и брекчирования и выходами источников подземных вод. Существование многочисленных мелких разрывов северо-восточного простирания вблизи р. Квирилы, а также линейный характер русла ее в пределах месторождения указывают на существование здесь крупного тектонического нарушения, расположенного перпендикулярно к Главному сбросу вдоль русла р. Квирилы (см. рис. 8.27). Сочетание этих двух нарушений определяет форму рудного тела (в виде треугольника). Эту форму повторяют также площади распространения карбонатных и окидных руд, пероксидных руд, мощностей марганценового горизонта, абсолютных масс марганца, содержаний марганца, никеля, кобальта и т.п. [Чиатурское..., 1964; Страхов и др., 1968; Авалиани и др., 1965 и др.]. К подобному выводу о тектонической природе гидросети р. Квирилы в пределах Чиатурского, а также Квирильского блоков пришла ранее Н.И. Хамхадзе [1986] на основании анализа работ геоморфологов, материалов аэрофотосъемки, геологических и геофизических наблюдений. Она также считает, что поступление основной массы рудного вещества происходило по центральной осевой части месторождения.

В строении Чиатурского месторождения выявлено также субширотное тектоническое нарушение, расположенное в северной части района. Это – Сачхерский надвиг, возраст которого, по А.В. Гавашели [1969], так же как и Главного сброса, является до-меловым. Влияние этого нарушения на марганцевое рудообразование не установлено, однако вблизи него отмечается повышенная пострудная кальцитизация карбонатных марганцевых руд.

Внутри Квирильского грабена также установлены многочисленные разноориентированные разломы [Хамхадзе, Туманишвили, 1984]. Многие из них являются глубинными и прослежены не только в мезозой-кайнозойском чехле, но и в палеозойском фундаменте. По-видимому, к одному из таких разломов северо-западного простирания приурочено, так же как на Чиатурском месторождении, русло р. Квирилы. Этот разлом разделяет участки Чолабури и Родинаули, существенно отличающиеся по составу марганцевых руд.

В Квирильской депрессии, так же как и на Чиатурском месторождении, вблизи разломов наблюдаются изменения пород. По А.И. Махарадзе [1979], в северо-западной части Квирильской депрессии, в районе горы Бролис-Кеди (Хрустальная гора), известняки и мергели палеоцена–эоцена доломитизированы, окремнены, содержат клиноптилолит и глауконит. Ширина зоны изменения достигает первых десятков метров. По нашим наблюдениям, здесь же, северо-западнее выходов рудного пласта, халцедоны образуют в современном рельефе гребень, трассирующий тектоническое нарушение северо-восточного простирания.

Н.И. Хамхадзе [1986] для центральных частей Квирильской депрессии описала линейные зоны, представленные так называемым микроконгломератом, который складывается исключительно аутигенными минералами. Эти образования состоят из мелких стяжений кремнезема, фосфатов, карбонатов марганца и цементируются тонкодисперсным пиритом, марказитом и монтмориллонитом. По А.И. Махарадзе [1972], строение рудного горизонта показывает, что источники рудного вещества были расположены к запад-юго-западу от Квирильской депрессии, в Гурийском районе, а также в западной и центральной частях осевой зоны самой депрессии. Доказательством этому он считает: 1) максимальные мощности рудного горизонта и силицитов; 2) максимальные скопления железа в виде глауконита, иногда гематита и гидрогематита в количествах, не уступающих или превосходящих марганец; 3) максимальные скопления фосфора; 4) наиболее грубообломочный состав пирокластического материала.

К этому следует также добавить, что юго-западнее Квирильской депрессии расположена Рионская впадина с Колхидским и Гурийским НГР, а соединяющий эти впадины узкий «пролив» между Окрибской и Аджаро-Триалетской сушами в олигоцене, по-видимому, создавал благоприятные гидродинамические условия для поступления элизионных вод из очагов нефтегазообразования в зону разгрузки, которой служило значительно выше расположенное дно Квирильского бассейна. Современное глубокое залегание рудного пласта затрудняет выявление подводящих каналов. Анализ схемы распространения марганцевых руд, составленной Н.И. Хамхадзе и Г.П. Туманишвили [1984] по данным бурения, показал, что наиболее высокие значения метропроцентов этих руд образуют линейную зону северо-восточного простирания, расположенную в осевой части впадины. Возможно, что этой зоне соответствует тектоническое нарушение, которое совместно с Чиатурским нарушением, расположенным на границе с Рионской депрессией, являлись основными рудоподводящими каналами.

Обсуждение изотопных данных. Подбор материала для изотопных исследований, как уже отмечалось, проводился таким образом, чтобы наиболее полно были охарактеризованы все типы карбонатных образований в марганцевых рудах. Это дает возможность выявить определенные генетические критерии при интерпретации изотопных данных.

Анализ существующих точек зрения относительно происхождения Чиатурского и Квирильского марганцевых месторождений и источников их вещества (собственно осадочная и альтернативная точка зрения – вулканогенно(гидротермально)-осадочная) дает обнадеживающие перспективы найти изотопные подтверждения той или иной из этих гипотез. Для изученных проб карбонатов марганца можно было бы ожидать достаточно широкий спектр вариаций изотопного состава углерода и кислорода, которые были бы свойственны как карбонатам исходно осадочного происхождения, так и изотопные метки, указывающие на их глубинную природу.

Так, для предполагаемых исходноосадочных руд мы должны были бы получить высокие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ ($-2...2\%$ и $28...31\%$, соответственно), свойственные карбонатам нормально-осадочного морского происхождения (т.е. равновесных с би-карбонатом морской воды) [Keith, Weber, 1964; Галимов, 1968], или же низкие $\delta^{13}\text{C}$ ($-22...-30\%$) и высокие $\delta^{18}\text{O}$ ($28...31\%$), характерные для диагенетических карбонатов Mn [Кулешов, 1986а, б; Okita et al., 1988; Кулешов, Домбровская, 1988, 1990, 1993; Кулешов и др., 1991]. В то же время, наличие среди изученных пород вторичных карбонатов со всеми признаками их гидротермального происхождения, должно было бы дать нам надежные изотопные критерии глубинного (по мнению некоторых исследователей – ювенильного) источника углекислоты, с характерными для этого источника величинами $\delta^{13}\text{C}$, близкими к $-8...-6\%$ [Галимов, 1968] или же $-12...-10\%$ [Кулешов, 1986а], и $\delta^{18}\text{O} = 15...20\%$, свойственных карбонатам гидротермального происхождения.

Результаты проведенных изотопных исследований в рудах Чиатурского и Квирильского месторождений показали совершенно иные изотопные отношения. Полученные величины и характер их распределения позволяют выявить некоторые закономерности, обусловленные генетическими причинами.

Остановимся более подробно на особенностях изотопного состава марганцевых карбонатов в отдельных изученных группах.

Чиатурское месторождение. Темно-серые скрытокристаллические ранние карбонаты (группа I) характеризуются наиболее выдержанным изотопным составом углерода и кислорода. Это свидетельствует об едином источнике углекислоты и воды, из которых происходило отложение карбонатов, в пределах всего месторождения. Углекислота привносимых растворов характеризовалась изотопным составом углерода, близким к $-14...-8\%$ (максимум на гистограмме рис. 8.34). За счет CO_2 этого источника (генерации), образовалась также и значительная часть марганцевых карбонатов и других пород изученных групп.

Сосуществующие кальциты в скрытокристаллических марганцевых рудах в своем большинстве находятся в изотопном равновесии с Mn-карбонатами и имеют сингенетическое с ними происхождение.

Светло-серые разрыхленные (часто раскристаллизованные) карбонаты (группа II), так же как и предыдущие, в целом характеризуются достаточно узким пределом вариаций величин $\delta^{18}\text{O}$, преобладающее количество которых приходится на интервал $26-28\%$. При этом незначительная часть проб характеризуется также и более лег-

ким изотопным составом (20...21‰), что обусловлено, по-видимому, более высокими температурами их образования.

Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ несколько сложнее. Можно видеть, что для части проб присущи те же величины изотопного состава углерода, что и для пород первой группы (-12...-8‰). При этом для другой части карбонатов свойственны более низкие величины $\delta^{13}\text{C}$, которые образуют на гистограмме рис. 8.34 изотопно-углеродный максимум в области значений -18...-14‰. Отмечаются также и единичные пробы с наиболее легким изотопным составом углерода: -34...-32‰.

Такой широкий спектр полученных величин $\delta^{13}\text{C}$ указывает на участие в образовании марганцевых руд углекислоты трех генераций (или источников). Первая из них, изотопно «тяжелая», соответствует также источнику CO_2 Мп-руд первой группы. Вторая генерация углекислоты рудных карбонатов характеризуется промежуточными (средними) величинами $\delta^{13}\text{C}$ (-18...-14‰). За ее счет было образовано преобладающее количество пород второй группы. CO_2 третьей генерации с наиболее легким изотопным составом (-34...-32‰) резко подавлена и представлена на месторождении единичными пробами.

Карбонатное вещество псевдооолитов и псевдопизолитов (группа III) характеризуется наименее выдержанным изотопным составом. Для углерода можно отметить те же закономерности, что и для карбонатов группы II. В распределении величин $\delta^{18}\text{O}$ здесь также отмечается изотопный максимум в интервале 26...28‰, но в отличие от предыдущих групп общий предел вариаций значений $\delta^{18}\text{O}$ для псевдооолитов гораздо шире. Это может свидетельствовать о более широком температурном интервале их выделения и участии в процессе их образования рудоносных растворов с более низкими значениями изотопного состава кислорода воды.

Сосуществующие кальциты в составе псевдооолитов и псевдопизолитов приурочены к наиболее высокотемпературной и изотопно легкой генерации CO_2 этих растворов.

Кристаллические карбонаты из прожилков (группа IV) также были образованы из разных источников (генераций) углекислоты, в достаточно близких температурных условиях. Причем преобладающей являлась генерация с изотопным составом -24...-18‰ (что незначительно легче карбонатов второй генерации).

Карбонатное вещество цементирующей массы окисно-карбонатных руд (группа V) образовалось в основном за счет углекислоты второй генерации. Изотопно тяжелый источник CO_2 (первая генерация) в их образовании играл резко подчиненную роль, это проявлено в единичных пробах.

В распределении величин $\delta^{18}\text{O}$ карбонатного цемента окисно-карбонатных руд можно выделить три интервала (см. рис. 8.34): 1) 26–28‰, 2) 22–24‰ и 3) 18–20‰. Это свидетельствует о многоэтапности их образования и указывает как на разные температуры их отложения, так и, по всей видимости, на разный исходный изотопный состав воды рудоотлагающих растворов.

Изотопный состав углерода и кислорода рассеянного кальцита во вмещающих безрудных песчаниках и характер распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ аналогичен составу цемента окисно-карбонатных руд группы V.

Таким образом, характер распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в изученных Мп-содержащих карбонатах и кальцитах Чиатурского месторождения позволяет говорить о существовании по крайней мере трех генераций углекислоты, из которых происходило рудообразование. Эти генерации характеризовались разным исходным изотопным составом углерода, что и обусловило наличие изотопно-углеродных максимумов

на приведенных гистограммах. Первая из них привела к формированию наиболее изотопно тяжелых Mn-карбонатов Чиатурского месторождения, характеризующихся величинами $\delta^{13}\text{C}$, близкими к $-12\text{...}-8\text{‰}$. Углекислота этой генерации была образована, по всей видимости, в результате смещения изотопно тяжелой CO_2 , заимствованной из осадочных карбонатов вмещающего разреза ($\delta^{13}\text{C}\sim 0$), и изотопно легкой углекислоты органического происхождения. Последняя образуется в результате окисления органического вещества в толще осадка в процессе диагенеза и катагенеза ($\delta^{13}\text{C} = -25\text{...}-22\text{‰}$) [Галимов, 1968; Okita et al., 1988]. Соотношение этих источников в общем балансе углекислоты первой генерации неравноценное – изотопно тяжелая CO_2 осадочных карбонатов несколько преобладает над изотопно легкой, биогенной.

Можно полагать, что в процессе марганцевого рудообразования на Чиатурском месторождении роль CO_2 первой генерации была преобладающей, поскольку именно с ней связано образование пластовых карбонатных руд этого месторождения (группа I), а также существенная часть карбонатного вещества руд групп II и III.

Углекислота второй генерации должна характеризоваться значением $\delta^{13}\text{C}$, близким к $-22\text{...}-16\text{‰}$. CO_2 этого источника, так же как и первого, представляет собой линию смещения углекислоты осадочных и биогенных карбонатов. Однако здесь изотопно легкая углекислота существенно преобладает над исходно осадочной, и в некоторых случаях изученные пробы полностью образованы за ее счет.

Влияние углекислоты второй генерации наиболее интенсивно проявилось при формировании ныне измененного карбонатного вещества группы II, карбонатного вещества цементирующей массы и рассеянного кальцита безрудных песчаников, где она составляет преобладающую часть.

Третья генерация углекислоты характеризуется наиболее низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$, близкими к $-36\text{...}-32\text{‰}$, и представляет собой, по всей видимости, продукт окисления изотопно легких углеводородов нефтяного ряда. В пределах месторождения карбонаты этой генерации CO_2 развиты крайне незначительно и представлены в нашей коллекции единичными пробами в группах II, III и IV.

Жильные карбонаты (IV группа) по изотопному составу углерода в целом более легкие по отношению к карбонатам второй генерации. Можно полагать, что формирование их изотопного состава определялось сложными локальными условиями, сопровождавшими их наиболее позднее выделение.

Данные по изотопному составу кислорода в карбонатных рудах Чиатурского месторождения также свидетельствуют о неодинаковых условиях их образования. Это может быть следствием как разных температур карбонатовыделения, так и разных источников воды рудоотлагающих растворов, характеризовавшихся разным исходным изотопным составом кислорода. На основании гистограмм распределения величин $\delta^{18}\text{O}$ можно выделить три максимума. Они наиболее полно проявлены в карбонатном веществе цементирующей массы окисно-карбонатных руд (гр. V) и псевдооолитов и псевдопизолитов (гр. III). Максимальное количество полученных изотопных данных попадает в интервал $26\text{...}28\text{‰}$. К нему приурочено подавляющее большинство карбонатов групп I и II. Поэтому можно считать, что образование и последующее изменение карбонатных марганцевых руд месторождения происходило в результате одной фазы (или акта) привноса рудоотлагающих растворов в небольшом диапазоне колебания температур.

Если считать, что изотопный состав кислорода воды рудоотлагающих растворов оставался неизменным, тогда вариации величин $\delta^{18}\text{O}$ для карбонатных марганцевых руд первой группы (около 3‰), а также карбонатов других групп (II, III и V), попада-

ющих в интервал $\delta^{18}\text{O} = 26\text{--}28\%$, должны быть обусловлены колебаниями температур отложения в пределах $10\text{--}15^\circ\text{C}$. Для того чтобы иметь представление о реальных температурах образования этих карбонатов, мы должны знать исходный изотопный состав кислорода воды растворов, из которых происходило их отложение и, естественно, природу этих растворов.

По нашим представлениям, вода таких растворов может быть представлена тремя разными источниками. Первым из них, что очевидно, является захороненная вода морского бассейна с изотопным составом кислорода воды, близким к нулю. Mn-руды из такой воды должны были бы отлагаться в интервале температур от $20\text{--}25$ до $30\text{--}35^\circ\text{C}$ [Friedman, O'Neil, 1977].

Вторым источником рудоотлагающих растворов могут быть отжатые интерстиционные воды осадка зоны позднего диагенеза (катагенеза), т.е. соответствующих уровню литификации породы, когда уже отсутствуют обменные процессы водой между осадком и придонными водами. Такие воды характеризуются, как правило, более легким изотопным составом кислорода [Lawrence, et al., 1975; Perry et al., 1976; Mottl et al., 1983; Gieskes et al., 1987] за счет удаления из системы тяжелых изотопов ^{18}O при образовании аутигенных глинистых минералов. Температуры образования Mn-минералов из таких вод должны были быть ниже на $10\text{--}15^\circ$ по сравнению с первыми и составлять $10\text{--}20^\circ\text{C}$. В некоторых случаях интерстиционные воды могут быть незначительно обогащены (до 3‰) тяжелыми изотопами кислорода [McDuff et al., 1978], тогда температуры карбонатообразования должны были быть выше на $10\text{--}15^\circ$ по сравнению с осадками, отлагающимися из вод с «нулевым» изотопным составом.

Третьим источником таких вод, и наиболее вероятным по нашему мнению, могут служить катагенные воды глубокого заложения. Их изотопный состав различен и определяется, главным образом, составом вмещающих пород и путей их миграции.

Измененные карбонатные Mn-руды (II гр.) характеризуются, как уже отмечалось, более широким спектром вариаций $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, изменяясь в сторону более низких величин. Для углерода это обусловлено наличием второго источника углекислоты с более легким изотопным составом этого элемента. Привнос изотопно легкой углекислоты происходил, по-видимому, при более высоких температурах (на $10\text{--}15^\circ$).

Об этом может свидетельствовать более легкий изотопный состав кислорода существующих кальцитов (см. рис. 8.36), которые по углероду приурочены именно к этой генерации изотопно легкой CO_2 .

Карбонатное вещество псевдооолитов и псевдопизолитов (III гр.) было образовано за счет углекислоты тех же генераций, что и рассмотренные выше марганцевые руды первых двух групп. Одним из главных отличий, которые можно отметить, является то, что здесь появляется отдельная группа карбонатного вещества, характеризующаяся наиболее легким изотопным составом кислорода ($\delta^{18}\text{O} = 17\text{--}19\%$).

Такие изотопно легкие значения отмечаются также в карбонате цемента (гр. V), среди жильных карбонатов (гр. IV, единичные пробы) и в кальците песчаников, вмещающих рудный горизонт (см. рис. 8.34). Если считать, что они были образованы из тех же самых растворов, что и карбонатное вещество первой группы, то они отлагались при более высоких температурах – на $35\text{--}40^\circ$. Так, для морских вод эти температуры должны были составлять около $90\text{--}100^\circ\text{C}$.

Рассмотренный механизм (способ) образования марганцевых руд за счет гетерогенности рудогенерирующих растворов привел к тому, что сосуществующие компоненты карбонатных марганцевых выделений не находятся в изотопном равновесии

между собой. Например, в одном из изученных разрезов пород Чиатурского месторождения (см. рис. 8.39), отобранного из стенки карьера (уч. 4, нагорье Дарквети), можно видеть достаточно широкие вариации изотопного состава углерода и кислорода для разных участков (рудных составляющих) даже в пределах одного и того же образца (штуфа). Здесь карбонатное вещество цемента и ооидов существенно отличаются по изотопному составу и углерода, и кислорода (до 8‰).

В этом же разрезе также отмечается постепенное утяжеление изотопного состава серы пиритов от подошвы рудного горизонта к его кровле, что обусловлено, по видимому, редукцией исходного морского сульфата осадка с постепенным обогащением остаточного сульфата тяжелыми изотопами $\delta^{34}\text{S}$. Это может свидетельствовать о местном (in situ), а не привнесенном источнике серы пиритов в этом разрезе.

Квирильское месторождение. Карбонатные марганцевые руды этого месторождения, так же как и Чиатурского, в своем происхождении обязаны углекислоте разных генераций (источников). Они отличаются как по исходному изотопному составу углерода, так и по температурам приносящих их флюидов.

Серые скрытокристаллические марганцевые руды (гр. I) этого месторождения также были образованы, по всей видимости, в достаточно узком температурном интервале (15–20°). Источник углекислоты не был изотопно гомогенным и это отразилось на широком разбросе величин $\delta^{13}\text{C}$.

На многоактность карбонатавыделения этих пород могут указывать также и соотношения изотопного состава углерода и кислорода в марганцевых минералах и сосуществующих кальцитах (см. рис. 8.37), которые отличаются по изотопному составу как в сторону более высоких, так и более низких величин.

Раскристаллизованный светлый карбонатный материал (гр. II) Квирильского месторождения образован, как это следует из изотопных данных, в два этапа, отличающихся по температурам. Первый из них, низкотемпературный, соответствует образованию аналогичных руд Чиатурского месторождения. Второй – более высокотемпературный. Здесь отложение карбонатов происходило при температурах, выше на 15–20° по сравнению с первыми. Причем сосуществующие кальциты полностью приурочены именно к этому, более низкотемпературному этапу.

Можно допустить, что образование всех изученных карбонатных руд Квирильского месторождения происходило при одних и тех же температурах. В этом случае весь наблюдаемый разброс величин $\delta^{18}\text{O}$ будет определяться разным исходным изотопным составом кислорода воды рудоотлагающих растворов. По нашему мнению, это маловероятно, так как для фазы (акта) карбонатавыделения мы должны будем привлекать участие в питании рудоотлагающих растворов вод разного происхождения (см. выше – Чиатурское месторождение).

Таким образом, полученные изотопные данные позволяют сделать заключение о том, что карбонатные марганцевые руды изученных групп (I и II) Квирильского месторождения образованы за счет самостоятельных источников CO_2 . Формирование углекислоты этих источников происходило при разной степени участия изотопно легкой CO_2 биогенного происхождения и изотопно тяжелой углекислоты осадочных карбонатов. Причем роль последних в составе Mn-руд второй группы является преобладающей. Эти карбонаты по изотопному составу углерода наиболее тяжелые и приближаются к составу нормально-осадочных морских карбонатов. Аналогов марганцевых пород с такими тяжелыми изотопными характеристиками в пределах рассмотренного выше Чиатурского месторождения обнаружено не было. В то же время, в

отличие от Чиатурского, в формировании карбонатных марганцевых руд Квирильского месторождения окисленное органическое вещество играло более скромную роль. Здесь нами не обнаружено «аномально» легких (по изотопному составу углерода) Мп-карбонатов, соответствующих продукту окисления углеводородов нефтяного ряда.

Данные по изотопному составу серы в пиритах из руд Чиатурского и Квирильского месторождений свидетельствуют об исходно осадочной природе их вещества. Источником серы пиритов служил сероводород, который образуется в результате восстановления серы морских сульфатов в процессе сульфат-редукции в толще осадка при диагенезе или во время более поздних катагенетических процессов [Виноградов, 1980]. Данные по изотопному составу серы, указывающие на глубинный (ювенильный) ее источник, в наших пробах полностью отсутствуют.

Таким образом, полученные изотопные данные свидетельствуют о многостадийности марганцевого рудообразования в пределах Чиатурского и Квирильского месторождений. Их образование происходило как на стадии диагенеза осадков (пробы с наиболее высокими величинами $\delta^{18}\text{O}$), так и связано с неоднократным привнесом углекислоты катагенными (элизионными) растворами с глубоких горизонтов разреза осадочного чехла, сопряженных нефтегазоносных бассейнов (НГБ).

Причем области (зоны) генерации CO_2 этих растворов для Чиатурского и Квирильского месторождений были различными. Привносимые рудоносные растворы характеризовались, по всей видимости, достаточно широким интервалом температур и могли отличаться по изотопному составу кислорода воды. Собственно осадочных карбонатов марганца, т.е. равновесных с растворенным бикарбонатом морской воды, в пределах изученных месторождений обнаружено не было.

Подтверждением возможного участия нефтяных вод в процессе марганцеворудного образования могут служить изотопные данные по растворенному бикарбонату в таких водах. Так, В. Каротерсом и И. Каракой [Carothers, Kharaka, 1980] был изучен изотопный состав растворенной HCO_3^- в 75 пробах воды из 15 газо- и нефтеносных полей США из отложений эоценового и миоценового возраста. Значения $\delta^{13}\text{C}$ общей пробы HCO_3^- в поверхностных грунтовых водах находятся в пределах $-15.7\text{‰} \dots -7.3\text{‰}$, для поверхностных формационных вод ($T^\circ\text{C} < 80$) эти значения варьируют в пределах $-27.6\text{‰} \dots -19.9\text{‰}$, а в глубокозалегающих формационных водах ($T^\circ\text{C} > 80$) – в пределах $-12.3\text{‰} \dots -4.8\text{‰}$. Эти данные свидетельствуют об органическом происхождении углерода в результате микробияльного окисления углеводородов в процессе сульфатредукции.

Особенности генезиса. Процесс марганцевого рудообразования на описываемых месторождениях Западной Грузии был, по-видимому, довольно длительным и не ограничивался ранним олигоценом. Изучение структурно-текстурных особенностей и минеральных парагенетических ассоциаций окисных и карбонатных марганцевых руд и вмещающих их пород, а также изотопного состава углерода и кислорода показало одновременность и многоэтапность их формирования. На рубеже эоцена и олигоцена в регионе началась инверсия тектонического режима, произошли заметные изменения в составе биот, в палеогеографических и палеотектонических условиях, изменился характер осадконакопления и магматизма, начался переход к орогенному этапу [Салуквадзе, 1990]. Рудообразование началось в период накопления нижнеолигоценовых отложений и продолжалось после перекрытия марганцеворудной толщи вышележащими отложениями.

На стадии седиментогенеза в олигоценовые бассейны осадконакопления поступал материал из двух источников. С близлежащих суши сносился терригенный, преимуще-

ственно песчано-глинистый материал, а по тектоническим нарушениям катагенными (рудоносными) растворами поставлялись марганец, кремнезем и сопутствующие элементы: фосфор, барий, железо и микроэлементы, что обусловило аутигенную минерализацию терригенной толщи зоны рудогенеза.

В Западной Грузии, по А.Н. Махарадзе [1972], к низам нижнего олигоцена приурочены многочисленные месторождения и проявления перечисленных элементов. Они связаны исключительно с долгоживущими глубинными разрывными дислокациями, являющимися подводными каналами рудных растворов. Аутигенное минералообразование, сопровождающее марганцевые руды, имеет всегда строго локальное развитие и наблюдается на тех же площадях, где проявлено и марганцевое [Мачабели, Хамхадзе, 1979].

В период накопления терригенного материала в нижнем олигоцене на площади описываемых месторождений совместно с марганцем поступало значительное количество хемогенного кремнезема, который частично усваивался организмами (спонгии), а частично отлагался в виде опала, образуя опоки и опалолиты.

Марганец в водах газонефтяных месторождений, как показано З.М. Штанчаевой [1984], находился наряду с другими металлами в виде металлоорганических соединений и отлагался первоначально в форме гидроксидов, в условиях окислительной обстановки, существующей на дне моря. На стадии диагенеза в условиях развивающейся окислительно-восстановительной среды происходило перераспределение вещества и образование наблюдаемых ныне структурно-текстурных элементов породы. Гидроксиды марганца растворялись и отлагались в виде манганита, образуя оолитовые и пизолитовые стяжения, зародышами которых служили терригенные зерна или спикулы губок.

Часть концентров манганитовых оолитов представлена опалом, что свидетельствует об их тесной парагенетической связи. В безрудных прослоях опал образует простые стяжения, не имеющие концентрической текстуры. В отдельных прослоях подобные стяжения слагаются гидрослюдисто-(глауконит)-сметтитовым смешанно-слоистым образованием, гетитом или неотоцитом.

Карбонатные марганцевые руды на описываемых месторождениях развиты более широко, чем оксидные. Их образование происходило позднее оксидных, в толще, перекрытой отложениями миоцена и плиоцена. Они вмещают оксидные руды, окружая их снизу, сверху и замещая по падению пласта. Иногда карбонаты полностью вытесняют пачку оксидных руд, тогда верхняя и нижняя карбонатные пачки смыкаются, образуя единый горизонт.

Необходимо отметить также, что руды нижней и верхней карбонатных пачек не отличаются ни по составу, ни по структурно-текстурным признакам, и лишь в центральной части, на уровне манганитового горизонта, наблюдаются более высокие содержания марганца. Можно предполагать, что в период образования карбонатных руд по олигоценовым пластам, обладающим хорошей газо-водопроницаемостью, из очагов нефте-газообразования к местам разгрузки поступали агрессивные воды, насыщенные углекислотой и имевшие восстановительный характер. Эти растворы, воздействуя на манганит, разрушали его, переводили марганец в растворимую форму и переотлагали в карбонатной форме. При этом карбонатные руды заняли больший объем во вмещающих породах, проникая иногда даже в подстилающие эоценовые и меловые или перекрывающие майкопские отложения. В результате этого во многих местах границы между эоценом и олигоценом, а также олигоценом и ранним миоценом выражены недостаточно четко. Они затушеваны наложенной рудной карбонатизацией.

На более позднее образование карбонатных марганцевых руд по отношению к оксидным указывает замещение карбонатами марганца всех элементов окисных руд и вмещающих их пород (оолито-пизолитовых форм, рудного цемента, опалового цемента, опаловых стяжений, спикул губок и т.д.). Во всех случаях наблюдается как полное замещение этих элементов, так и частичное. При замещении карбонатами марганца манганитовых оолитов последние «съедаются» и при полном замещении исчезают текстурные особенности манганитовой руды. Образуется так называемая «сплошная» разновидность карбонатной руды.

При замещении карбонатами марганца опалово-глинистых стяжений форма последних часто наследуется и образуются оолитоподобные карбонатные стяжения – ооиды, наличие которых создает вкрапленную разновидность карбонатной руды.

Карбонатные руды, как было отмечено выше, после своего образования претерпели существенные изменения, которые часто проявились в выщелачивании с образованием высокой пористости и кавернозности, перекристаллизации (укрупнение, сферолитовые структуры) и перераспределении карбонатного материала (образование прожилков, очищение от примесей). Сферолитовые структуры свидетельствуют о свободном росте в условиях выщелоченного пространства. При перекристаллизации происходило очищение карбонатного материала с выделением пирита, глинистых минералов, цеолитов и др., что сопровождалось осветлением карбонатных участков и образованием дополнительной пористости. Практически все карбонатные руды являются в той или иной степени выщелоченными, пористыми и кавернозными. При выщелачивании глинисто-опаловых включений возникла ячеистая текстура. Эффективная пористость карбонатных руд как на Чиатурском, так и на Квирильском месторождениях часто достигает 28% при объемном весе 2,12–2,30 г/см³.

Интересно отметить, что ранее столь же высокая (25–30%) пористость была отмечена В.Г. Гогишвили с соавторами [1979] для клиноптилолитизированных пород Закавказья и, в частности, рассматриваемых марганцевых месторождений. Подобный процесс выщелачивания, перекристаллизации и образования прожилков известен как инфильтрационная стадия развития элизионных бассейнов, когда при поднятии их бортовых частей метеорные воды получают доступ в водопроницаемые пласты, вытесняют и замещают имеющиеся там катагенные воды [Холодов, 1982а, б; Махнач, 1992].

Кроме описанных процессов на Чиатурском месторождении широко проявлена пострудная кальцитизация марганцевых руд и вмещающих пород. Наиболее ярко она выражена на нагорьях Перевиси и Ргани, где в зоне Главного сброса возле 14-этажного дома наблюдается густая сеть прожилков и жил мощностью до 10 см, сложенных белым крупнокристаллическим кальцитом, секущих окисные марганцевые руды, заключенные в верхнемеловых известняках. На этих нагорьях известна разновидность марганцевых руд, называемая «мцвари», и представляющая собой оксидные руды, цементируемые кальцитом. Кальцит не только замещает первичную рыхлую цементирующую массу, но корродирует и замещает рудные оолиты. Он обычно крупнозернистый, образует прожилки, щетковидные и кокардовые текстуры. Предполагалось [Бетехтин, 1946; Авалиани, 1982; Мстиславский, 1984], что кальцит имеет гидротермальное происхождение, связанное с внедрением плиоценовых вулканитов основного состава на нагорье Перевиси. Температура формирования кальцита по данным декрипитации составляет 140°C [Гогишвили и др., 1980].

По наблюдениям Ж.В. Домбровской, кальцитизация проявлена не только в окисных рудах, но и в карбонатных. Интенсивная кальцитизация карбонатных руд наблю-

дается также и в керне скважин, пробуренных в северной части нагорья Дарквети. Здесь она связана, по-видимому, с влиянием Сачхери-Хреитского надвига, ограничивающего с севера площадь распространения марганцевых руд. Менее интенсивная кальцитизация проявлена почти повсеместно в карбонатных марганцевых рудах в виде тонких прожилков.

Кроме олигоценых марганцевых месторождений чиатурского типа в Закавказье известны марганцевые рудопоявления, рассматриваемые многими исследователями как типичные гидротермальные [Дзоценидзе, 1965; Гогишвили и др., 1980; 1982 и др.]. Здесь оксидная марганцевая минерализация преимущественно жильного типа развита в породах широкого возрастного диапазона – от байоса до эоцена. В.Г. Гогишвили с соавторами [1980, 1982] считают, что те и другие руды являются синхронными и связаны с единым процессом рудно-гидротермальной деятельности, проявленным в конце олигоцене на орогенном этапе развития территории. Марганцевая минерализация является сингенетичной по отношению к отложениям олигоцене и эпигенетичной к более древним отложениям байоса–эоцена.

Можно полагать, что в период образования марганцевых залежей в олигоцене морском бассейне на близлежащей суше по зонам разломов, трассирующих юрские, меловые и нижнепалеогеновые отложения, также происходило образование марганцевых руд. При этом в первом случае образовались стратиформные залежи, во втором – преимущественно не согласные с вмещающими породами – жильные, линзообразные и гнездовидные тела. Источник рудных растворов для тех и других месторождений был единым. Об этом свидетельствуют одинаковые минеральный состав и минеральные парагенетические ассоциации марганцевых руд и измененных околорудных пород, а также постоянный набор в них сверхкларковых микроэлементов – Pb, Zn, Cu, Ba, Sr, As, Ni, Co, Cr, V, Mo, P (табл. 8.12).

Отличие этих двух типов месторождений состоит лишь в том, что марганцевые руды жильных месторождений сохранились в первозданном виде, а стратифицированные залежи подверглись воздействию диагенетических процессов и более поздних элизионных растворов после перекрытия руд вышележащими отложениями, что привело к замещению большей части оксидных руд карбонатными.

Отсутствие сингенетических карбонатных руд косвенно подтверждается полным отсутствием карбонатных фаций в майкопских отложениях не только мелководных зон, где шло образование марганцевых руд, но и в глубоководных частях олигоценевого бассейна. На дне морского водоема, в контакте с морской водой, содержащей кислород, марганец может отлагаться лишь в виде оксидов. Это происходит независимо от глубины бассейна, на что указывает общеизвестный процесс формирования Fe-Mn конкреций на глубинах до 5–6 км на дне Мирового океана. При образовании олигоценых месторождений элизионные растворы, несущие марганец, вблизи поверхности суши или морского дна в результате смены восстановительной обстановки на окислительную высаживали его исключительно в оксидной форме.

Исходя из сказанного выше, происхождение стратиформных залежей рассмотренных месторождений можно трактовать как элизионно-диагенетическое, а жильных – как элизионное. Элизионные растворы, как известно, являются гидротермальными. Однако под последними обычно понимаются растворы, связанные с вулканогенным или другим магматическим источником. Чтобы избежать путаницы и подчеркнуть источник рудного вещества марганцевых месторождений, их связь с катагенными водами зон нефтегазообразования, мы не употребляем термин «гидротермальные» и

Таблица 8.12

Содержание малых элементов в марганцевых рудах Чиатурского и Квирильского месторождения (в 10⁻⁴%)

Литотипы	Квирильское месторождение						Чиатурское месторождение			
	N _{обр.}	NiO	CoO	ZnO	PbO	CuO	Литотипы	N _{обр.}	NiO	CoO
Оп-К	27	380	38	120	20	57	К	20	210	22
К	26	110	21	75	20	28	К	17	570	150
К	25	92	28	84	20	48	К	19	910	50
Оп-Гл	24	290	180	330	74	160	О	22	600	30
Оп-Гл	45	66	31	92	30	47	К-О	23	570	18
К	44	890	78	190	20	36	К-О	28	370	20
Н	43	1100	90	250	20	63	К-О	27a	570	20
Н	42	2000	160	540	41	150	К	24	240	33
О	39	1200	21	220	30	23	Оп-К	26	360	61
О	37	1200	62	150	30	12	К	144	150	16
К	34-2	81	30	41	20	40	К	145	230	32
Оп-К	50-2	260	24	95	11	20	К	147	230	45
Г-Гл	49-2	200	27	83	20	16	К-О	149	490	7
Оп-Гл	48-2	840	100	110	20	210	Оп-К	150	900	210
Оп-Гл	66	1100	130	170	20	51	Оп-К	153к	220	20
К	64	120	28	130	20	23	О	153м	1100	32
Н-К	63	1500	120	740	20	280	П	155	250	23
К	62	1100	150	160	20	250				
Гл-К	61	760	56	72	30	71				
К-Гл	60	910	120	390	20	170				
К	59	270	27	0	2	22				
Оп-К	74	280	35	54	19	73				
О-К	72	210	22	20	33	34				
О-К	70	400	34	120	20	53				
Г-К	69	450	28	120	20	84				
Оп-Гл	68	250	36	60	20	16				
К	81	910	120	150	20	50				
К	79	150	11	73	20	26				
К	87	260	51	150	20	87				
Н-К	85	510	28	160	20	110				
К	84	270	69	130	20	130				

Литотипы. Марганцевые руды: К – карбонатные; Н – неотокитовые; Н-К – неотокит-карбонатные; Оп-К – опал-карбонатные; К-О – карбонатно-оксидные; О-К – оксидно-карбонатные. Прочие породы: Г-К – гётит(гематит)-карбонатные; Гл-К – глинисто-карбонатные; К-Гл – карбонатно-глинистые; Оп-Гл – опалово-глинистые; Г-Гл – гётит(гематит)-глинистые.

заменяем его на «элизионные». Частую приуроченность марганцевых залежей к вулканогенным и вулканогенно-осадочным отложениям можно объяснить тем, что они являются благоприятным субстратом для выщелачивания рудных компонентов на путях следования нефтяных вод к зонам разгрузки.

Ранее были высказаны аргументы в пользу такой связи не только в отношении осадочных месторождений марганцевых руд [Павлов, 1989; Павлов, Домбровская, 1993], но и многих других полезных ископаемых, в частности, стратиформных месторождений свинцово-цинковых, медных, редкометалльных золото-сульфидных ртутных и др. руд [Парагенезис..., 1990]. Для Кавказского региона, в частности, на приуроченность ртутных месторождений и рудопроявлений, в том числе близрасположенных к описываемым марганцевым месторождениям, к нефтегенерирующим формациям указали С.А. Кекелия с соавторами [1979] на основании насыщенности битумами рудовмещающих пород и сравнении изотопного состава серы сульфидов и сероводорода нефтяных вод.

Во многих районах жильная кремнисто-марганцевая минерализация генетически связана с формированием медно-свинцовых, свинцово-цинковых, баритовых и др. руд [Гогишвили и др., 1982]. Часто марганцевые, барит-марганцевые и железо-марганцевые руды на глубине сменяются свинцово-цинковыми или серноколчеданными. Во вмещающих породах наблюдаются околорудные изменения, которые также являются зональными. В них установлены сульфиды (пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, киноварь), самородные металлы (медь, свинец, цинк, железо) и др. [Гогишвили и др., 1982].

Такое сходство в составе марганцевых руд и вмещающих их измененных пород с составом сульфидных полиметаллических руд справедливо рассматривается указанными авторами как доказательство генетической связи между ними.

В некоторых районах связь между марганцевыми и другими месторождениями настолько тесная, что их можно объединить в комплексные рудные поля (КРП). Одно такое поле находится на южном склоне Большого Кавказа, в Гагро-Джавской тектонической зоне в Онском и Джавском районах (см. рис. 8.40). Здесь известны Цедисское, Укиветское, Варах-Комское и Валь-Хохское марганцевые рудопроявления; Кваисское, Варах-Комское и Валь-Хохское свинцово-цинковые месторождения. Вблизи расположены Чордское месторождение барита, Эрцойское – киновари и др. Марганцевые руды гематит-пирролюзитового состава содержат примесь меди и мышьяка. Месторождения размещаются в порфиритовой толще байоса и известняках верхней юры. Они представлены линзами, гнездами и столбами. Характерно метасоматическое замещение как при образовании рудных тел, так и во вмещающих породах. Все вышележащее позволяет объединить эти месторождения в единое Цедиси-Кваисское рудное поле.

Второе подобное поле, Болнисско-Тетрицкаройское, расположено в Сомхитско-Карабахской тектонической зоне. Здесь также тесно соседствуют марганцевые руды (Тетрицкаройская группа) с гематитовыми (Поладаурская группа), медно-барит-полиметаллическими (Маднеули, Давид-Гареджи, Цителсопели, Квемо-Болнитси, Тамариси и др.).

Тесную связь с описываемыми месторождениями марганца, железа и цветных металлов имеет, по-видимому, целый ряд месторождений и рудопроявлений так называемого гидротермального типа ртути (Архейское, Авадхарское), мышьяка (Лухумское, Цанское), сурьмы (Зопхитское), а также фосфоритов, бентонитов (Гумбра), цеолитов, алунитов, доломитов (Абана, Ткварчели) и др. Все они пространственно связаны с зонами разгрузки катагенетических (элизионных) вод нефтегазоносных бассейнов Закавказской межгорной области и имеют общие черты, свидетельствующие, по-видимому, об их генетическом родстве.

8.1.4. Безмощицкое рудопроявление (Предтиманье)

Безмощицкое проявление марганцевых руд расположено на правом берегу р. Безмощица в 21 км от ее впадения в р. Пешу (рис. 8.41). В структурном отношении район рудопроявления представляет собой прибрежно-морскую область верхнеюрского бассейна, которая протягивается с севера на юг вдоль западного склона Тиманского поднятия. Ее ширина в средней части (на широте р. Волотовской) составляет 60–70 км, а длина от побережья Чешской губы до истоков р. Пешы – 120 км.

По данным нефтеразведочного бурения [Данилов и др., 1983], юрские отложения наибольшей мощности достигают в восточной части впадины (150 м), непосредственно прилегающей к флексуорообразному уступу, по которому проходит граница Тимана и Мезенской синеклизы. В структурном отношении эта граница совпадает с глубинным разломом протерозойского заложения, который прослеживается в меридиональном направлении вдоль всего Тимана.

В южной части Пешской депрессии, в верховьях р. Пешы, полоса выхода юрских пород резко сужена и достигает 15 км в ширину. Здесь развиты лагунные глинисто-сланцевые отложения с пиритом и сидеритом. К северу, в сторону Чешской губы, по мере расширения впадины эти отложения медленно погружаются и перекрываются меловыми образованиями.

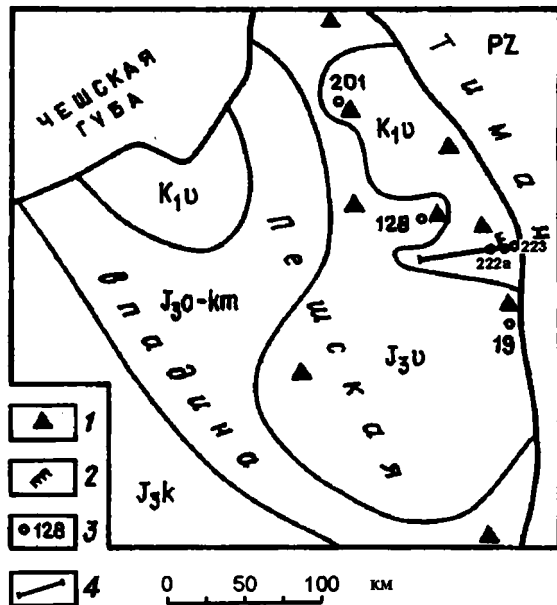


Рис. 8.41. Схема геологического положения Безмощицкого железно-марганцевого рудопроявления. 1 – признаки марганцевого оруденения; 2 – естественное обнажение марганцевых руд на правом берегу р. Безмощица; 3 – положение и номера буровых скважин; 4 – профиль геологического разреза (см. рис. 8.42).

Геологическое положение и вещественный состав карбонатных марганцевых руд. Район Безмошицкого рудопоявления приурочен к прибрежно-морским отложениям верхней юры (оксфорд–кимеридж) и имеет довольно сложное геологическое строение. Здесь отложения в приповерхностной части сильно дислоцированы и переработаны в результате ледниковой тектоники. В четвертичное время под воздействием ледника марганценозные отложения были значительно разрушены и в виде отдельных пластин-чешуй, чередующихся с моренными образованиями, были надвинуты друг на друга. Это хорошо видно на материале разведочного бурения и наглядно отображено на схематическом геологическом разрезе (рис. 8.42), составленном геологами Тиманской ГРЭ. Так, в 10 м ниже рудного горизонта (скв. 222а) последовательно залегают тектонические пластины (снизу вверх): четвертичных, меловых (K_1v), верхнеюрских (J_3) и меловых (K_1bs) отложений.

Ниже дислоцированной толщи марганценозный горизонт вскрыт буровыми скважинами и в коренном, ненарушенном горизонтальном залегании.

Состав и строение рудного горизонта можно наблюдать в естественном обнажении на правом берегу р. Безмошица (в 25 км вверх от устья реки). Здесь рудоносная

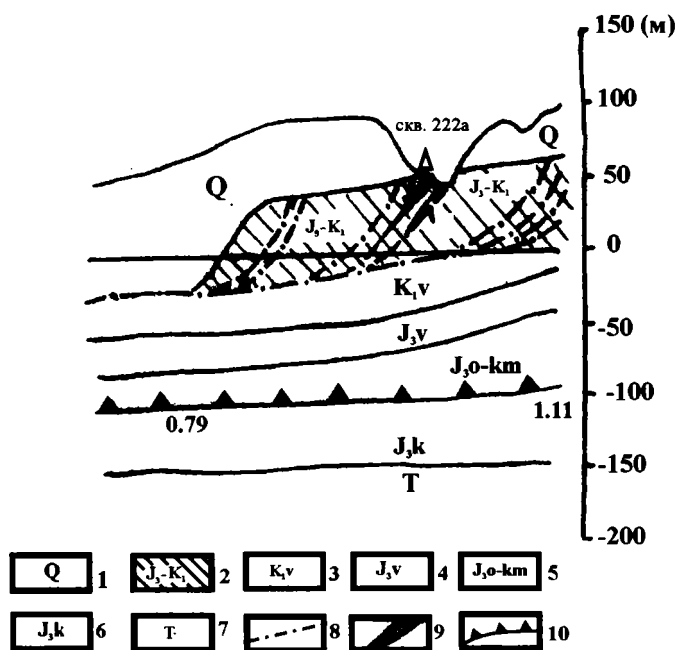


Рис. 8.42. Схематический геологический разрез отложений в районе Безмошицкого рудопоявления (см. рис. 8.41).

1 – четвертичные отложения; валунные суглинки, супеси; 2 – гляциотектонический аллохтон; 3 – алевриты, пески, глины; 4 – известковые глины, мергели; 5 – глауконитовые пески и глины; 6 – глины тонкослоистые; 7 – пестроцветные песчано-глинистые отложения; 8 – гляциотектонические разрывные нарушения (установленные); 9 – рудопроявление марганца «Безмошицкое» (в отторженном залегании); 10 – марганценозный горизонт глинисто-карбонатных пород в коренном залегании (0.79 и 1.11 – содержание марганца).

толща имеет крутое падение (аз. 270°; угол 45–70°) и залегает в отторженном состоянии на черных глинах и глауконитовых песках берриасского яруса нижнего мела. Она разделяется на 3 пачки: подрудную, рудную и надрудную.

Подрудная пачка представляет собой переслаивание песчанистых слоистых глин зеленовато-серого цвета; светло-серого кварцевого песка (с остатками обугленной флоры) и темно-зеленых песчанистых глин с глауконитом, содержащих большое количество остатков фауны (белемниты, ауцеллы, аммониты). Зеленовато-серые глины этой пачки содержат крупные сидеритовые конкреции размером до 0.3 м. Сидерит плотный, скрытокристаллический. Поверхность конкреций окислена и покрыта пленкой коричневатого-бурого цвета толщиной 2–5 мм. Мощность этой пачки составляет 2.4 м.

Рудная пачка представлена переслаиванием черных глин с прослоями табачных мелкооолитовых Fe-Mn карбонатных руд. Глины содержат линзы и конкреции олигонитового состава, а также конкреции массивных черных манганитовых руд. Много остатков белемнитов, ауцелл, аммонитов. Мощность этой пачки около 3 м.

В кровле марганценосного горизонта развита зона окисления, достигающая мощности 0.5 м. Мощность рудного пласта вместе с окисной зоной достигает 3.5 м.

В нижней части рудного горизонта преобладает карбонатный тип руд, которые представлены минералами сложного Fe-Mn карбонатного изоморфного ряда сидерит-родохрозитового состава; широко распространен олигонит. Смешанный оксидно-карбонатный тип руд приурочен в основном к средней части горизонта, а в верхней преобладают оксидные Fe-Mn руды.

Надрудная пачка сложена зеленовато-серыми плотными известковистыми глинами с желваками фосфоритов (10–15%). Отмечается большое количество створок ауцелл.

Состав и строение рудного горизонта можно также детально наблюдать и в керновом материале некоторых поисковых скважин. Наиболее полно он вскрыт скважинами 222а, 201 и 128.

Скв. 222а. Пробурена в непосредственной близости от коренного обнажения (см. рис. 8.41).

Здесь над рудным горизонтом залегает толща темных зеленовато-серых глауконитовых глин и алевролитов с обильным количеством остатков фауны (ауцеллы и белемниты, редко – аммониты). Ниже идет рудный интервал (глубина, м):

8.6–8.8 Прослой мелкозернистого песка буровато-зеленого цвета с глауконитом и желваками оксидных марганцевых руд.

8.8–9.5 Черные глины и алевролиты с буровато-зелеными пятнами существенно глауконитового состава. Желваки оксидов Mn размером до 4 см.

9.5–9.9 Переслаивание черных алевролитов и глин с песком зеленовато бурого цвета существенно глауконитового состава с мелкими включениями оксидных Fe-Mn оолитов.

9.9–10.1 Темные зеленовато-серые алевролиты и глины с линзами и гнездами глауконита. Отмечаются включения желваков карбонатных марганцевых руд с оолитовой текстурой, темно-серого цвета, размером до 5–6 см; частично окислены.

10.1–11.1 Песчано-глинистая порода черного цвета с зеленоватым оттенком, обусловленным присутствием глауконита. Обильные включения карбонатных и оксидных желваков размером до 2–3 см с оолитовой текстурой. Оолиты, как правило, бурого цвета размером 2–3 мм. Много остатков ростров белемнитов.

Ниже залегают черные комковатые глины, с зеленоватым оттенком с отдельными включениями линз и гнезд глауконитового песка.

Скв. 201. Рудный горизонт перекрывается темно-серыми алевролитами и глинистыми песками с обильным содержанием остатков ростров белемнитов и створок ауцелл. Рудный интервал представлен (глубина, м):

142.1–142.3 Глауконитовые пески с комковатой текстурой, сильно карбонатизированы. Отмечаются отдельные прослой черных глин мощностью до 2 см. Редкие стяжения карбонатных марганцевых руд с оолитовой текстурой.

142.3–153.0 Темно-серые песчанистые глины и алевролиты, аналогичные над рудным.

153.0–153.6 Переслаивание песчанистых глин с зеленоватым оттенком, обусловленным присутствием глауконита, с зеленовато-бурым слабо сцементированным песком. Встречаются обломки ростров белемнитов.

Ниже залегают подрудные светло-серые глины келловея.

Скв. 128. Рудный горизонт перекрывается темно-серыми и зеленовато-серыми глинами и песками с обильным содержанием фауны. Рудный интервал сложен (глубина, м):

13.7–14.2 Черные глинистые пески со стяжениями карбонатных марганцевых руд размером до 4–5 см. Стяжения с оолитовой текстурой, с поверхности, как правило, бурые за счет выветривания; на свежем сколе темно-серого цвета с зеленоватым оттенком. Много ростров белемнитов.

14.2–15.2 Черные, темно-зеленые глины и глинистые пески, аналогичные вышележащим, со стяжениями оксидов Mn и Fe бурого цвета. Отмечаются линзы и «пятна» глауконитового песка темно-зеленого цвета. Много остатков фауны.

15.2–15.8 Безрудный прослой черных глинистых песчаников с глауконитом. Черные песчанистые глины с «пятнистыми» скоплениями глауконита. Редкие карбонатные желваки размером до 5 см, часто выветрелые, бурые. Много остатков белемнитов, ауцелл, аммонитов.

Ниже вскрываются подрудные глины, аналогичные описанным ранее в других скважинах.

Таким образом, рудное вещество на Безмошицком проявлении представлено оксидными и карбонатными формами железа и марганца. Причем в рудах Mn и Fe обычно присутствуют совместно, но их соотношение различно – отношение Mn/Fe (марганцевый модуль) меняется в широком интервале: от 0.01 до 9.77 (табл. 8.13).

Главными минералами марганца наиболее богатых оксидных конкреционных и кусковых руд, согласно данным [Данилов и др. 1983; Данилов, Юрович, 1981], является манганит (до 85%). Подчиненное значение имеет пиролюзит и псиломелан. Кварц, гетит, глауконит и глинистые минералы (монтмориллонит и др.) в этих рудах составляют первые проценты.

Оолитовые оксидно-карбонатные железомарганцевые руды образуют, как правило, желваки и стяжения разной формы, но чаще встречаются близкие к изометричной. Оолиты в этих рудах обычно сложены оксидами железа и марганца (манганит, псиломелан, гетит и гидрогетит) (фиг. 8.1, вклейка) и развиты, по-видимому, по исходным нодулям глауконита. В некоторых случаях это хорошо видно в шлифах (фиг. 8.2, вклейка).

Средний размер оолитов в диаметре составляет 3–4 мм. Их форма шарообразная, реже – сплюснутая. В центре нередко наблюдаются отдельные зерна кварца или ре-

Таблица. 8.13

Химический состав железомарганцевых оксидно-карбонатных руд Безмошицкого проявления (Северное Предтимање)

Компонент	2033	2034	2037	2038	2041	2042	2043	2044	2045	2051	2056	2057	2059а	2059
SiO ₂	7.32	13.79	6.12	28.16	8.08	14.32	12.11	11.46	21.05	8.53	19.81	16.13	23.04	10.97
TiO ₂	0.09	0.13	0.04	0.30	0.05	0.09	0.08	0.07	0.12	0.07	0.35	0.30	0.35	0.21
Al ₂ O ₃	2.13	3.19	1.38	10.05	1.82	3.35	3.24	2.68	4.30	2.38	4.84	4.71	5.82	4.09
Fe ₂ O ₃ (общ)	3.29	4.97	30.80	27.40	29.94	25.31	28.96	8.65	13.63	4.52	28.73	19.99	12.02	22.93
FeO	0.13	нет	23.43	0.50	0.13	0.26	0.26	1.74	0.36	нет	15.41	10.81	6.74	12.19
MnO(общ)	32.13	24.74	15.42	0.40	16.30	16.09	15.34	17.27	11.28	32.14	1.05	1.06	0.83	1.96
MgO	1.45	1.34	4.16	1.49	1.07	1.57	1.55	1.24	1.36	1.32	2.58	1.74	1.13	1.72
CaO	18.21	19.39	6.82	10.13	13.05	11.93	11.12	24.73	20.10	18.07	16.31	25.33	26.43	24.77
P ₂ O ₅	0.35	0.88	0.04	0.46	0.30	1.81	0.54	0.99	0.40	0.82	0.27	0.58	4.43	0.33
Na ₂ O	0.20	0.31	0.22	1.29	0.13	0.24	0.19	0.23	0.27	0.12	0.35	0.37	0.73	0.26
K ₂ O	0.37	0.63	0.42	0.91	0.48	1.03	0.72	0.72	1.23	0.53	0.66	0.67	0.73	0.52
H ₂ O ⁺	0.82	3.09	0.27	8.04	6.08	5.57	6.00	3.25	-	4.22	3.74	2.62	2.32	2.85
H ₂ O ⁻	0.59	1.05	0.37	2.88	0.94	1.26	1.37	1.02	-	0.89	0.89	0.73	0.96	0.76
CO ₂	34.30	26.60	37.10	7.70	20.40	17.00	18.00	29.00	20.60	24.85	22.30	26.60	21.60	29.80
Σ	101.31	100.57	101.03	99.21	98.51	99.79	99.49	101.21	100.37	100.15	100.57	99.72	99.66	99.94
NiO	0.04	0.05	0.04	0.05	0.07	0.09	0.09	0.06	-	0.08	0.04	0.03	0.02	0.02
BaO	-	0.19	0.10	-	-	0.19	0.17	0.01	0.01	0.07	0.01	0.01	0.03	0.09
ZnO	-	-	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.03	0.03	-	0.03	0.05	0.02	0.02
MnO	32.13	23.76	15.42	0.40	16.13	16.00	15.22	17.27	11.10	25.29	1.05	1.06	0.83	1.96
MnO ₂	нет	1.20	нет	нет	нет	0.13	0.13	нет	0.22	8.39	нет	нет	нет	нет

Анализы выполнены в химической лаборатории ГИН АН СССР; химики-аналитики: Степанец М.И., Симонов И.П.

ликти зерен глауконита. В некоторых оолитах отмечаются концентрические прослои тонкозернистого карбоната. Цементируются оолиты, как правило, карбонатными и глинистыми минералами.

Карбонатное вещество цемента оксидно-карбонатных руд имеет сложный минералогический состав и представляет собой смесь изоморфных минералов сидерит-родохрозит-кальцитового ряда. Однако, судя по рентгенограммам (рис. 8.43) и данным термического анализа (рис. 8.44), главная минеральная фаза этих руд представлена манганокальцитом и марганцовистым кальцитом. Безрудные карбонатные конкреции представлены, главным образом, олигонитом и реже сидеритом (см. табл. 8.13, рис. 8.46).

Из нерудных аутигенных минералов в указанных типах руд присутствуют кальцит, глауконит и глинистые минералы.

Изотопный состав и происхождение карбонатов марганца. Все полученные изотопные данные приведены в табл. 8.14 и показаны на рис. 8.45. Из них следует, что карбонатное вещество изученных марганцевых пород характеризуется довольно близким изотопным составом и занимает область значений от -9.6 до -2.3‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и от 27.9 до 30.3‰ для $\delta^{18}\text{O}$. В целом полученные величины $\delta^{13}\text{C}$ заметно обогащены легким изотопом ^{12}C по сравнению с нормально-осадочными морскими карбонатами ($\delta^{13}\text{C} \approx 0$). Это свидетельствует о том, что в момент образования рудных стяжений их CO_2 не находилась в изотопном равновесии по углероду с растворенной углекислотой

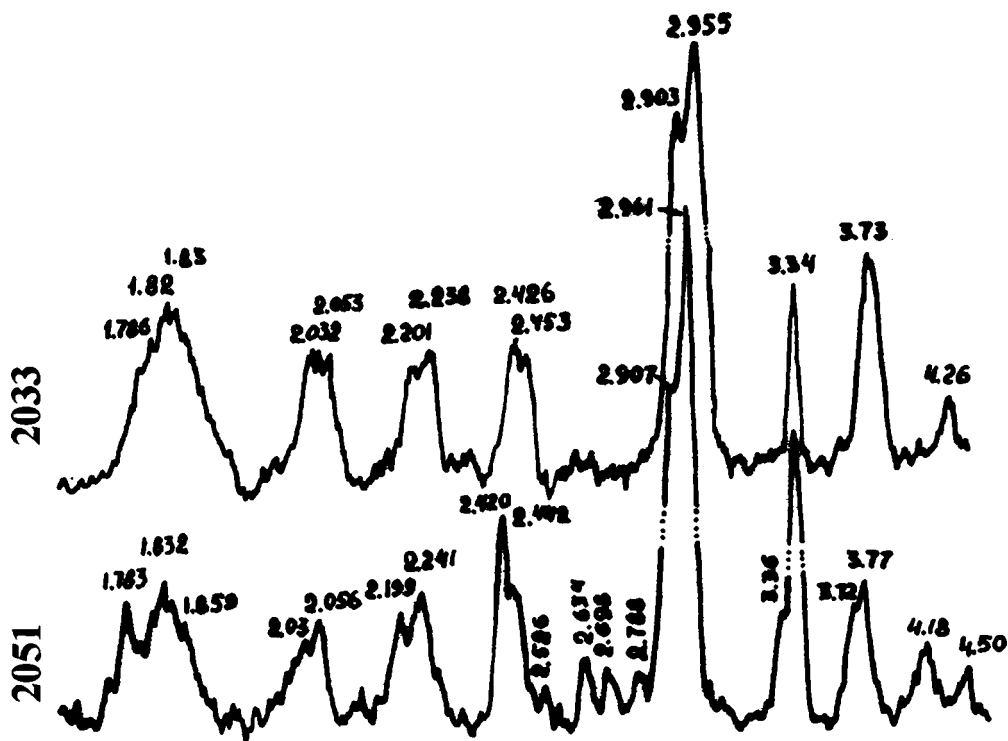


Рис. 8.43. Рентгенограммы карбонатов марганца Безмошицкого рудопроявления.

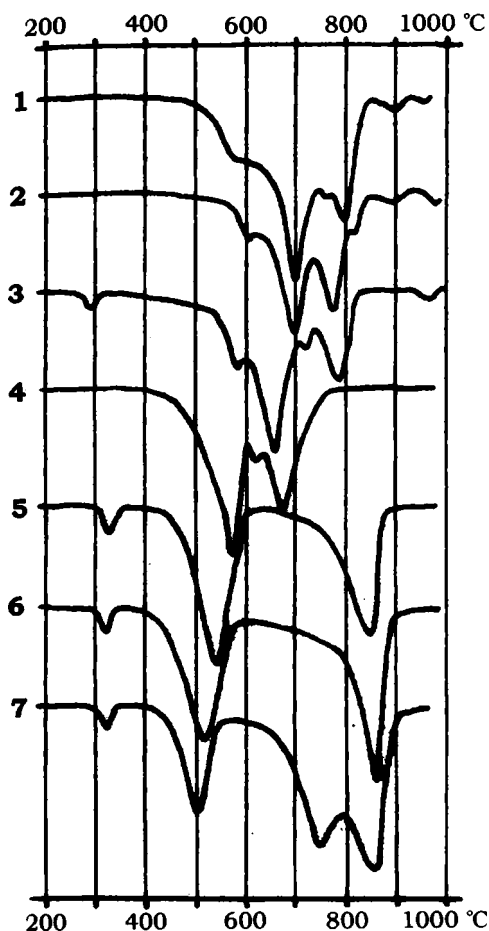


Рис. 8.44. Термограммы нагревания карбонатов марганца из рудного пласта Безмошицкого проявления.

придонной морской воды. Причиной такого обогащения может служить только непосредственное участие в образовании рудных карбонатов углекислоты органического (биогенного) происхождения. Это также хорошо видно на графике рис. 8.45, где область значений $\delta^{13}\text{C}$ для них сдвинута в сторону органического углерода.

Изотопный состав кислорода в изученных пробах в целом аналогичен составу морских осадочных карбонатов. Полученные величины $\delta^{18}\text{O}$ свидетельствуют о том, что карбонатные руды отлагались в изотопном равновесии по кислороду (или близких к равновесным) с морской водой в нормальных условиях [Friedman, O'Neil, 1977].

Таким образом, основываясь на полученных изотопных данных, можно заключить, что марганцевые карбонатные породы Безмошицкого проявления были образованы в верхних слоях осадка в условиях диагенеза. Углекислота иловых растворов, которая служила источником CO_2 для рудных карбонатов в момент их формирования, как и на рассмотренных выше месторождениях, представляла собой смесь двух генераций CO_2 – равновесной с растворенным бикарбонатом морской воды с высо-

Таблица 8.14

Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатных породах Безмошицкого марганцеворудного проявления

№ анализа	№ образца	Место отбора и характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
2031	2056	Скв. 222, гл.7.2-8.1 м. Оолитовая Fe-Mn – руда	-5.9	29.6
2032	3067	Там же, гл. 8.15-8.6 м	-4.4	29.3
2033	3069	Скв. 222а, гл. 10.0 м. Карбонатное рудное стяжение с оолитовой текстурой	-4.6	27.9
2034	3070	Там же, гл. 10.10 м. То же	-5.0	28.4
2035	3072	« , гл. 10.45 м. Обломок ростра белемнита	0.4	27.9
2036	3073	« , гл. 10.65 м. Рудное карбонатное стяжение	-8.0	29.5
2037	3077	Скв. 201, гл. 142.1-143.3 м. Оолитовая карбонатная руда	-9.6	29.4
2038	3078	Там же, гл. 153.1 м. Рассеянный карбонат в песчанистых глинах	1.5	30.3
2040	3079	« , гл. 153.1 м. Стяжение сидеритов.	-5.1	30.3
2041	3081	Скв. 128, гл. 13.75 м. Стяжение карбонатной руды	-3.6	30.3
2042	3082	Там же, гл. 14.1 м. То же	-6.4	29.8
2043	3083	« , гл. 14.8 м. То же	-4.3	30.0
2044	3084	« , гл. 15.9 м. То же	-2.9	30.2
2045	3085	« , гл. 16.3 м. То же	-2.3	30.1
2051	3088	Обнажение на р.Безмошица. Карбонатная оолитовая руда.	-5.0	30.3
2052	3086-1	Там же. Белемнит из руды	-1.0	27.7
2047	3087-1	« . Олигонитовое стяжение из зоны окисления.	-5.3	23.5
2048	3087-2	« . То же	-4.7	24.4
2049а	3087-3	« . То же, внутренняя часть стяжения.	-5.1	23.1
2049б	3087-3	« . То же, внешняя часть стяжения.	-5.4	23.3
2056		Скв. 19, гл. 168.4 м. Буровато-серая плотная карбонатная порода	-21.1	24.6
2057		Там же, гл. 168.6 м. То же	-24.1	28.3
2059а		Скв. 223, гл. 161.1 м. То же	-21.1	27.0
2059		Там же, гл. 162.0 м. То же	-17.7	28.0

кими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (≈ 0), соответствующими углекислоте осадочных карбонатов (область «А» на графике рис. 8.45), и CO_2 с низкими величинами изотопного состава углерода. Последняя представляет собой результат окисления органического вещества в иловом осадке.

Следовательно, наблюдаемый спектр изотопных отношений в изученных рудах определяется в основном степенью участия углекислоты указанных источников. Ос-

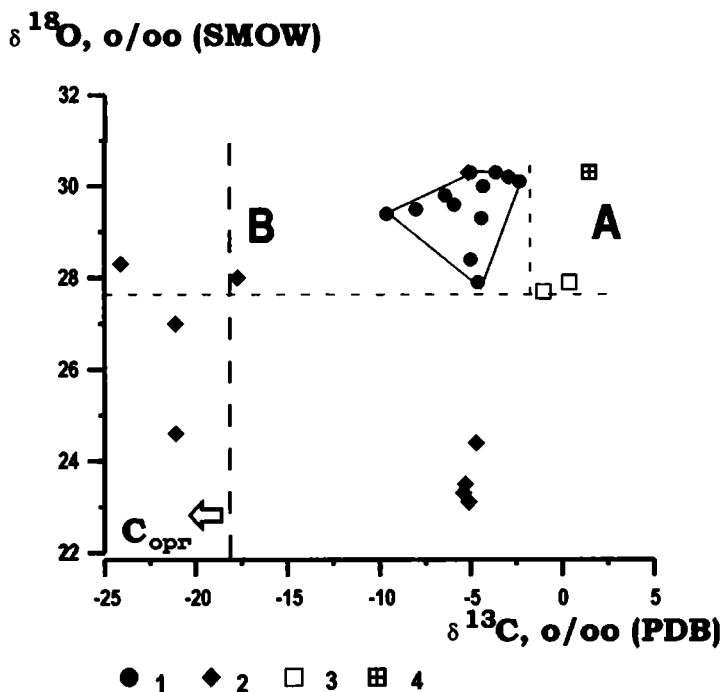


Рис. 8.45. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном веществе рудного горизонта Безмошицкого проявления.

А – область морских осадочных карбонатов; В – область морских диагенетических карбонатов.
 1 – карбонаты марганца; 2 – олигониты; 3 – ростры белемнитов; 4 – рассеянный карбонат в глинистых породах.

новываясь на величинах изотопного состава углерода, можно предположить, что в процессе формирования рудных карбонатов Безмошицкого проявления главная роль принадлежала углекислоте, равновесной с бикарбонатом морской воды (карбонат раковин и других остатков организмов, хемогенный карбонат). Углекислота, образованная за счет окисления органического вещества, в их формировании имела подчиненное значение (не более 10–15%).

Это же наглядно подтверждается и прямой зависимостью изотопного состава углерода с содержаниями СаО в пробах: чем больше СаО, тем выше значения $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 8.46). Следовательно, утяжеление изотопного состава углерода и увеличение содержания СаО обусловлено увеличением относительной доли исходного осадочного (биогенного) карбоната в марганцевых рудах.

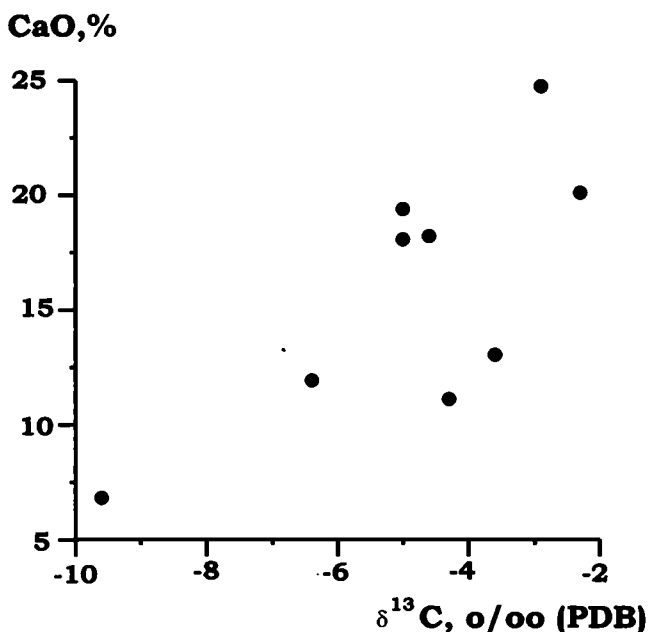


Рис. 8.46. Зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержания CaO в карбонатах марганца Безмошицкого рудопроявления.

Среди карбонатных образований Безмошицкого проявления довольно существенно по изотопному составу углерода и кислорода отличается карбонатное вещество нерудных стяжений. Они выборочно отбирались из керна скважин 19 и 223 на уровне развития марганценосного горизонта и представлены в основном минералами кальцит-сидеритового изоморфного ряда с незначительным содержанием марганца (см. табл. 8.13, рис. 8.44). Значения $\delta^{13}\text{C}$ для них меняются от -21.1 до -17.7‰. Такие низкие величины также свидетельствуют о том, что в их образовании принимала участие изотопно легкая углекислота биогенного происхождения. Однако ее роль в процессе карбонатообразования здесь, по сравнению с рудными стяжениями, была преобладающей.

Изотопный состав кислорода в нерудных стяжениях по сравнению с железомарганцевыми также варьирует в более широком интервале: $\delta^{18}\text{O} = 24.6\text{--}28.0\text{‰}$. Это свидетельствует о широком спектре условий образования и источниках вещества в процессе их формирования. Так, стяжения с наиболее высокими значениями изотопного состава кислорода были образованы в равновесных условиях (или близких к ним) по кислороду с морской водой и имеют, так же как и железо-марганцевые руды, диагенетическое происхождение.

Другая часть проб характеризуется более легким изотопным составом ($\delta^{18}\text{O} = 23\text{--}25\text{‰}$). Такие же низкие изотопные отношения имеют и олигонитовые стяжения из рудного горизонта в обнажении на р. Безмошица ($\delta^{18}\text{O} = 23.1\text{--}24.4\text{‰}$). Если считать,

что они образованы в осадке при нормальных температурах, то найденные величины изотопного состава кислорода могут свидетельствовать о более позднем их образовании при участии воды с более легким изотопным составом. Последняя, как правило, свойственна водам, участвующим в процессах катагенеза. О типе катагенеза [Холодов, 1982а, б] и, естественно, об изотопном составе и происхождении вод, участвующих в этом процессе, на основании имеющихся изотопных данных определенно сказать ничего нельзя.

Можно полагать также, что образование этих стяжений могло начаться сразу после окончания диагенетических процессов. На этой стадии литификации осадок теряет связь с наддонной водой и его поровые воды обогащаются легким изотопом ^{16}O [Mottl et al., 1983; Savin, Epstein, 1970; Yen, Savin, 1976]. Карбонатное вещество, образующееся в этих условиях, также будет характеризоваться более низкими величинами $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению с диагенетическими.

Образование рассмотренных безрудных стяжений могло происходить и при участии метеорных вод. В этом случае мы также будем отмечать более низкие значения величин $\delta^{18}\text{O}$.

Основываясь на имеющихся геологических и изотопно-геохимических данных, однозначно отдать предпочтение тому или иному эпигенетическому (катагенетическому) процессу пока не представляется возможным. Однако можно полагать, что стяжения с наиболее легким изотопным составом кислорода образованы, главным образом, в постдиагенетическую стадию литификации осадка при участии катагенных вод элизионного или метеорного происхождения.

Таким образом, процесс концентрации рудного вещества (марганец, железо) в карбонатных конкрециях юрских отложений Безмошицкого проявления происходил на стадии диагенеза. Последующие процессы катагенеза, по всей видимости, не приводили к формированию карбонатных марганцевых руд. Стяжения этого этапа представлены, главным образом, карбонатом кальция и железа (минералами сидерит-кальцитового изоморфного ряда) с незначительными содержаниями марганца, не достигающими рудных концентраций.

8.1.5. Осадочно-диагенетические месторождения марганца разных районов мира

Одним из обширнейших бассейнов накопления осадочно-диагенетических марганцевых и марганецсодержащих пород, кроме рассмотренных выше примеров, безусловно является *Северо-Уральский марганцеворудный бассейн*, общие прогнозные ресурсы которого сегодня оцениваются в 120 млн. тонн (при среднем содержании марганца около 20%) [Контарь и др., 1999]. Этот бассейн в виде узкой полосы в меридиональном направлении протягивается почти на 300 км от широты г. Серова на юге и до пос. Бурмантово на севере, с перспективами прослеживания далее на север на территорию Ханты-Мансийского национального округа не менее чем на 200 км. Здесь выявлено 15 месторождений (9 – детально изучены: Березовское, Ново-Березовское, Южно-Березовское, Екатерининское, Марсятское, Юркинское, Лозьвинское, Ивдельское, Тыннинское; 5 месторождений изучены на стадии предварительной разведки и поисково-оценочных работ: Бурмантовское, Южно-Ивдельское, Вишерское, Глухарненское, Колинское и Полуночное, которое балансом не учтено и считается

выработанным), а также ряд перспективных площадей с профилями скважин, в пределах которых вскрыты пласты марганцевых руд с промышленными мощностями (Бурмантовская, Собянино-Шипиченская, Вишерская, Лосиновская, Марьинско-Малиновская). Кроме этого ряд площадей (Суеват-Паульская, Орьинская, Масловская, Серовская, Устейская, Катасьминская, Колинская) также являются перспективными на наличие марганцевых руд [Рабинович, 1971; Контарь и др., 1999; Гальянов, Яковлев, 2006] (рис. 8.47). Значительная часть месторождений залегает в сложной тектонической обстановке, обусловленной широким развитием разрывных нарушений, являющихся следствием тектонической активизации в неоген-четвертичное время.

В пределах рассматриваемого бассейна выявлено два марганценосных уровня, представленных двумя марганценосными горизонтами: верхнемеловым и палеогеновым. Оба формировались, как считается, в западной части трансгрессивного эпиплатформенного морского бассейна в зоне мелководного шельфа и представлены глауконит-кварцевыми отложениями.

Верхнемеловой марганценосный уровень прослежен на расстоянии до 50 км от Тыньинского месторождения на юге до Бурмантовского (и далее на север). Он вскрыт скважинами в основании сантон-кампанских отложений на Сабянинской и Бурмантовской площадях и прогнозируется далее на север почти на 100 км.

Рудоносные отложения относятся к терригенной глауконит-кварцевой формации и представлены песчаными глинами, глинистыми песками, алевролитами, песчаниками с глинисто-родохрозитовым цементом и прослоями карбонатных марганцевых руд в базальном горизонте зайковской свиты сантон-кампанского возраста. Мощность рудного горизонта варьирует от 0.5 до 2.7 м. Карбонатные руды глинисто-песчаные и конкреционно-глинистые, по составу – родохрозитовые с манганокальцитом, с содержа-

Рис. 8.47. Геологическая карта Северо-Уральского марганцеворудного бассейна (составлена С.Д. Рабинович, Е.И. Даниловой и др., 1961–1964) [Рабинович, 1971].

1 – лозьвинская свита (валуны, суглинки древнечетвертичной долины); 2 – чеганская свита (аргиллиты и глины бейделлитовые); 3 – ирбитская и серовская свиты (диатомиты светлой окраски, опока, реже – песок, песчаник); 4 – ивдельская и марсятская свиты, полуночная пачка (глины, аргиллиты, диатомиты, песчаники, марганцевая руда); 5 – фадюшинская (ганькинская), камышловская (зайковская), надсурпийская, сурпийская, мысовская, самская свиты (морские – аргиллиты монтмориллонитовые, песчаники глауконитовые, редко – руда марганцевая; континентальные – глины каолиновые, алевролиты и пески, сидериты, бурые железняки, бокситы); 6 – ханты-мансийская, шапшинская и тыньинская свиты (морские – глины коалинит-гидрофлюидистые; континентальные – глины каолиновые, алевролиты, пески); 7 – чапинская, вишерская и маньинская толщи (глины каолиновые различной окраски с прослоями угля, пески и алевролиты, бурые железняки и сидериты); 8 – кора выветривания палеозойских пород, на юге – латеритные железные руды, никелевая руда; 9 – эффузивно-осадочная толща среднего девона (серпентиниты, габбро, диориты и др. изверженные породы); 10 – взброс открытый (выходящий на поверхность); 11 – взброс закрытый (проектируемый на поверхность); 12 – восточная граница надвига. Цифрами в кружках обозначены месторождения: 1 – Бурмантовское, 2 – Тыньинское, 3 – Лозьвинское, 4 – Юркинское, 5 – Полуночное, 6 – Ново-Березовское, 7 – Березовское, 8 – Южно-Березовское, 9 – Ивдельское, 10 – Южно-Ивдельское, 11 – Екатерининское, 12 – Глухарненское, 13 – Вишерское, 14 – Марсятское, 15 – Колинское. Цифрами в квадратах обозначены поисковые площади: 1 – Бурмантовская, 2 – Собянино-Шипиченская, 3 – Маньинско-Малиновская, 4 – Орьинская, 5 – Лосиновская, 6 – Масловская, 7 – Южно-Марсятская; 8 – Серовская, 9 – Красноярский участок.

нием марганца от 10 до 26% (в среднем – около 16%). Под четвертичными отложениями они обычно окислены и превращены в оксидные псиломелан-пирролизитовые руды.

В подошве рудоносного горизонта обычно залегают глинисто-песчаные отложения; перекрывается – морскими преимущественно глинистыми породами верхней части зайковской свиты, а в западном районе – четвертичными отложениями.

Палеогеновый рудный горизонт связан также с терригенными отложениями кварц-глауконитовой формации, выделяемой в составе полуночной пачки марсятской свиты (нижний палеоцен). Отложения пачки формировались в шельфовой зоне в эпоху трансгрессии палеогенового моря вслед за регрессивным этапом конца меловой эпохи. Рудоносная формация прослежена от широты г. Серова на юге до пос. Бурмантово и далее на север на расстояние более чем 300 км.

В составе полуночной пачки преобладают пески, алевриты, глауконит-кварцевые песчаники, кварц-глауконитовые алевролиты, гравелиты, конгломераты с прослоями песчаных глин и карбонатных марганцевых руд.

Характерной особенностью рудоносного горизонта является его ритмическое строение. Встречается от одного (Колинское месторождение) до трех (Тыньинское месторождение) ритмов осадконакопления с марганцевыми рудами; иногда они в полном объеме присутствуют в пределах одного месторождения. Число ритмов увеличивается в западной части месторождений (ближе к береговой линии палеобассейна). В восточной части зоны мелководного шельфа рудоносный горизонт обычно представлен одним ритмом.

Рудный горизонт на востоке фациально замещен более глубоководными глинистыми отложениями марсятской свиты, а в основании горизонта залегают глинистые и песчаные образования зайковской свиты верхнего мела.

В строении месторождений существенно развиты тектонические нарушения неоген-четвертичного возраста. Они имеют субмеридиональное простирание, представлены сдвиго-надвигами и взбросами с амплитудой смещения от первых десятков до 100 м, сминающими рудоносный пласт во флексуобразные складки.

Первичные руды представлены песчаным, песчано-глинистым, кремнистым, конкреционно-глинистым и глинистым типами [Кожевников, Рабинович, 1961; Рабинович, 1971]. Первые два из них имеют наиболее широкое распространение и в сумме составляют 48–53%, кремнистые – от 6 (Вишерское месторождение) до 13.6% (Екатерининское месторождение), конкреционно-глинистые – до 11.6% (Лосино-Вишерская площадь), глинистые – до 27% (Екатерининское месторождение).

Руды относятся к карбонатному промышленному типу и состоят из кальциевого родохрозита (с различным соотношением Са и Мп, с изоморфной примесью Са и Fe), манганокальцита (содержание СаСО₃ свыше 25%) и редко олигонита (феррородохрозит, с содержанием FeСО₃ свыше 15%).

Нерудные минералы представлены кварцем, опалом, глауконитом, глиной. Основной терригенной примесью является кварц размерности от пелитовой до крупнозернистой, реже – гравийной. Среднее содержание кварца в рудах составляет 10% (колеблется от редких зерен до 35%). Глауконит содержится от в количестве от 1 до 30% и представлен зернами размерности от 0.005 до 2 мм. Наибольшее его количество отмечено в песчаных, глинисто-песчаных и в глинисто-конкреционных рудах. Опал образует в карбонатно-кремнистых рудах тончайшие (1–2 мм) прослойки; в конкрециях присутствует в составе родохрозит-кремнистого цемента в количестве от 10 до 50%.

Глинистые минералы характерны для всех разновидностей руд и представлены бейделлитом и монтмориллонитом, часто перемежающихся с опалом. Максимальные содержания глинистых минералов отмечены в конкреционно-глинистых карбонатных рудах.

Из фосфористых минералов присутствуют кальциевый фосфат, даллит и коллофан. Встречаются также фосфаты в виде налетов и корочек на зернах кварца, глауконита, родохрозита. Максимальные содержания фосфатов обнаружены в песчаных и глинисто-песчаных рудах месторождений, образованных в краевой части зоны мелководного шельфа (Марсятское, Колинское, Тыньинское).

Из акцессориев в карбонатных рудах присутствуют эпидот, полевые шпаты, роговая обманка, мусковит, хлорит, циркон, гранат, сфен, лейкоксен, ильменит; на Тыньинском месторождении – хромит и магнетит.

Содержание марганца в рудах сильно варьирует и достигает максимальных значений 28.5%. Наиболее богатыми являются «песчаные руды» с содержанием марганца от 21.71 до 28.5%, а наиболее бедными – конкреционно-глинистые руды (содержание марганца не превышает 23%).

На ряде месторождений (Марсятское, Тыньинское, Южно-Березовское и др.) присутствуют оксидные марганцевые руды, образованные за счет окисления первичных карбонатных в зоне гипергенеза. Содержание марганца в них варьирует от 10 до 36% при среднем – 27.7%. Глубина распространения оксидных руд не превышает 25 м от поверхности.

Основными минералами оксидных руд на месторождениях являются пиролюзит, реже – манганит и вернадит. Для манганитовых руд характерна тонкая слоистость, обусловленная чередованием тонких (доли-миллиметра) плотных и рыхлых прослоев манганита (возможно, и псиломелана). Редко отмечаются гидроксиды железа, развивающиеся по трещинам и в виде тонких каемок вокруг пиролюзита и псиломелана.

В карбонатных рудах встречается пирит кубической формы, в оксидных – редко марказит в виде неправильных скоплений, прожилков и обособленных зерен. Количество сульфидов составляет в среднем 1–2%.

Основные черты геологического строения месторождений Северо-Уральского марганцеворудного бассейна можно видеть на наиболее изученных месторождениях – Тыньинском, Марсятском и Полуночном. Первое из них в настоящее время разведано детально [Рабинович, 1971; Контарь и др., 1999; Гальянов, Яковлев, 2006].

Тыньинское месторождение расположено в Ивдельском районе Свердловской области. Его протяженность с севера на юг составляет около 1.5 км при ширине до 0.5 км. На востоке граница месторождения проходит по крупному субвертикальному сбросу, на западе – рудоносный горизонт ограничен зоной распространения палеозойских и нижнемеловых отложений и перекрыт четвертичными образованиями. С севера и юга зона распространения рудоносных отложений ограничена приподнятыми в неотектонический этап блоками пород, где эти отложения эродированы (рис. 8.48).

Рудоносные отложения терригенной глауконит-кварцевой формации представлены песчаниками с глинистым, опалово-глинистым, родохрозитовым цементом, глауконит-кварцевыми песками, алевритами и песчаными глинами.

Песчаные глины имеют следующий состав: пелитовая фракция (до 80% объема породы) представлена минералами группы монтмориллонита (87%) и опалом (10%); песчано-алевролитовая фракция (сложена кварцем, карбонатом сидерит-родохрозито-

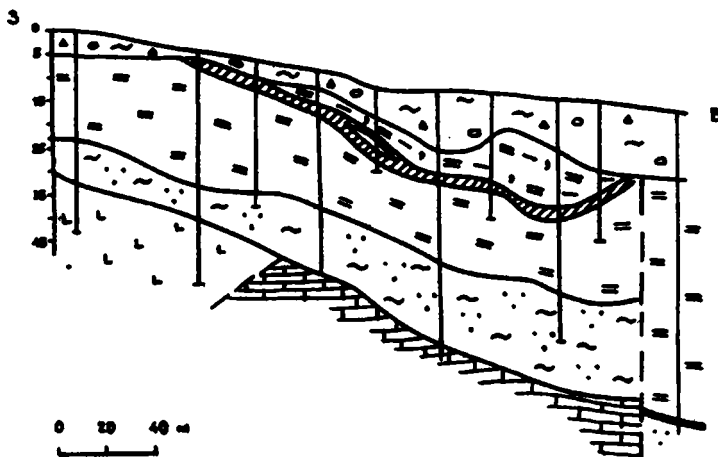
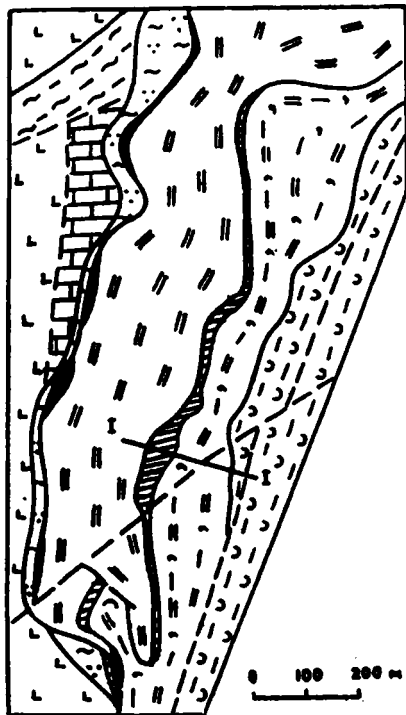


Рис. 8.48. Геологическая карта Тыньинского месторождения (по К.П. Савельевой) и разрез по линии 1-1 (по Д.А. Костромину и К.П. Савельевой) [Контарь и др., 1999].

1 – четвертичные отложения; 2 – опоки, опоквидные глины серовской свиты эоцена; 3 – глины монтмориллонитовые с глауконитом марсятской свиты нижнего палеогена; 4 – глины монтмориллонит-бейделлитовые зайковской свиты верхнего мела; 5 – глины каолиновые, песчаные, с растительным детритом нижнего–верхнего мела; 6-8 среднедевонские образования: 6 – апотуфогенные сланцы, 7 – вулканиды среднего состава, 8 – известняки; 9-10 – марганцеворудные горизонты: 9 – горизонт марсятской свиты нижнепалеогенового возраста, 10 – горизонт зайковской свиты верхнемелового возраста; 11 – разрывные нарушения; 12 – линия геологического разреза.

вого состава, обломками пород глинисто-кремнистого и кремнистого состава, глауконитом, зернами цеолитов); в тяжелой фракции преобладают карбонаты ряда сидерит – родохрозит (до 90%).

Первичные руды по содержанию примеси нерудных минералов подразделяются на конкреционно-глинистые (72%) и песчано-глинистые (28%). Рудное вещество представлено родохрозитом и марганцекальцитом. Содержание марганца в карбонатных рудах варьирует от 10.04 до 25.84% (среднее 15.62%), примесь фосфора – в среднем 0.292%.

В западной части месторождения распространены оксидные псиломелан-пирролитовые руды со средним содержанием марганца 14.09%, фосфора – 0.26%, серы – 0.04%.

Мощность марганцеворудного горизонта в пределах месторождения варьирует от 0.5 до 9 м, имеет ритмичное строение и полого погружается на восток под углом 5–10°.

На месторождении фиксируется от одного до трех ритмов, которые представлены закономерной сменой (снизу вверх) песков разнозернистых, глауконит-кварцевых, кварц-глауконитовых с многочисленными зернами родохрозита, глинами диатомовыми с диагенетическими конкрециями рудоносных кварц-глауконитовых песчаников с родохрозитовым и кремнисто-родохрозитовым цементом.

В кровле рудоносного горизонта залегают глинистые отложения марсятской свиты, а в подошве – аргиллитовые глины зайковской свиты, сложенные на 99% из материала пелитовой фракции – минералы группы монтмориллонита (67–76%), обломки опала, реже – остатки диатомовых водорослей (20–25%). Алевритовая фракция (около 1%) представлена кварцем, глауконитом, обломками опала, полевого шпата, карбонатами округлой формы и минералами тяжелой фракции (ильменит до 32%, эпидот – до 39%, карбонаты – до 12%, магнетит – до 3%, лимонит – до 5%, а также зерна циркона, граната, турмалина, апатита, сфена, роговой обманки, в сумме до 1%).

Во всех разностях карбонатных руд обломочный материал представлен кварцем, плагиоклазами, мусковитом, глауконитом, турмалином, эпидотом. Количество обломочного материала в кремнистых массивных рудах незначительное, в конкреционно-кремнистых – около 2%, в песчаных – 10%. Размерность обломочного материала 0.3–0.5 мм, зерна обычно не окатаны; округлые формы имеет глауконит. Карбонаты имеют буроватые цвета. Часто мелкие «почковидные» выделения родохрозита имеют оторочку из железистого карбоната.

При перекристаллизации карбонатов на постраниагенетической стадии произошло интенсивное микропрожилкование с образованием «свилеподобных», ните-

видных микрогнездовидных структур. Перекристаллизованный карбонат (родохрозит) имеет палевый оттенок, более округлые формы зерен, сферолиты (0.5 мм и более). Присутствует марганцовистый доломит. Наблюдается пересечение микропрожилками карбоната зерен глауконита. Встречается тонкая вкрапленность марказита в виде округло-«ежевидных» образований [Контарь и др., 1999].

Среди первичных карбонатных руд полуночной пачки преобладают песчано-глинистые (60%), и конкреционные (25.6%) разновидности; песчаные составляют 19.8%, а кремнистые – 6%. Содержание марганца в песчано-глинистых разновидностях варьирует в пределах 15.34–28.4%, в конкреционно-глинистых – от 10.13 до 25.23%, в песчаных от 14.36 до 25.23%. Среднее содержание марганца в рудах по месторождению составляет 20.22%; средняя мощность рудного горизонта – 2.3 м. Среднее содержание SiO_2 в карбонатных рудах составляет 28.1%, CaO – 4.02%, P_2O_5 – 0.55%, Fe – 2.48%. В оксидных рудах содержание марганца составляет 33.5%, CaO – 2.75%, P_2O_5 – 0.37%, Fe – 2.05%.

Месторождение разведано по категориям B_1 , C_1 и C_2 . Общие запасы марганцевых руд по месторождению составляют 579.4 тыс. т (палеогеновый рудный горизонт оценен по категориям $B+C_1$; первичные карбонатные руды по сумме этих категорий составляют 449, 5 тыс. т, оксидные – 52 тыс. т; запасы первичных карбонатных руд и оксидных в верхнемеловом горизонте по категориям C_1+C_2 составляют 77.9 тыс. т. [Контарь и др., 1999]).

Карбонатные марганцевые руды месторождений рассматриваемого бассейна относятся к седиментационно-диагенетическим [Штеренберг, 1963; Рабинович, 1971]. Источником марганца предполагается материковый снос за счет разрушения силурийских и девонских вулканитов Урала в гумидных условиях.

Изученные марганцевые руды Тынинского месторождения представлены глауконит-песчаными породами с цементом карбонатов марганца (фиг. 8.3, вклейка). Карбонатное вещество представлено как колломорфными выделениями, так и, по-видимому, измененными органогенными и микробиальными остатками.

Подтверждением диагенетического происхождения карбонатов марганца служат изотопные данные. Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в них варьируют в узких пределах: -25.9‰ и 26.9‰ для обр. 5993, -25.1‰ и 25.6‰ для обр. 5994; и -24.3‰ и 26.8‰ для обр. 5995. Такие низкие $\delta^{13}\text{C}$ свидетельствуют о том, что анионная группа CO_3^{2-} практически полностью образована за счет окисленного углерода органического вещества, что характерно для аутигенных карбонатов зоны диагенеза.

Величины $\delta^{18}\text{O}$ характеризуются более низкими значениями по отношению к карбонатам, образованным в обычных морских условиях в зоне диагенеза (см. раздел 2.2). По всей видимости, образование изученных карбонатов марганца происходило в морском бассейне с незначительным опреснением и при несколько повышенных температурах. Не исключается также, что, судя по изотопным данным, часть из них могла быть образована на постраниагенетической стадии литификации осадка (возможно – при участии катагенных растворов).

Одним из обширнейших марганцеворудных бассейнов и наиболее богатых по ресурсам безусловно является *Пайхойско-Новоземельский* (рис. 8.49). Он развивался вплоть до кона палеозоя, когда (в пермскую эпоху) простирался от Северного Предуралья на востоке, Пай-Хоя на юге, и охватывал острова Новой Земли [Вояковский и др., 1984; Рогов, Галицкая, 1984]. По некоторым оценкам, потенциальные ресурсы пород и руд марганца здесь составляют первые десятки миллиардов тонн [Платонов и др., 1992; Михайлов, 1993; Шарков, 2000; Столяров и др., 2009].

В настоящее время на архипелаге Новая Земля установлены три района распространения марганецсодержащих карбонатных пород: Рогачевский и Колодковский на Южном острове и Прибрежный – на Северном.

Наиболее изученным является Рогачевский район в центральной части Южного острова. Марганценозные горизонты в пределах этого острова прослежены на площади протяженностью 70 км при ширине 30 км. Рудовмещающей является средне-соколовская подсвета нижнеартинского возраста нижней перми. Она представлена черными аргиллитами и алевритистыми аргиллитами, переслаивающимися с карбонатными марганцевыми рудами; пиритизированы. В ее составе выделяется от двух до пяти марганценозных горизонтов, которые подразделяются на два типа. Для первого характерно тонкое переслаивание аргиллитов и карбонатов марганца с преобладанием последних. Для второго типа характерно переслаивание тех же разновидностей

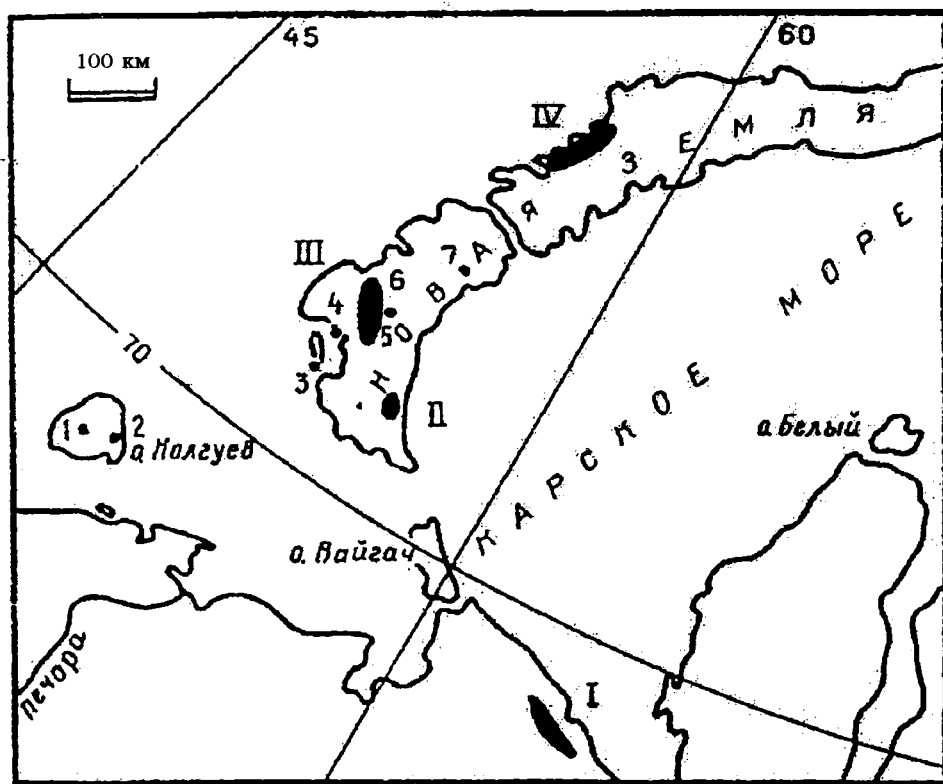


Рис. 8.49. Схема расположения марганценозных районов и опорных разрезов Пайхойско-Новоземельского марганценозного бассейна [Столяров и др., 2009].

I-IV – районы: I – Пайхойский, II – Колодковский, III – Рогачевско-Северотайнинский, IV – Сульменевский. 1 – скв. Ижимка-Тарская; 2 – скв. Песчаноозерская; 3 – м. Костин Нос; 4 – п-ов Выпуклый; 5 – руч. Марганцевый; 6 – руч. Посудный; 7 – р. Красная.

пород, но преобладают уже безрудные (алеврито-аргиллитовые) прослои. Среднее содержание марганца в наиболее богатых горизонтах (бассейн р. Вадеги) составляет 12.4% (на мощность 20 м) при вариациях содержания в разных частях горизонтов по данным бороздowego опробования от 11 до 14.7%.

Продуктивные горизонты других марганценосных районов Новой Земли существенно не отличаются от Рогачевского. Продуктивная пачка переслаивания родохрозитовых пород и аргиллитов видимой мощности около 10 м в Колодкинском районе прослежена на площади около 40 км².

В Прибрежном районе на западном побережье Новой Земли в толще аргиллитов установлены прослои марганецсодержащих карбонатных пород мощностью до 0.5 м. Видимая мощность продуктивной части составляет около 150 м. Марганецсодержащими являются плотные тонкозернистые породы, состоящие преимущественно из карбонатов марганца (50–80%; родохрозит, кальциевый родохрозит); иногда отмечается доломит (до 5%). В переменном количестве присутствуют гидрослюда, монтмориллонит, хлорит и кремнезем. Отмечается вкрапленность сульфидов (пирит, сфалерит) размером до 2–3 см. Содержание марганца достигает 27%.

В Рогачевском районе обнаружены незначительные проявления оксидных марганцевых руд пирролюзит-псиломеланового состава, контролирующихся зонами тектонических нарушений. Содержание марганца в бороздowych пробах достигает 45%.

В генетическом отношении, согласно имеющимся данным, накопление марганца здесь происходило в стагнированном бассейне, связанном с сероводородным заражением [Рогов, Галицкая, 1984 и др.].

Для выяснения генезиса карбонатов марганца нами были проведены предварительные изотопные исследования пород из скважины (скв. 7) и обнажения («Б», пробы 670, 689а, 697, 710, 718в, 747; образцы В.Х. Наседкиной). Результаты приведены в табл. 8.15 и показаны на рис. 8.50. Из них следует, что в область обычных морских карбонатов (область «А» на графике) не попадает ни одна из изученных проб. В то же время, как и для многих рассмотренных выше месторождений, часть проб характеризуется изотопным составом, свойственным аутигенным карбонатам зоны диагенеза. При этом в распределении величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ отмечается обратная линейная зависимость, обусловленная, по-видимому, процессами последующего (постраннедиагенетического, катагенетического) их преобразования (наиболее отчетливо проявлено в породах обнажения).

Можно полагать, что углекислота преобразующих катагенных растворов характеризовалась более тяжелым изотопным составом углерода и более легким – кислорода.

Следует отметить, что о раннедиагенетическом происхождении первичных карбонатов марганца могут свидетельствовать и легкие значения изотопного состава пирита (образец Б-492, $\delta^{18}\text{S} = -34.2\text{‰}$).

Нижнепермские карбонатные марганцевые руды обнаружены также и на Пай-Хое, на правобережье р. Кара. Руды представлены манганокальцитом и марганцовистым кальцитом, содержание марганца в пробах 1.03–12.74% [Рогов, Галицкая, 1984].

К рассматриваемому осадочно-диагенетическому типу месторождений марганца можно отнести, по-видимому, также и месторождения, генетически и пространственно связанные с формациями черных сланцев. Примером месторождений, ассоциирующих с черносланцевыми отложениями, могут служить *месторождения бассейна Моланго (штат Хидалго, Мексика)*, имеющего протяженность более 50 км. Его ресурсы оцениваются более 1.5 млрд. тонн [Laznicka, 1992].

Таблица 8.15

Изотопный состав углерода, кислорода и серы (пирит) в карбонатных породах Новоземельского марганцеворудного проявления (образцы В.Х. Наседкиной)

№ анализа	№ образца	Место отбора и характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
2358	7-23	Скв. 7. Родохрозит-кремнистая порода.	-9.1	25.6
2359	7-36	Там же, то же	-10.4	26.0
2360	7-45	«	-11.2	29.3
2361	7-54	«	-8.2	29.2
2362	7-61	«	-7.5	23.7
2363	7-70	«	-20.2	28.7
2365	7-120	«	-8.5	24.2
2366	7-139	«	-10.5	29.8
2367	7-157	«	-9.8	23.7
2368	7-160	«	-8.2	27.0
2369	Б-670	Родохрозит-кремнистая порода из обнажения (разрез). Там же, то же	-3.5	25.9
2370	Б-689а	«	-9.3	29.3
2371	Б-697	«	-7.9	29.3
2372	Б-710	«	-5.1	25.9
2373	Б-718в	«	-1.6	25.5
2377	Б-747	«	-9.0	27.3
2378	492	Пирит	$\delta^{34}\text{S} = -34.2$ ‰	

Марганцевые руды здесь заключены в разрезе марганецсодержащих карбонатных (преимущественно известняках) пород верхней юры (кимеридж, фация чипоко формации таман), образующие рудоносную толщу мощностью до 50–60 м. Эта толща залегает на карбонатизированных черных сланцах формации сантьяго и перекрывается толщей темно-серых и черных микритовых безмарганцевых известняков, переслаивающихся с их глинистыми разностями и спикулитами.

Первичные руды представлены ламино(листо)образными тонкозернистыми карбонатами марганца (родохрозит, кутнагорит, манганокальцит); в коре выветривания развиты высококачественные оксидно-марганцевые руды, пригодные для производства сухих элементов питания.

Для выяснения генезиса марганцевых и марганецсодержащих карбонатов П.М. Окита и др. [Okita et al., 1988] провели детальные изотопные исследования. Полученные данные позволили этим авторам сделать заключение о раннедиагентическом образовании Mn-карбонатов. Для изученных пород также была установлена корреляционная зависимость изотопного состава углерода от содержания марганца (рис. 8.51), что свидетельствует об активном участии изотопно легкого углерода окисленного (в процессе диагенеза) органического вещества. Это хорошо согласуется с приведенными выше примерами для других месторождений (Никопольское, Мангышлакское и др.).

Следует отметить, что породы рассматриваемого месторождения претерпели существенные постранидиагенетические (катагенетические) преобразования с изме-

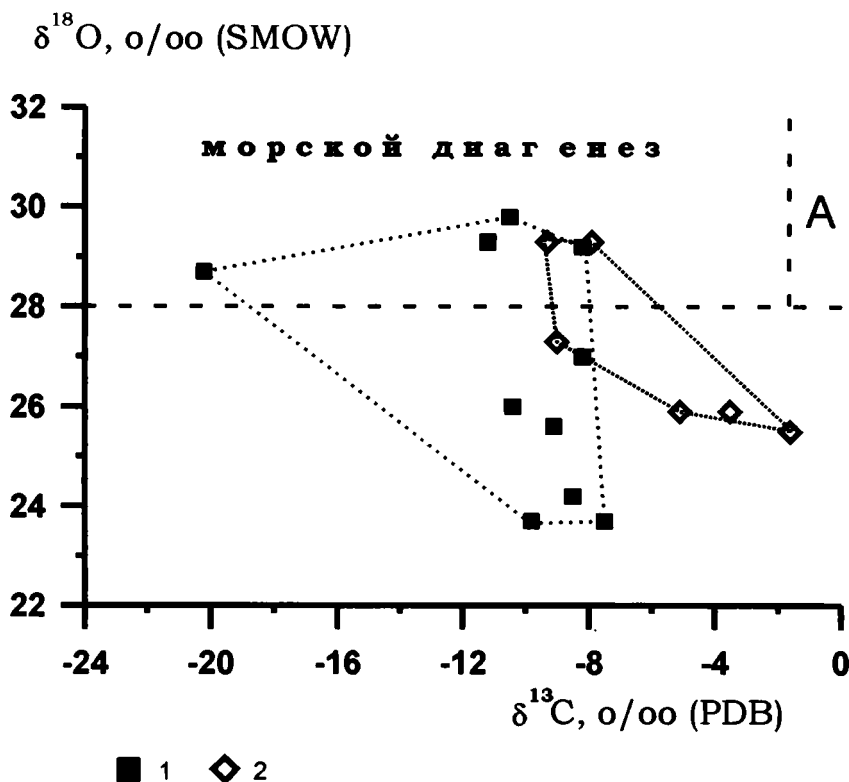


Рис. 8.50. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганца (Новая Земля).

A – область нормально-осадочных (обычных) морских карбонатов; 1 – рохохрозит-кремнистая порода, скв. 7; 2 – то же, из обнажения (пробы Б-670...742).

нением их исходного изотопного состава. Так, используя данные [Okita et al., 1988], можно видеть (рис. 8.52), что карбонаты марганца (использовались только данные анализов, полученные после разложения пробы в течение 70 часов [Okita et al., 1988, табл. 2]) в отношении изотопного состава кислорода представлены двумя группами: 1) исходными раннедиагенетическими, с высокими $\delta^{18}\text{O}$ (28‰ и выше) и 2) вторичными (область «В»), с более легким изотопным составом кислорода (23–26‰). В эту же область «В» попадают и кальциты – данные для продукта разложения пробы в первые 4 часа [Okita et al., 1988, табл. 2], которые занимают на графике область наиболее высоких величин $\delta^{13}\text{C}$.

Это же следует и из последующих более детальных изотопных исследований на этом месторождении [Okita, Shanks III, 1992]. Кальцит в целом характеризуется более высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и более низкими $\delta^{18}\text{O}$ по отношению к Mn-карбонатам (рис. 8.53 а). Обогащение карбонатов легкими изотопами кислорода, а в некоторых случаях и тяжелыми (вплоть до 36.7‰, SMOW), по мнению указанных авторов, и с чем следует согласиться, может быть обусловлено взаимодействием породы с флюид-

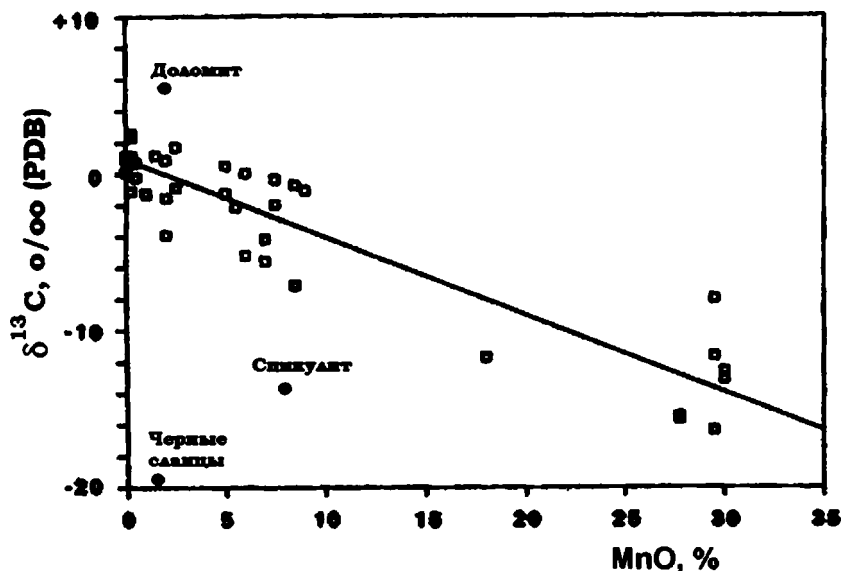


Рис. 8.51. Зависимость содержания марганца и величин $\delta^{13}\text{C}$ в общей пробе пород (полые квадраты) месторождения Моланго, Мексика [Okita et al., 1988]. Для сравнения приведены данные по спикулитам и доломитам (черные кружки).

дами на стадии уже литифицированного осадка. Следует отметить также, что распределение изотопных отношений в породах разных месторождений бассейна Моланго имеет свои особенности.

О широко прошедших постраниагенетических (катагенетических) процессах преобразования исходных пород и аутигенного минералообразования в пределах рассматриваемого бассейна могут свидетельствовать также данные по изотопному составу серы, полученные П. Окитой и В. Шанксом [Okita, Shanks III, 1992]. Это хорошо видно на рис. 8.53 б, в. Все изученные породы марганцеворудной толщи были условно разделены по минеральному составу на 4 группы: кальцитовая, манганокальцитовая, родохрозит-манганокальцитовая и родохрозитовая. В каждой из групп был изучен изотопный состав серы (см. рис. 8.53 а). Для сравнения авторами приведен изотопный состав серы морского сульфата для позднейюрского времени (по [Claurool et al., 1980]).

Наиболее легкими величинами $\delta^{34}\text{S}$ и, соответственно, наиболее высокими $\delta^{13}\text{C}$ характеризуются безрудные карбонаты (см. рис. 8.53 б). Это свидетельствует об образовании пиритов в условиях диагенеза (микробиальный процесс сульфат-редукции; значения $\delta^{34}\text{S}$ для пиритов – S^{2-} приближаются к равновесным с морским сульфатом – SO_4^{2-}).

В то же время пириты из горизонтов, содержащих карбонаты марганца, и прежде всего родохрозитовые, характеризуются наиболее тяжелым изотопным составом серы – положительные величины вплоть до 19.7‰. Это означает, что процессы сульфат-редукции проходили при дефиците морского сульфата, т.е. было прекращено поступление растворенного SO_4^{2-} из придонных вод в осадок. В этих условиях образующий-

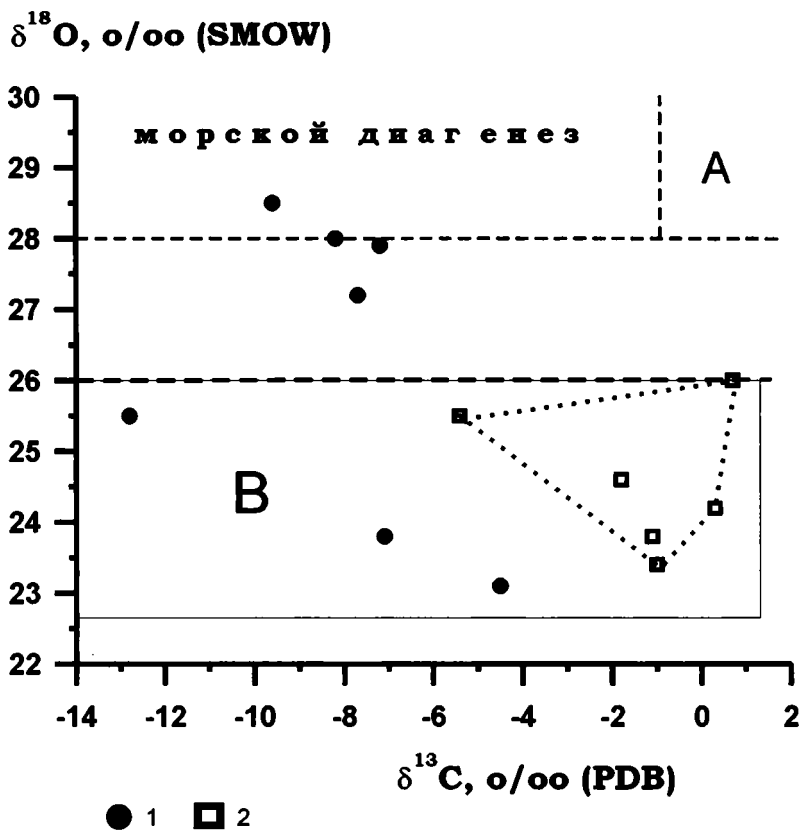


Рис. 8.52. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганца месторождения Моланго, Мексика (составлено по работе [Okita et al., 1988, tabl. 2]).

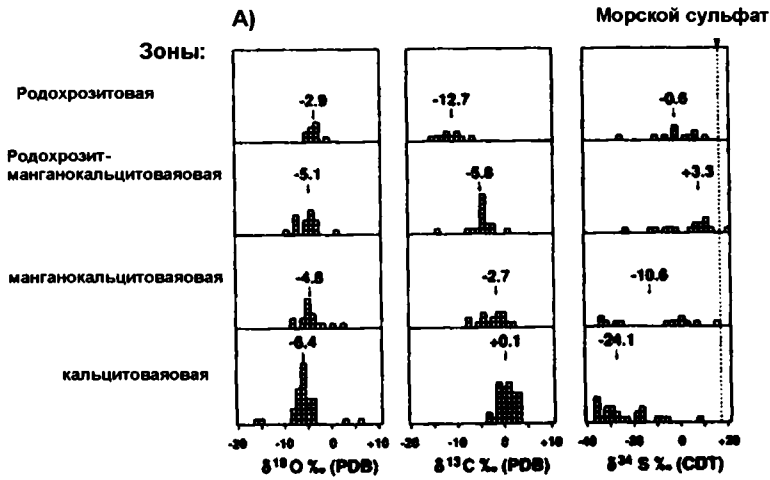
А – область обычных морских карбонатов; В – область вторичных карбонатов; 1 – карбонаты марганца (родохрозит, кутнагорит); 2 – кальцит.

ся сероводород и, соответственно, сульфиды обогащаются тяжелыми изотопами S^{34} [Гриненко, Гриненко, 1974; Виноградов, 1980]. Это следует также и из зависимости концентраций серы и величин $\delta^{34}\text{S}$ (рис. 8.53 в).

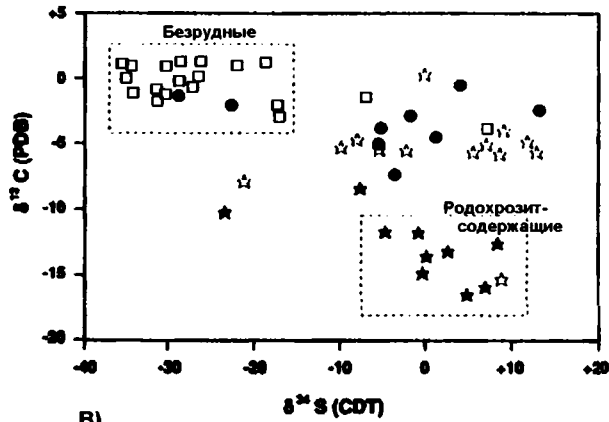
Таким образом, образование карбонатов марганца на месторождениях бассейна Моланго происходило на завершающей стадии раннего диагенеза и в начале позднего диагенеза (начальные стадии катагенеза погружения).

Рис. 8.53. Изотопные характеристики пород и руд месторождения Моланго [Okita, Shanks III, 1992]. А – значения $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{34}\text{S}$ в разных зонах рудной толщи, Б – зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{34}\text{S}$ в безрудных и родохрозитсодержащих породах, В – зависимость величин $\delta^{34}\text{S}$ и содержание серы в породе.

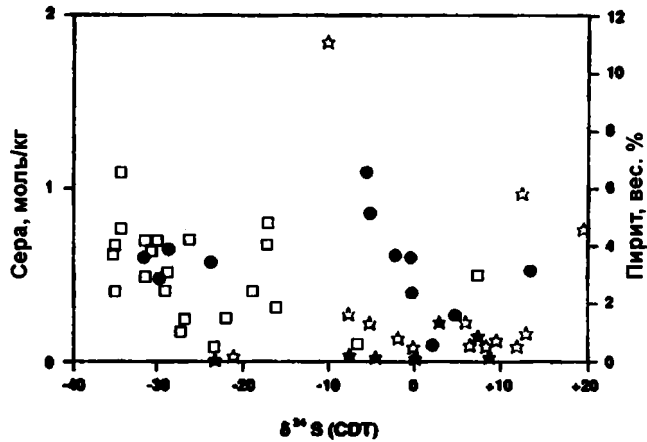
1 – родохрозит, 2 – смесь манганокальцита и родохрозита, 3 – манганокальцит, 4 – кальцит.



Б)



В)



★ 1 ☆ 2 ● 3 □ 4

Кроме того, как полагают [Okita, Shanks III, 1992], породы претерпели некоторые преобразования на более поздних стадиях геологической жизни осадка, приведшие к образованию вторичного кальцита и в некоторых случаях – к изменению изотопного состава кислорода.

К рассматриваемому генетическому типу месторождений марганца относятся также и *месторождения бассейна Уркут (Венгрия)*. Собственно месторождение Уркут в настоящее время изучено детально в научном и практическом отношении [Polgari et al., 1991; Polgari, 2009; Biro, 2009 и др.]. Марганцевые породы и руды здесь заключены в морских осадочных отложениях позднего триаса – ранней юры, которые представлены преимущественно известняками, радиоляриевыми мергелями и черносланцевыми отложениями темно-серого и черного цвета [Polgari, 2009]. Зона развития марганцевых пород в районе протягивается на 12 км при ширине в 4–6 км.

Марганцевая минерализация приурочена к двум горизонтам карбонатов верхнего лейаса: нижнему (уровень 1) мощностью 8–12 м и верхнему (уровень 2), мощностью 2–4 м, которые разделены толщей радиоляритов и высокоглинистых мергелей мощностью от 10 до 25 м. Содержание марганца в породах рудной зоны составляют от 17 до 37%, что в пересчете на $MnCO_3$ составляет от 36 до 77%. Содержание общего углерода и сульфидов ($C_{орг}$ и S^{-}) в этой зоне незначительны (менее 0.4% и 0.5%) по сравнению с вмещающими породами (до 4.2 и 4.0%, соответственно).

Проведенные М. Полгари с соавторами [Polgari et al., 1991, 2009] детальные геохимические, минералогические, изотопные и микроскопические (СЭМ и др.) исследования позволили установить основные закономерности полихронного формирования марганцевых руд. Первичные металлоносные осадки были образованы в морском мелководном бассейне в фотических аэробных условиях с интенсивной аккумуляцией бактериально-водорослевого органического материала и с незначительным поступлением в осадок пирокластики (туфов). Источник марганца считается гидротермальным. Карбонатно-марганцевая минерализация имеет биогенно-бактериальное (локально – гидротермальное) происхождение; породы образовывались в морских условиях. Во время формирования марганцевых руд и обогащения осадка рудными элементами главная роль принадлежала бактериальной активности.

Марганцевый карбонат в рудах представлен родохрозитом, кутнагорит не обнаружен. Присутствуют кальцит и доломит. В породе присутствует гипс, который является, как полагают [Polgari et al., 1991], продуктом гипергенного разложения пирита. Повсеместно в разных количествах присутствуют кварц, иллит, гетит.

Проведенные изотопные исследования показали, что общий разброс значений $\delta^{13}C$ для карбонатов нижнего горизонта составляет от -1.2 до -30.8‰, а для верхнего – от -7.3 до -18.0‰. Такие легкие значения изотопного состава свидетельствуют, так же как и для рассмотренных выше месторождений, об участии в образовании карбонатов марганца углерода микробиально окисленного органического вещества. Здесь также отмечается обратная корреляционная зависимость величин $\delta^{13}C$ с содержанием марганца (рис. 8.54).

Характерной особенностью карбонатных марганцевых руд рассматриваемого месторождения является корреляционная зависимость общего содержания $C_{орг}$ в породе с изотопным составом углерода – прямая, и с содержанием марганца – обратная [Polgari et al., 1991, fig. 5].

Изотопный состав кислорода характеризуется достаточно высокими значениями $\delta^{18}O$, которые варьируют в интервале от 24.8 до 32.5‰ и в целом характерны для ау-

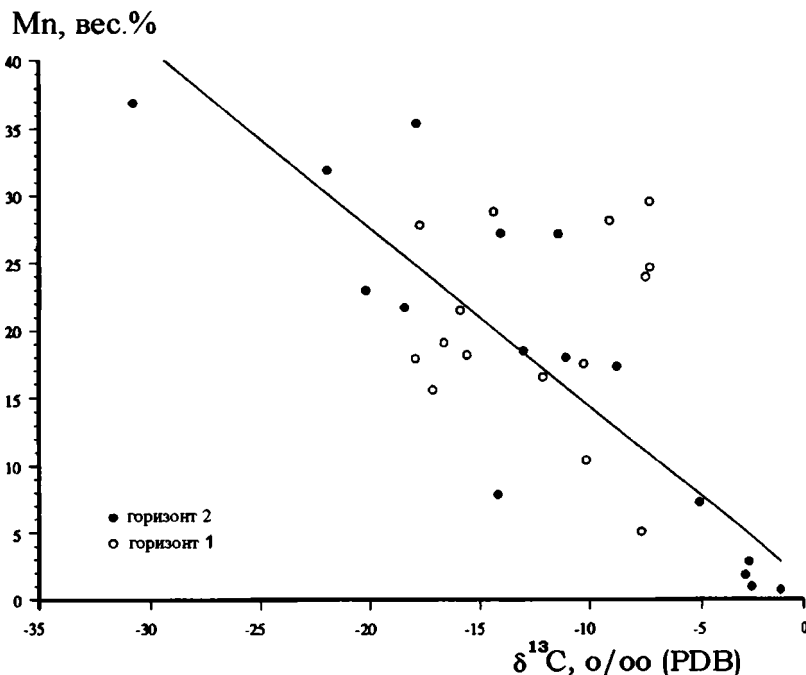


Рис. 8.54. Зависимость содержания марганца и величин $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах марганца месторождения Уркут, Венгрия [Polgari et al., 1991]).

тигенных карбонатов зоны диагенеза (рис. 8.55). Более легкие значения обусловлены, по-видимому, присутствием в пробе вторичного карбоната.

Следует отметить, что родохрозиты месторождения Уркут в целом характеризуются более высокими значениями $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению с марганцевыми карбонатами рассмотренных выше месторождений осадочно-диагенетического генезиса. Можно полагать, что одной из причин этого может быть более тяжелый изотопный состав воды бассейна седиментации (возможно, мелководный морской бассейн с интенсивно развитыми процессами испарения в семиаридных или близких к ним условиях). Не исключено также, что в систему зоны диагенеза осуществлялся незначительный приток изотопно тяжелых катагенных вод, претерпевших изотопнообменные процессы с вмещающими карбонатами.

Близкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ были получены Х. Езтюком и Дж. Хейном [Ozturk, Hein, 1997] для родохрозитов и кутнагоритов месторождения Улукент (юго-западная Турция), залегающих в черных сланцах турон-сеноманского возраста. Величины $\delta^{13}\text{C}$ для 10 проб заключены в пределах $-15.2\text{...}-10.6\text{‰}$, а $\delta^{18}\text{O}$ – $25.1\text{...} 27.4\text{‰}$, которые характерны для аутигенных карбонатов зоны диагенеза. Однако по сравнению с Mn-карбонатами месторождения Уркут рассматриваемые кутнагориты и родохрозиты характеризуются более легким (на 4–5‰) изотопным составом кислорода. Это обуслов-

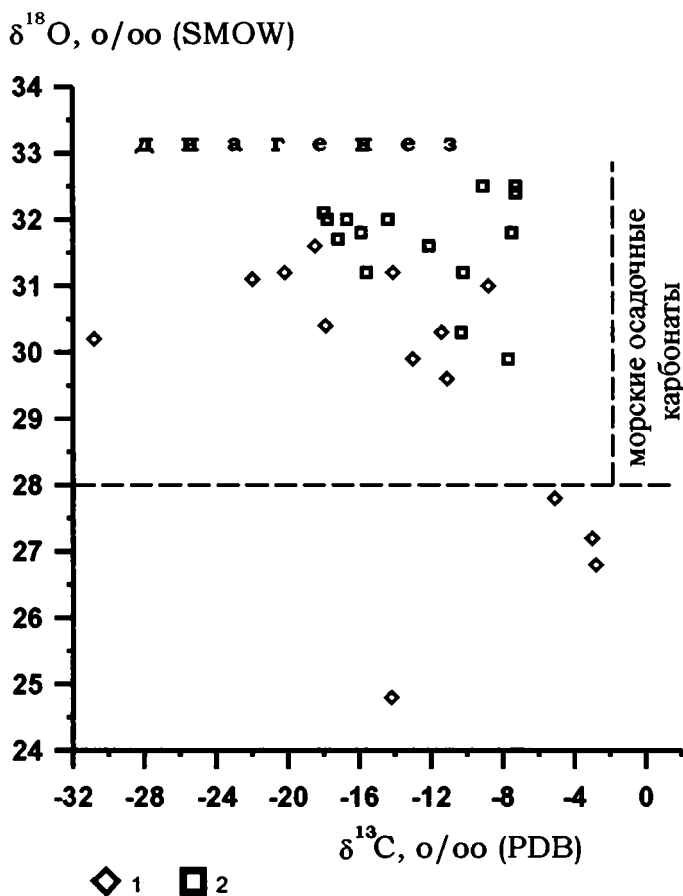


Рис. 8.55. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганца месторождения Уркут, Венгрия (составлена по работе [Polgari et al., 1991, tabl. 3]).

1 – горизонт 1, 2 – горизонт 2.

лено, по-видимому, более высокими температурами (на $1.5\text{--}2^\circ\text{C}$) их формирования или более легким изотопным составом кислорода поровых вод.

Значительная группа месторождений марганца осадочно-диагенетического генезиса расположена в пределах *Китая*. Все марганцевые месторождения КНР (рис. 8.56 [Mineral deposits..., 1995; Fan, Yang, 1999]) китайскими геологами подразделены на шесть генетических типов, среди которых около 71.4% занимают собственно осадочные (или осадочно-диагенетические – по нашей классификации) [Ye et al., 1988; Mineral deposits..., 1995; Fan, Yang, 1999; Минеральные..., 1999].

Марганцевые породы и руды месторождений Китая осадочного (осадочно-диагенетического) генетического типа разделены на три основных подтипа: 1) кремни-

стые (кремнисто-аргилитовые и кремнисто-сланцево-известковые ассоциации), месторождения: Доунан (триас) и Вафанзи (средний протерозой); 2) черносланцевые (ассоциации: черносланцевые, черносланцево-глинистые, черно-кремнисто-сланцевые, черносланцево-доломитовые и черно-кремнисто-сланцевые известковые), месторождения: Ксянтан, Минле, Янлижан, Татанпо, Гуче (ранний синий), Дзуньи (поднятая пермь), Таодзян (средний ордовик), Мугуи (поздний девон), Гаоян (поздний синий), Дзяодиншан (поздний ордовик), Донсянцяо (ранняя пермь); и 3) собственно карбонатные (доломито-известковые, алевроито-глинисто-доломитовые и кремнисто-алеврито-известковые ассоциации), месторождения: Сялей (поздний девон), Лонтоу (ранний карбон), Байсян (триас), Жаосу (ранний карбон), Доншуичан (средний протерозой).

Эти месторождения связаны с породами, которые были образованы в платформенных и окраинных морях, редко – в геосинклиналях, на протяжении длительного геологического времени начиная со среднего протерозоя и практически до четвертичного времени.

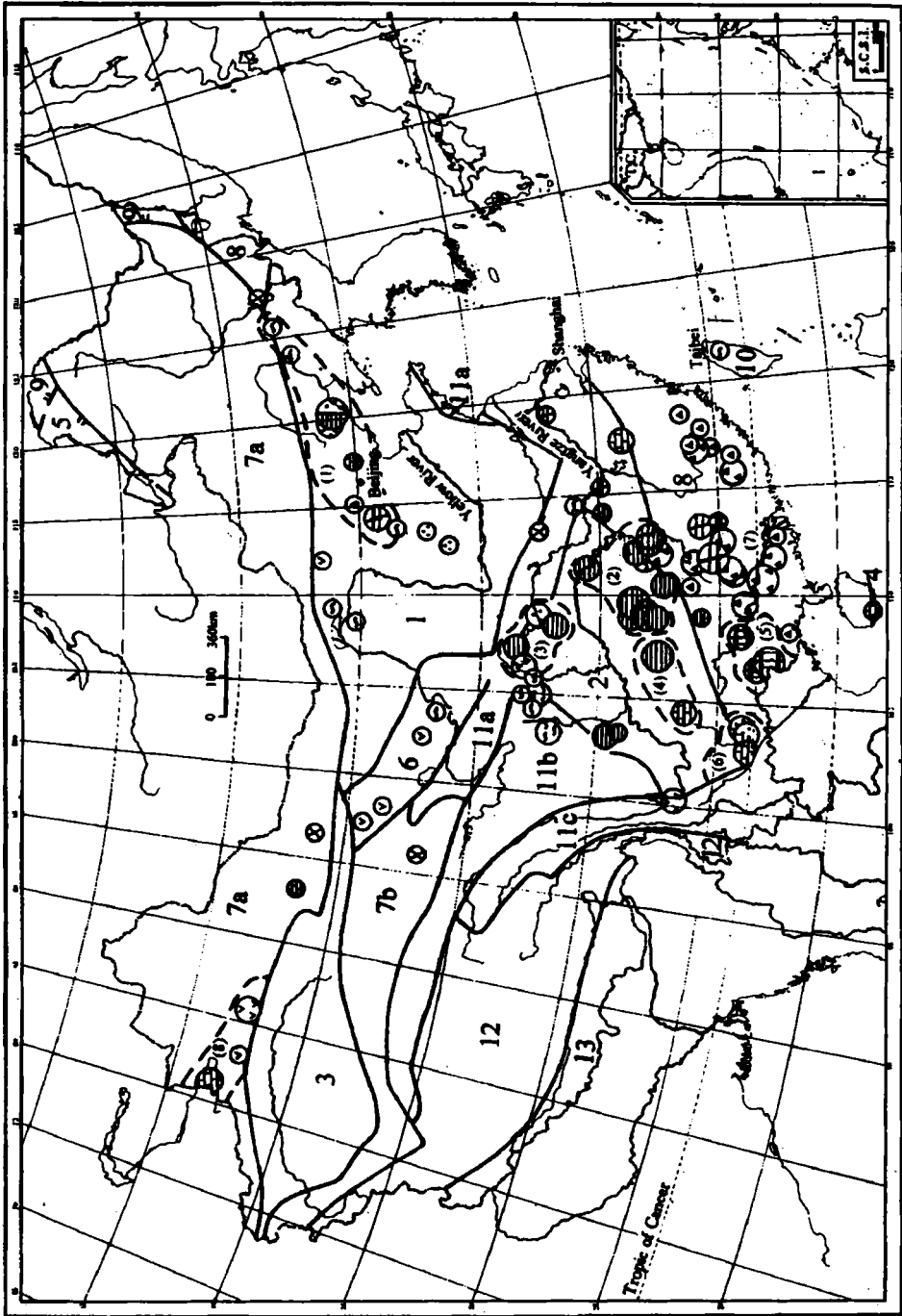
Карбонатные марганцевые руды многих месторождений Китая достаточно полно охарактеризованы в изотопном отношении. *Месторождение Вафанзи* относится к железо-марганцевым, является одним из крупнейших и наиболее изученным в северном Китае (провинция Ляонинг) [Fan et al., 1999]. Оно представлено группой рудных тел, которые занимают площадь около 80 км², приурочены к отложениям среднего протерозоя – формации Тиелинг, входящей в систему Джиксиан.

Рудная толща мощностью около 42 м сложена красными, темно-коричневыми и черными, часто карбонатсодержащими сланцами, силицитами и кремнистыми известняками, часто с оолитовой текстурой. Литологический состав пород рудного района меняется по площади; в его южной части распространены манганитовые руды, заключенные в красно- и темно-коричневых глинах, в то время как в северной части развиты родохрозитовые руды, ассоциирующиеся с черными и кальцитсодержащими сланцами. В восточной части района образование марганцевых руд происходило в прибрежных мелководных, хорошо аэрируемых условиях.

В составе толщи выделены три рудных тела, ассоциирующие со сланцами и силицитами. Мощность рудных горизонтов составляет от 0.5 до 2 м для нижнего и 1–3 м для среднего. Верхнее рудное тело присутствует не везде, мощность в целом существенно уступает нижележащим.

Первичные руды, как полагают авторы [Fan et al., 1999], имеют осадочно-диагенетическое происхождение. Оксидные рудные фации представлены преимущественно манганитом, в подчиненном количестве присутствуют гематит и браунит. Первичные карбонатные руды сложены родохрозитом, железистым и кальциевым родохрозитом, кутнагоритом и марганцовистым кальцитом. Присутствуют также сидерит и доломит.

В приконтактных зонах с прорывающими силлами андезитовых порфиритов и даек диабазов юрско-мелового возраста породы рудной толщи претерпели интенсивные изменения с образованием контактовых метаморфических оксидных и карбонатных руд. Оксидные, биксбит-браунитовые руды сложены преимущественно браунитом, биксбитом и якобитом (I–III), присутствуют магнетит, гематит, тефрит, бустамит и др. Метаморфические (контактово-метаморфические) карбонатные руды представлены преимущественно родохрозитом, Са-родохрозитом и манганпиросмалитом. В их составе часто присутствуют спессартин, андрадит, магнетит, марганцовистый кальцит и другие минералы. В зоне гипергенеза по исходным мар-



- ①
- ②
- ③
- ④
- ⑤
- ⑥
- ⑦
- ⑧
- ⑨
- ⑩
- ⑪
- ⑫
- ⑬
- ⑭
- ⑮

рис. 8.56. Местоположение и генетические типы месторождений марганца Китая [Mineral deposits..., 1995; Fan, Yang, 1999].

1-5 – осадочные месторождения: 1 – заключенные в глинистых сланцах, 2 – заключенные в черносланцевых сериях, 3 – заключенные в черносланцево-глинистых сериях, 4 – заключенные в карбонатных породах, 5 – заключенные в кремнисто-глинисто-карбонатных породах; 6 – вулканогенно-осадочные; 7 – метаморфизованные; 8 – гидротермально измененные; 9 – гидротермальные; 10 – кор выветривания; 11 – крупные месторождения (запасы более 20 млн. тонн); 12 – средние месторождения (запасы более 2 и мене 20 млн. тонн); 13 – мелкие месторождения (запасы менее 2 млн. тонн); 14 – металлогенические районы (1 – Янляо, 2 – район провинций Хунань–Гуанси–Хубей, 3 – Южно-Шаанкси – Северно-Сичуан, 4 – Прибрежно-Тихоокеанская зона, 5 – юго-западный Гуанси, 6 – южный Юнань, 7 – область Хунань–Гуангси–Гуандонг–Фудзян, 8 – Синдзян); 15 – платформы и горные сооружения: (1) – Северно-Китайская, (2) – Янгце, (3) – Тарим, (4) – Южно-Китайского моря, (5) – Ергун, (6) – Цилян, (7a) – Алтай, Джунгар, Тянь-Шань, Внутренняя Монголия–Великий Хинган, Джилин–Хейлонгджан, (7b) – Восточный и Западный Кунлунь, (8) – Южно-Китайская, (9) – Верхний Хейлонгджан, Наданхада, (10) – Тайвань, (11a) – Тинлинг, (11b) – Сонгпан–Гарзе, (11c) – Санджан, (12) – Каракорум–Тангула, Гангдисе–Ньянквенталха, (13) – Гималайская; S.C.S.I. – острова Южно-Китайского моря.

ганцевым породам развиты вторичные оксиды марганца – пиролюзит, псиломелан, вернадит, гетит и гидрогетит [Fan et al., 1992].

Манганитовые руды обычно имеют массивную оолитовую текстуру, представлены переслаиванием оолитовых манганитовых горизонтов и кремнистых сланцев и силицитов. Иногда в них отмечаются строматолитоподобные структуры. В родохрозитовых рудах также отмечаются сфероидальные текстуры, в которых присутствуют остатки микробиальных структур [Yin, 1988; Fan et al., 1999].

В карбонатных рудах был изучен изотопный состав углерода и кислорода (10 проб). Значения $\delta^{13}\text{C}$, как и в большинстве марганцевых месторождений, низкие, варьируют от -10.5 до -3.9‰, и свидетельствуют об участии в их составе окисленного углерода органического происхождения [Fan et al., 1999]. Значения $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) занимают достаточно широкий диапазон – от 21.3 до 26.0‰ – значительно ниже тех, которые характерны для карбонатов марганца диагенетического происхождения. Такие низкие значения $\delta^{18}\text{O}$, по всей видимости, вторичны и свидетельствуют о постседиментационных гидротермальных преобразованиях. Можно полагать, что вторичные гидротермальные преобразования нарушили исходные геохимические характеристики. В частности, в карбонатах марганца, имеющих первичное диагенетическое происхождение, не отмечается зависимости изотопного состава углерода и концентрации марганца, содержания SiO_2 , CaO и др.

Примером месторождений осадочно-диагенетического типа может служить *месторождение Сялей*, которое расположено в провинции Сялей–Хурун, в 53 км на северо-запад от г. Даксин.

Это месторождение приурочено к отложениям формации Вужишан позднего девона (фамен) и относится, как уже отмечалось, к третьей подгруппе осадочных месторождений. Здесь были изучены разные типы карбонатов марганца и вмещающих пород: аргиллитовые, кремнистые и марганецсодержащие известняки, и пизолитовые, массивные, слоистые и др. марганцевые карбонатные руды и конкреции [Zheng, Liu, 1999]. Месторождение относится к стратиформному типу, рудные тела заключены в

разреze кремнисто-карбонатных пород. Руды представлены тремя типами: карбонатными, силикатно-карбонатными и оксидными. Карбонаты марганца в силикатно-карбонатных рудах ассоциируются с родонитом, стильпномеланом, актинолитом, хлоритом, марганцевым эпидотом, биотитом и марганцовисто-железистым антигоритом. Эти минералы в разных соотношениях образуют тонкие прослои, пропластки, пеллетообразные выделения и оолиты. Отмечаются участки, обогащенные оолитами и пизолитами.

Рудная залежь представлена тремя рудными телами мощностью 0.36–1.2 м, переслаивающимися с близкими по мощности известняками, включающими терригенную примесь алевритовой размерности; подстилается также известняками с терригенной примесью аналогичной размерности, а перекрывается кремнистыми породами.

В строении месторождения отмечаются три зоны: (1) внутренняя, сложенная марганцевыми карбонатами, силикатами и оксидами; (2) переходная, представленная карбонатами марганца и стильпномеланом; (3) внешняя, характеризующаяся карбонатами марганца с кварцем, иллитом, хлоритом и пиритом. Месторождение формировалось, как считается [Zheng, Liu, 1999], в мелководных морских условиях (карбонатная платформа) с последующей гидротермальной переработкой.

Изотопные данные свидетельствуют о сложной истории формирования карбонатных марганцевых руд. Так, значения $\delta^{13}\text{C}$ для вмещающих известняков на рис. 8.57

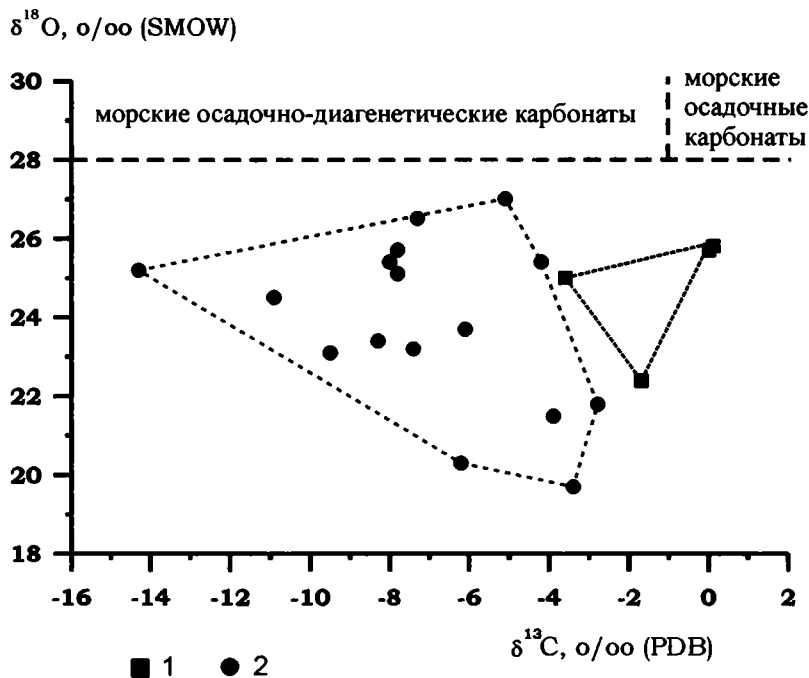


Рис. 8.57. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганца месторождения Сялей, Китай (составлена по работе [Zheng, Liu, 1999, tabl. 2]).

1 – вмещающие известняки, 2 – карбонаты марганца.

занимают область наиболее высоких величин и близки к нормально-осадочным морским карбонатам.

В то же время практически все изученные карбонаты марганца характеризуются более легким изотопным составом углерода. Это указывает на участие в их формировании окисленного изотопно легкого углерода органического вещества. По мнению указанных авторов [Zheng, Liu, 1999], в составе карбонатов количество углерода C_{org} составляет от 30 до 60%.

Обращают на себя внимание очень низкие значения $\delta^{18}O$ как в карбонатах марганца (от 19.7 до 27.0‰), так и во вмещающих известняках (от 22.4 до 25.8‰). По всей видимости, эти значения вторичны и свидетельствуют о последующих процессах преобразования исходных пород.

Процессы вторичного преобразования отразились также и на изотопном составе серы в пиритах вмещающих пород и карбонатных марганцевых руд. Общий разброс значений $\delta^{34}S$ для них широкий – от -24.2 до 32.2‰. Наиболее низкое значение (-24.2‰) соответствует сульфидной сере зоны диагенеза и характеризует пирит, отобранный из карбонатизированного глинистого сланца, который заключен в рудной пачке. Практически все остальные изученные пробы имеют более тяжелый изотопный состав, не свойственный зоне диагенеза, что свидетельствует о процессах сульфат-редукции в условиях дефицита морского сульфата («закрытые» условия относительно придонных вод) или об интенсивно прошедших постранидиагенетических (катагенетических, эпигенетических) процессах.

Значительная группа месторождений марганца Китая относится к черносланцевому подтипу черносланцево-глинистой ассоциации. Их типичными представителями являются месторождения Таодзян, Цзуньи, Гаоян, Минле, Вафанзи и др.

Месторождение Таоцзян расположено в 75 км на северо-запад от Чан-Шан на севере провинции Хунань (южный Китай), разрабатывается более 20 лет. Его запасы составляют около 6 млн. тонн при среднем содержании марганца 20%.

Марганцеворудная минерализация приурочена к породам черносланцевой формации Модаоси среднего ордовика и представлена толщей Mn-содержащих известняков и родохрозитовых руд мощностью около 5 м, разделенных переслаивающимися безрудными черными и серыми сланцами, и залегающей на высокоуглеродистых и пиритсодержащих черных сланцах формации Хуле [Okita, Shanks III, 1992]. Проведенные этими авторами изотопные исследования позволили установить широкие вариации изотопных отношений углерода, кислорода и серы. Так, значения $\delta^{13}C$ заключены в пределах -17.8...-5.8‰ для марганцевых карбонатов, в то время как карбонат безрудных подстилающих темно-серых и черных сланцев характеризуется $\delta^{13}C = -15.1‰$. Значения $\delta^{18}O$ варьируют в пределах 9.7–23.2‰. Существенные вариации $\delta^{34}S$ установлены в пиритах: наиболее легкие – в безрудных серых и черных сланцах, а наиболее тяжелые – в горизонтах с карбонатом марганца (рис. 8.58).

Результаты изотопных и минералогических исследований позволили авторам [Okita, Shanks III, 1992] сделать заключение о нормальных морских условиях формирования вмещающего разреза. Образование карбонатов рудной толщи происходило при участии изотопно легкого углерода, ремобилизованного из органического вещества в процессе его микробияльного окисления кислородом оксидов марганца и сульфатов. Высокие значения $\delta^{34}S$ и низкие концентрации сульфидной серы в горизонтах с карбонатами марганца объясняются бактериальным процессом окисления сульфидов кислородом марганца в анокисических закрытых и полужакрытых условиях с образованием сульфата, магнетита и Mn^{2+} .

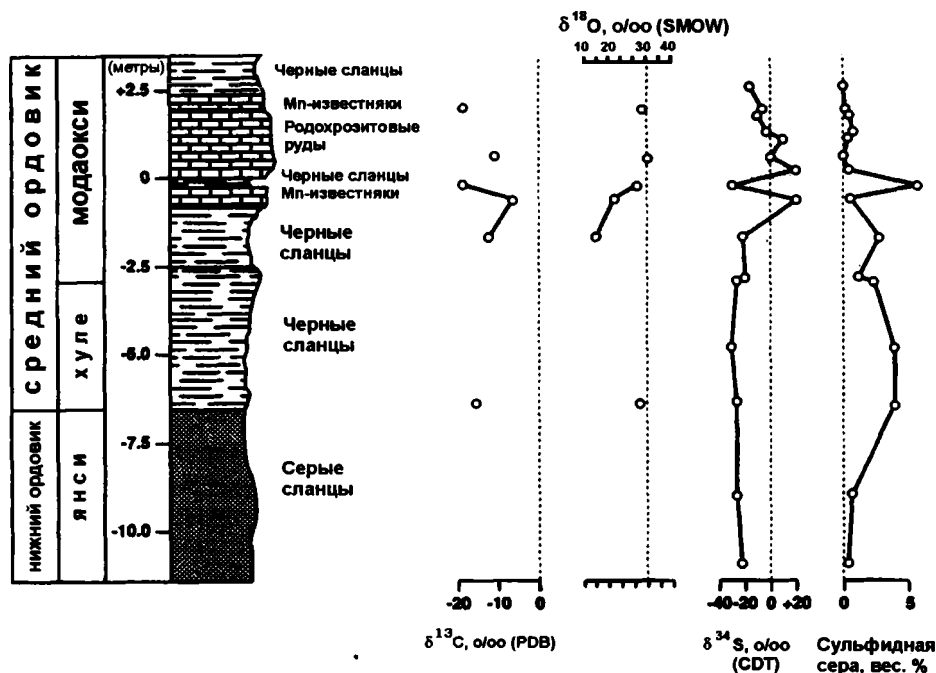


Рис. 8.58. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{34}\text{S}$ в марганцевых рудах месторождения Таодзянь (Китай) [Okita, Shanks III, 1992].

В пользу прошедших интенсивных процессов сульфат-редукции в закрытых условиях относительно сульфата придонных вод может свидетельствовать зависимость величин $\delta^{34}\text{S}$: прямая – с $\delta^{13}\text{C}$ (рис. 8.59 а) и обратная – с содержанием серы в породе (рис. 8.59 б). Причем карбонаты марганца по сравнению с кальцитом характеризуются более тяжелым изотопным составом углерода, и серы (см. рис. 8.57 а). Это может свидетельствовать о более позднем, по-видимому постраниадиогенетическом (катагенетическом) их образовании.

Месторождение Гаоян относится к фосфорсодержащим марганцевым месторождениям, с ресурсами около 15 млн. тонн [Fan et al., 1999]. Оно расположено в 11 км на запад от г. Ченгкоу [Mineral deposits..., 1995]. В геологическом отношении месторождение залегает в породах позднесинийской формации Доушаньту провинции Сишуан, входящей в состав юго-западного лимба синклиория Ченгкоу складчатого пояса Дабашань. Район месторождения сложен терригенно-карбонатными отложениями верхнего протерозоя (синий) и нижнего кембрия; магматические и вулканические породы неизвестны.

Рудная толща приурочена к терригенно-осадочным породам верхней части формации Доушаньту, представленными багровыми аркозовыми песчаниками, багрово-красными каолинитами, глинистыми (иллит) сланцами, доломитами, кремнисто-аргиллитовыми, известковыми и др. доломитами, известняками. В структурном отношении месторождение относится к стратиформному типу.

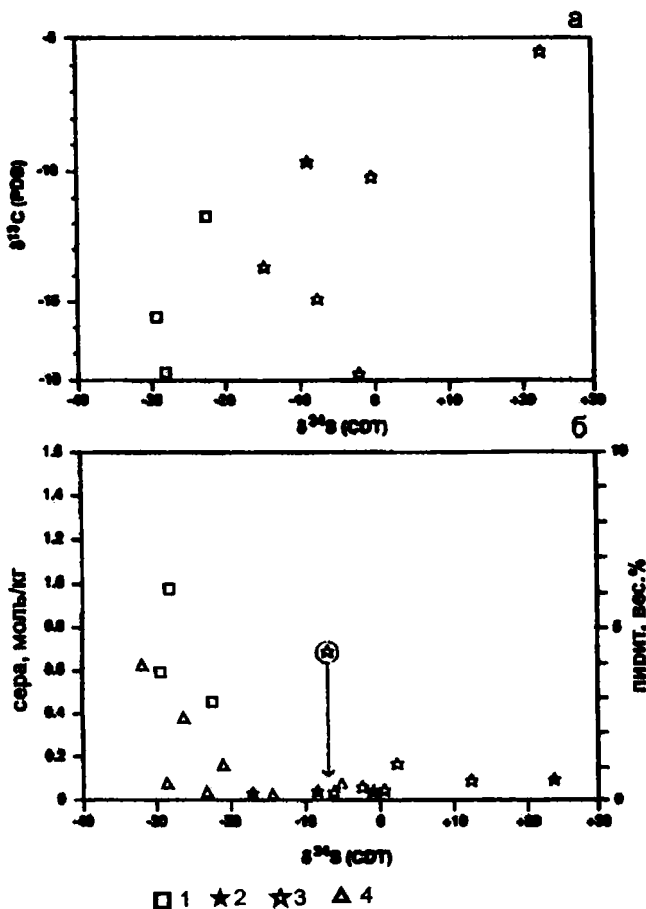


Рис. 8.59. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{34}\text{S}$ в марганцевых рудах месторождения Таодзян (Китай) [Okita, Shanks III, 1992].

1 – кальцит; 2 – родохрозит; 3 – Mn-кальцит; 4 – силицит (без карбоната).

Марганцевые руды высокофосфористые, представлены как первичными марганецсодержащими аргиллитовыми доломитами и карбонатами марганца (содержание Mn 13–25%), так и вторичными – оксидами марганца (содержание Mn 25–33%) зоны гипергенеза по первичным. Зона гипергенеза на месторождении составляет около 13–26 м, опускаясь иногда до глубин 50–60 м.

Для карбонатных марганцевых руд месторождения Гаоян характерны сфероидальные текстур, высокие содержания $\text{C}_{\text{орг}}$ и наличие минерализованных микробных остатков [Fan et al., 1999].

В карбонатах марганца авторами упомянутой работы по разрезу рудной толщи был изучен химический и изотопный состав углерода и кислорода. Отмечается прямая зави-

симось (рис 8.60) изотопного состава углерода и кислорода с содержанием марганца и не очень отчетливая обратная с содержанием кальция. Так, пробы с наиболее высоким содержанием марганца характеризуются наиболее тяжелым изотопным составом углерода и кислорода. Такое распределение не характерно для осадочно-диагенетических карбонатных марганцевых руд и обусловлено, по-видимому, вторичными процессами.

Обращает на себя внимание и тот факт, что перекрывающие омарганцованные пикритовые доломиты характеризуются наиболее легким изотопным составом кислорода ($\delta^{18}\text{O} = 21.9\text{--}25.7\text{‰}$). Эта же тенденция отмечается и для карбонатов марганца, т.е. пробы с наиболее низкими концентрациями MnO (Gy33 и Gy34) характеризуются и наиболее низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$. Это может свидетельствовать о том, что в результате вторичных процессов (гиротермально-метасоматического?) преобразования происходило «разубоживание» марганцевых руд с облегчением изотопного состава и кислорода и углерода как марганцевых карбонатов рудной толщи, так и вмещающих (перекрывающих) доломитов. В этом случае преобразующие растворы должны были быть обогащены углекислотой с более легким изотопным составом углерода по сравнению с исходными карбонатами марганца. Для проверки этого предположения нужны дополнительные изотопные исследования.

Интенсивные постраниадиагенетические преобразования марганцевых отложений характерны также и для *месторождения Минле* (Китай). Оно расположено примерно в 400 км на запад-северо-запад от г. Чангша и в 28 км на юго-восток от г. Хуаюань. Марганцевые руды характеризуются высоким содержанием фосфора и низким железа; отношение Mn/Fe составляет 7.7.

Марганцевые руды заключены в породах черносланцевой формации Минле нижнего синия; слагают два гризонта мощностью 1.07 и 2.17 м протяженностью 1500 и 4250 м при ширине 1290 и 1820 м. Содержание марганца составляет 16.0–25.8% при среднем 19.9%. Руды сложены преимущественно родохрозитом, Ca -родохрозитом, Mg - Mn -доломитом и марганцовистым доломитом.

Характерной особенностью этого месторождения, так же как и месторождения Гаоян, является присутствие большого количества минерализованных остатков микроорганизмов (синезеленые водоросли), которые были минерализованы карбонатом марганца, характеризующегося легким изотопным составом углерода. Это свидетельствует об участии в его образовании углерода окисленного органического вещества (рис. 8.61); в родохрозитах вариации величин $\delta^{13}\text{C}$ составляют от -13.0 до -8.6‰, PDB), а $\delta^{18}\text{O}$ – от 21.7 до 26.4.8 ‰, SMOW [Tang, Liu, 1999].

Незначительное облегчение изотопного состава кислорода (26–28‰) в родохрозитах месторождения Минле (также и Датангпо), возможно, обусловлено изотопно-геохимическими особенностями бассейна седиментации (повышенные температуры, возможно – более легкий изотопный состав кислорода воды палеоводоёма по сравнению с современным океаном). Авторы статьи [Tang, Liu, 1999] предполагают, что бассейн седиментации представлял собой залив или лагуну на палеоконтинентальном побережье, которые отделялись от открытого моря барьерами. Вода бассейна была слабоминерализованной.

В то же время, присутствие очень низких значений $\delta^{18}\text{O}$ (вплоть до 21.7‰) позволяют говорить об интенсивно прошедших последующих процессах преобразования. Об этом свидетельствует также и аномально тяжелый изотопный состав серы – значения $\delta^{34}\text{S}$ в сульфидах черносланцевых и родохрозитовых пород варьируют от 46.6

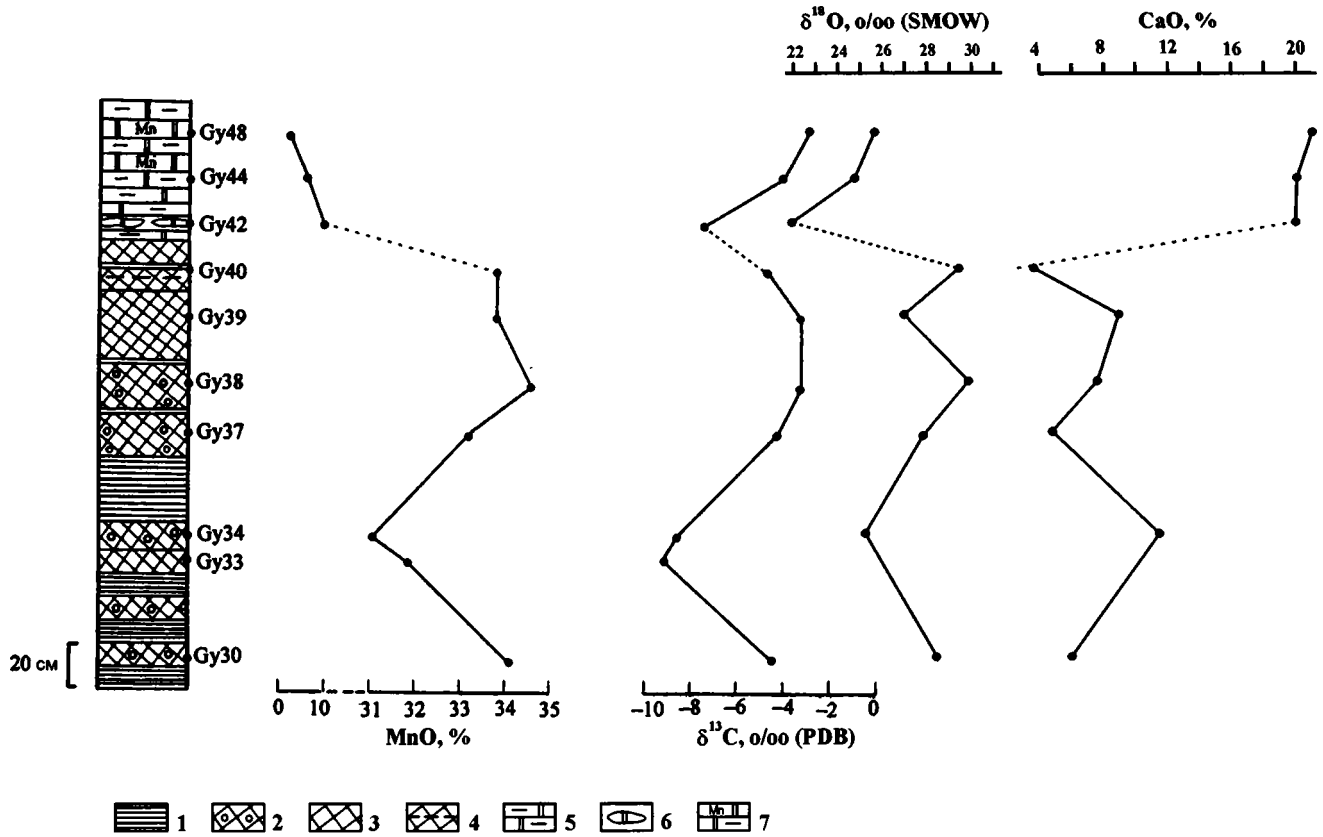


Рис. 8.60. Распределение величин $\delta^{13}C$ и химического состава по разрезу рудной толщи в карбонатных марганцевых рудах месторождения Гаоян (Китай) (составлено по работе [Fan et al., 1999]).
 1 – черные сланцы; 2 – сфероидальные руды; 3 – массивные руды; 4 – «ламинообразные» руды; 5 – прослои черных сланцев и доломитов; 6 – линзы доломита; 7 – темно-серые микритовые доломиты, омарганцованные.

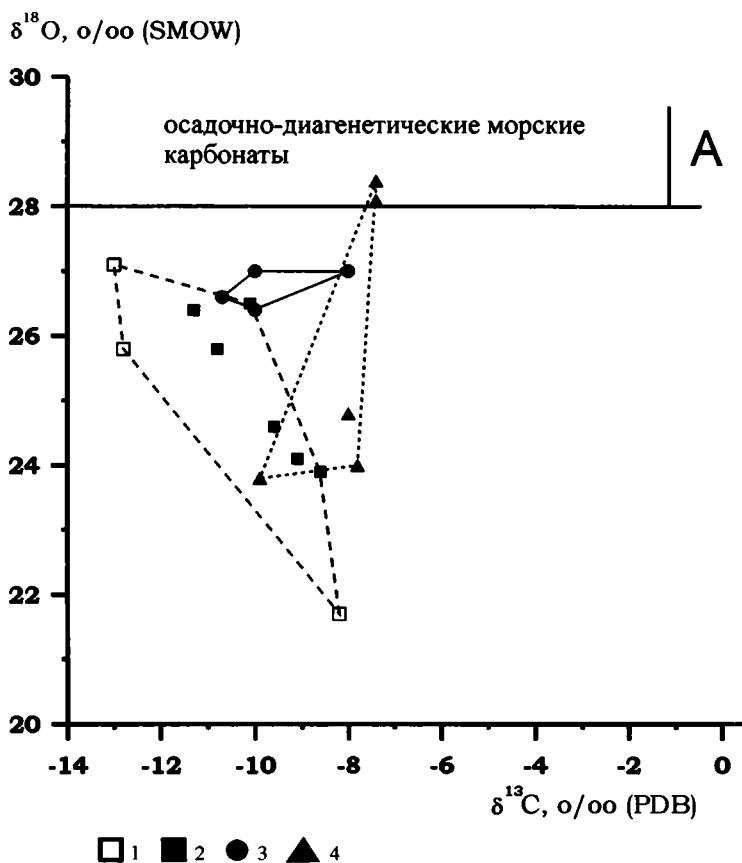


Рис. 8.61. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных марганцевых рудах месторождений Минле, Датангпо и Янглижанг (Китай) (составлено по работе [Tang, Liu, 1999]).

1-2 – месторождение Минле: 1 – вмещающие доломиты, 2 – родохрозит; 3 – родохрозит, месторождение Датангпо; 4 – родохрозит, месторождение Янглижанг.

до 58.6%. Такие значения $\delta^{34}\text{S}$ характерны для остаточного сульфата, подвергшегося процессам сульфат-редукции в закрытой системе практически до полного его разложения (90% и более [Виноградов, 1980]).

К этому же генетическому типу относятся и *месторождения типа Цзуньи* (Тунлоуцзин, Фэнцзяван, Гунцинху, Туаньси, Хэшанчан, Суаньегоу), приуроченные к черным сланцам и кремнистым известнякам формации лонгтан пермского возраста. Широкий спектр вариаций величин $\delta^{13}\text{C}$ (-8.09...-2.97‰, PDB), $\delta^{18}\text{O}$ (24.7–27.8 ‰, SMOW) и $\delta^{34}\text{S}$ (-24.5...24.6‰ для пиритов, -22.5...19.5‰ в алабандине) [Minerals deposits..., 1995], характерный для марганцевых руд этих месторождений, также свидетельствует о сложных процессах формирования аутигенных карбонатов марганца и сульфидов в раннем диагенезе и позже.

К рассматриваемому осадочно-диагенетическому генетическому типу карбонатов марганца можно отнести также и мало изученные в научном (в том числе – и изотопном) отношении ампелиты *Франсвильского бассейна (Габон)*, и прежде всего – месторождение Моанда (Габон). Родохрозитсодержащие ампелиты практического значения не представляют. Промышленные руды этого месторождения представлены оксидами марганца коры выветривания (латериты), которые будут рассмотрены ниже (см. раздел 8.4).

Изотопный состав родохозита из углеродистых сланцев (ампелитов) месторождения Моанда, изверенный Дж. Хейном с соавторами, характеризуется близкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (около -15.4‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (около 27.1‰) по отношению к рассмотренным выше Mn-карбонатам (ссылка приводится по работе [Polgari et al., 1991]).

К *фосфор-марганцевому подтипу* осадочного типа китайские геологи [Minerals deposits..., 1995; Hein et al., 1999] относят месторождение *Тяньтайшань* (провинция Шаанкси). Оно приурочено к терригенно-карбонатным отложениям нижнего кембрия формации Тонанпо. Вмещающие породы представлены черными филлитами и доломитами. Рудная толща залегает на терригенных отложениях докембрийского возраста, сложенных серицитовыми и серицит-кварцевыми сланцами с гравелитами, часто черного цвета, с линзами доломитов, и перекрывается метаморфизованными отложениями нижнего кембрия: раскристаллизованными известняками с серицит-кварцевыми горизонтами, массивными кварцитами и гранатсодержащими серицит- и серицит-кварцевыми сланцами. Фосфориты образуют стратиформные тела (31 тело) протяженностью 140–2970 м при толщине от 0.6 до 8.1 м. Содержание P_2O_5 варьирует от 11.9 до 28.3% (при среднем 16.6%),

Руды марганца слагают 5 тел с содержанием марганца (в рудных телах) от 13.2 до 20.4% (при среднем – 18.1%). Содержание железа варьирует от 0.43 до 3.33% (при среднем – 1.59%), P_2O_5 – от 0.16 до 11.5% (среднее – 2.25%).

Рудные тела сложены преимущественно родохрозитом и Са-родохрозитом, доломитом и включают Mg-кутнагорит, марганцевый доломит, кварц, серицит, апатит, незначительное количество пирита, алабандина, манганита, неотокита, спессартина и др. Родохрозитовые руды преобладают, характеризуются оолитовой, сфероидальной, и зернистой структурой. В некоторых карбонатах марганца и сульфидах сохраненыstromatолитовые текстуры. Сфероидальные текстуры, выполненные апатитом и карбонатом марганца, представляют собой, по-видимому, цианобактериальные образования. В породах этого месторождения установлено 7 типов остатков бактерий [Hein et al., 1999]. Это указывает на образование фосфор-марганцевых руд в условиях богатой органической жизни.

В карбонатных породах и рудах марганца был изучен изотопный состав углерода и кислорода; общий предел вариаций величин $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) меняется от -11.2 до -4.1‰ , и $\delta^{18}\text{O}$ (SMOW) – от 17.3 до 22.7‰ – в карбонатах марганца, а в нерудных прослоях – от -12.5 до -0.4‰ и от 16.4 до 19.9‰, соответственно (рис. 8.62). Эти данные, так же как и для рассмотренных выше марганцевых руд, свидетельствуют об участии окисленного углерода органического вещества при формировании карбонатов месторождения и об интенсивно прошедших процессах последующего преобразования. Доказательством этого являются: 1) низкие значения величин $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных породах месторождения, 2) аналогичные вариации изотопного состава рудных и нерудных карбонатов и 3) обратная корреляционная зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержания марганца в породе (рис. 8.63).

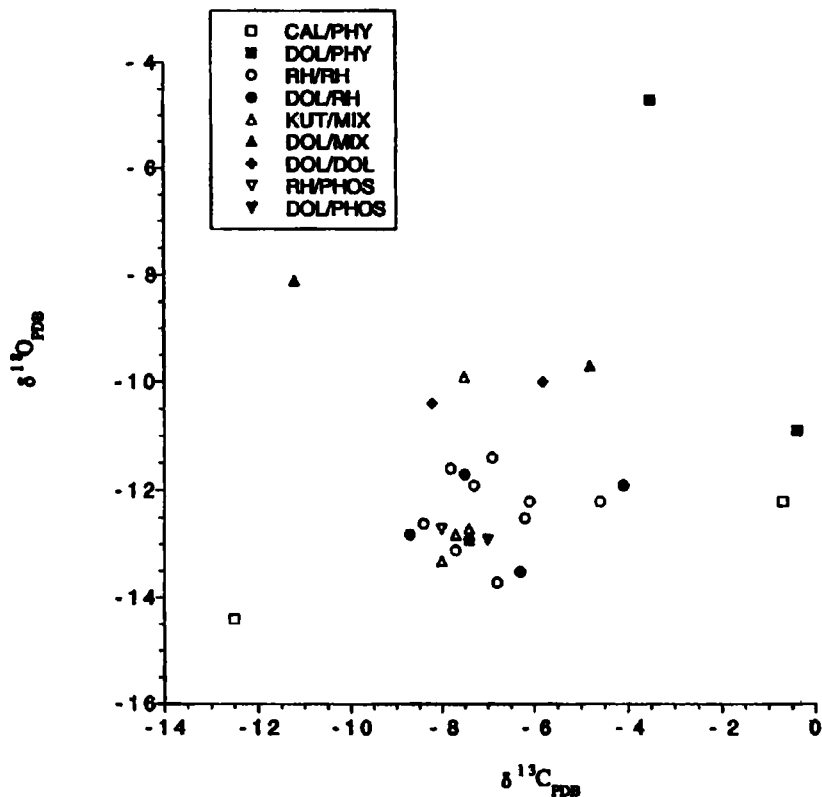


Рис. 8.62. $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в карбонатных марганцевых рудах месторождения Тяньтайшань (провинция Шаанкси, Китай) [Hein et al., 1999].

Таким образом, приведенные примеры месторождений марганца руд осадочно-диагенетического происхождения убедительно показывают, что в формировании марганцевых и марганецсодержащих карбонатов обязательно участвует окисленный углерод органического вещества (окисление $C_{орг}$ в процессе сульфат-редукции или микробное окисление за счет кислорода оксидов марганца). Их образование происходило преимущественно на стадии раннего диагенеза, во многих случаях и позже – в позднем диагенезе (начальные стадии катагенеза погружения).

В то же время, несмотря на общие закономерности марганцеворудного карбонатообразования на каждом конкретном месторождении этот процесс характеризуется собственными специфическими условиями, которые обусловлены палеоклиматическими, палеогеографическими, тектоническими и другими причинами. Поэтому общая схема формирования марганцевых руд, классически проявленная на месторож-

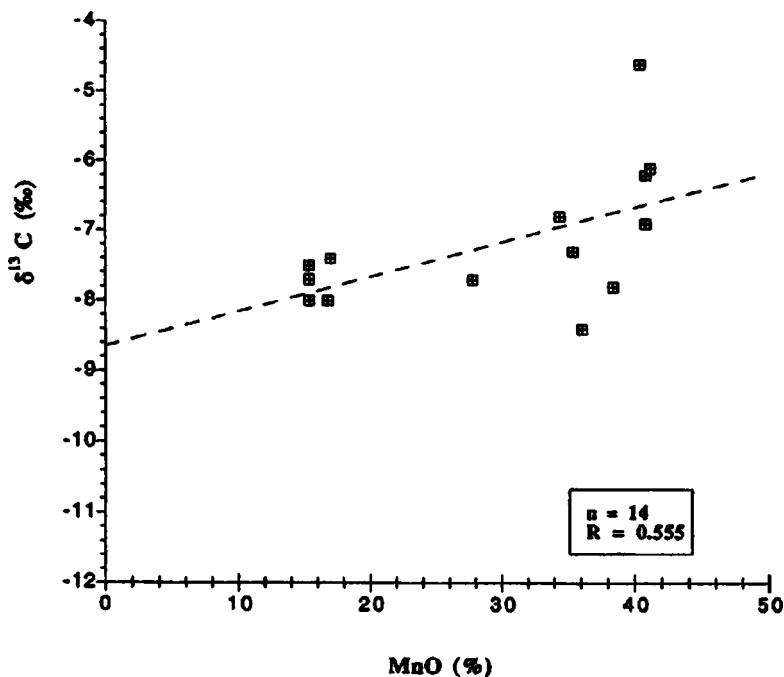


Рис. 8.63. Зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержания марганца в рудах месторождения Тяньтайшань (провинция Шаанкси, Китай) [Hein et al., 1999)].

дениях Южно-Украинского бассейна (Никопольское, Больше-Токмакское), не всегда в полной мере развита в пределах других бассейнов. Например, на некоторых месторождениях хорошо развиты прибрежные мелководные фации с рудами оксидов марганца (Чиатурское, Грузия). В других случаях (месторождения Северо-Уральского марганценосного бассейна, Моланго и др.) прибрежные оксидные рудные фации полностью отсутствуют; здесь образовывались преимущественно диагенетические карбонаты марганца.

Углекислотно-водная среда аутигенного марганцевого карбонатообразования зависела от палеогеографической обстановки и типа бассейна седиментации. Это проявилось в разнообразии исходных изотопных отношений кислорода неизменных карбонатов: более низких значений $\delta^{18}\text{O}$ для опресненных и с более высокими температурами минералообразования, и более высоких $\delta^{18}\text{O}$ – для бассейнов седиментации засушливого климата (с интенсивными процессами испарения) и более низкими температурами среды образования аутигенных карбонатов. Определенное влияние на изотопный состав кислорода в некоторых случаях могла оказывать насыщенность осадка органическим веществом и сульфидами (сульфатами), которые могли приводить к облегчению образующихся карбонатов легкими изотопами O^{16} .

8.2. Месторождения гидротермально-осадочного и гидротермального генезиса

Месторождения гидротермально-осадочного и гидротермального генезиса в породах земной коры распространены очень широко. Мелкие месторождения, рудопроявления и пункты марганцеворудной минерализации отмечаются практически во всех складчатых областях развития вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород разного возраста как стран бывшего СССР [Чухров, 1940; Марганцевые..., 1966, 1978, 1982; Гаврилов, 1967, 1972; Марганцево-железисто-кремнистая..., 1981; Авалиани, 1982; Соколова, 1982а, б; Вулканогенно-осадочные..., 1985; Железные..., 1985 и др.], так и за рубежом [Simposium..., 1956; The manganese deposits..., 1960; Geology..., 1980; Roy, 1981 и др.]. Однако по сравнению с осадочно-диагенетическими гидротермальным и гидротермально-осадочным путем не образуются колоссальных скоплений марганца; месторождения, как правило, мелкие и средние, редко – крупные. Первичные руды обычно являются железно-марганцевыми.

Следует отметить, что степень оруденения (концентрация марганца) на единицу площади на месторождениях этого типа в 5–20 раз выше, чем в осадочно-диагенетических, а фосфора – соответственно, на один-два порядка ниже (0.001–0.01%) чем в рудах, например, олигоценых месторождений Юга Украины (0.1–0.8%).

Месторождения гидротермально-осадочного типа отличаются разнообразием геологического строения и минерального состава рудных и вмещающих пород и изучены еще недостаточно, хотя имеют более чем вековую историю своего исследования. Двойственный характер процессов рудообразования при их формировании – вмещающих и рудных пород, обуславливает сложные сочетания в них признаков, характерных как для осадочных и вулканогенно-осадочных, так и собственно гидротермально-осадочных пород. Кроме этого во многих случаях гидротермально-осадочное рудообразование (накопление рудоносных илов) часто сменяется собственно гидротермальным, когда разгрузка рудоносных флюидов происходит внутри уже уплотненного осадка. В последнем случае формируются как стратиформные месторождения, так и жильные рудные тела.

Сложные соотношения экзогенного и эндогенного процессов минералообразования, меняющаяся в разных месторождениях удаленность фиксации рудного вещества (рудоотложение) от источника поступления рудных компонентов в водный бассейн, геологические взаимоотношения рудной толщи, вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород разного состава, характер источника марганца (вулканогенный, гидротермальный, подводное выветривание вулканических пород и др.), последующие процессы наложенной гидротермальной рудной и нерудной минерализации и т.д. приводят к формированию промежуточных (смешанных) или переходных генетических типов пород. Это обусловило существование разных классификаций месторождений, связанных с гидротермальной деятельностью: эксгальационно-осадочное, вулканогенно-осадочное, гидротермально-осадочное, собственно гидротермальное и всевозможные их разновидности.

Наиболее полная классификация месторождений, приуроченных к бассейнам, в которых проявлены процессы вулканизма, гидротермальной деятельности и вулканогенно-осадочной седиментации, приведена Н.С. Шатским [1954] и С. Роем [Roy, 1981]. С. Рой в упомянутой работе выделяет три группы месторождений, связанных с соответствующими марганценосными формациями.

1. Месторождения зеленокаменной группы; *формации: зеленокаменная* (месторождения среднего эоцена полуострова Олимпик, штат Вашингтон, США; месторождения нижнего и среднего девона Магнитогорского синклинория, восточный склон Южного Урала: Кусимовское, Клевакинское и др.; месторождение верхнемелового – среднеэоценового возраста Тарантана, провинция Ориенте, Куба; группа месторождений среднего эоцена – среднего миоцена острова Вити-Леву в архипелаге Фиджи, южная часть Тихого океана; группа палеозойских и мезозойских месторождений Японии на островах Хокайдо, Кюсю и Сикоку; пермско-юрские месторождения районов Нортленд и Окленд в Новой Зеландии); *джаспероидная* (каменноугольно-пермские месторождения горы Асио, Китаками и поднятия Тамбо, Япония; месторождения Парсеттан и Фалетта верхней юры, Швейцарские Альпы; группа месторождений верхнеюрской–верхнемеловой Францисканской формации, шт. Калифорния, США и др.), *кремнисто-сланцевая* (месторождения Бирримской системы нижнего протерозоя Ганы, Берега Слоновой Кости, Верхней Вольты, восточной Либерии и Гвинеи; докембрийской серии Ансонго в Мали; месторождение Келлервальд нижнего карбона, Германия; и др.).

2. Порфирово-кремнистая группа; *формации: порфировая* (группа докембрийских месторождений провинции Вермланд в центральной Швеции: Лонгбан, Харстиген, Пайсберг, Сью и др.; позднедокембрийские месторождения Тьюин, Мигоуден, Офрон и Айдикл, Марокко; месторождение Сан-Франциско среднетретичного возраста, Мексика; группа месторождений раннемеловой формации Аркуэрос и Куэбрада-Маркуэза провинции Коквимбо, Чили; месторождения Пожарово, Клисуре и др. раннемелового возраста Болгарии, Софийский округ; марганцевые месторождения позднемелового возраста тектонических зон Кафан и Алаверди Армении; Дурновское месторождение нижнего кембрия, Салаирский хребет, Западная Сибирь; группа раннекаменноугольных месторождений Иберийского полуострова Испании и Португалии; и др.), *кремнисто-карбонатная* (позднедевонско-раннекаменноугольные месторождения Атасуйского района Центрального Казахстана: Каражал, Большой Ктал, Жайрем, Жомарт, Камыс, Ушкатын I, II, III, и др.).

3. Ассоциация марганца и цветных металлов на метаморфизованных вулканогенно-осадочных месторождениях. Сюда относятся месторождения зоны гипергенеза, развитой по полиметаллическим рудам (преимущественно свинцовым и свинцово-цинковым), в составе которых марганец содержится в подчиненных, но довольно существенных количествах (месторождение раннепротерозойского возраста Брокен-Хилл, Австралия; докембрийские месторождения Франклин и Стерлинг-Хилл, шт. Нью-Джерси, США; рудные залежи месторождения Лонгбан в Швеции и Нода-Тамагава в Японии; свинцово-цинковые залежи Атасуйского района Центрального Казахстана и др.).

Приведенная выше классификация базируется на ассоциациях разного типа вмещающих пород и рудного вещества и, в целом, не имеет генетической основы. Остаются неясными принципиальные отличия в генезисе марганцевых пород и руд выделенных формаций, источник марганца, условия и время образования рудных минералов, их стадийность.

Во многих случаях кроме оксидов (реже – гидроксидов) марганца (и железа) развиты карбонаты и сульфиды марганца. Эти минералы образуются в принципиально разных условиях и могут иметь разное происхождение и разный источник вещества (как для железа и марганца, так и для углекислоты карбонатов).

Образование марганцевых (железо-марганцевых) руд рассматриваемого типа во многих случаях обусловлено субмаринной разгрузкой металлоносных гидротермальных растворов. Рудное вещество на определенных геохимических барьерах выпадает в осадок; образующиеся металлоносные илы претерпевают, как правило, соответствующие диагенетические превращения с образованием тех или иных гидротермально (вулканогенно)-осадочных пород.

В данном случае состав вмещающих осадков (пород) бассейна седиментации (карбонатно-терригенно-вулканогенно-осадочных пород) не имеет принципиального значения. Привносимое в осадок с гидротермальными растворами рудное и нерудное вещество в условиях субмаринной разгрузки может накладываться на любые фации вулканогенных, вулканогенно-осадочных, терригенно-осадочных и карбонатных и других пород и их парагенетические ассоциации.

Кроме этого, источники рудных компонентов металлоносных гидротермальных растворов, разгружающихся непосредственно в гидросферу бассейна седиментации, также могут быть разными по происхождению – быть заимствованными из разных по составу и генезису пород вмещающего разреза: вулканиты, осадочные породы, а также привноситься с нефтяными водами, с рассолами и др. В любом случае образование первичных рудных осадков будет принципиально одинаковым, т.е. гидротермально-осадочным, с последующим преобразованием в зоне диагенеза. Во многих случаях позже – на постраниагенетической стадии литогенеза, наблюдается метасоматическое и гидротермальное преобразование рудоносной осадочной породы, часто с привносом новых порций рудного вещества.

В изотопном отношении марганцевые породы месторождений рассматриваемого типа, за некоторыми исключениями, изучены еще недостаточно. Наши работы касались изучения изотопного состава только карбонатов. Очевидно, что изотопный состав оксидов и гидрооксидов железа и марганца ($\delta^{18}\text{O}$, δD), а также сульфидов ($\delta^{34}\text{S}$) и рудовмещающих пород также включает в себе важную генетическую информацию.

В качестве модельных примеров месторождений марганцевых руд гидротермально(вулканогенно)-осадочного генезиса могут служить наиболее изученные в изотопном отношении некоторые месторождения Магнитогорского синклинория Южного Урала и Парнокское железо-марганцевое месторождение Предуралья. Модельным примером могут служить также и девонские месторождения Центрального Казахстана.

8.2.1. Гидротермально-осадочные месторождения Южного Урала

На Южном Урале, в пределах западного борта Магнитогорского палеовулканического пояса со второй половины XIX века было выявлено несколько десятков марганцевых месторождений, объединяемых в так называемую примагнитогорскую или восточно-башкирскую группу (рис. 8.64). Подавляющее большинство исследователей относит эти объекты к гидротермально-осадочному генетическому типу [Херасков, 1951; Варенцов, Рахманов, 1974; Калинин, 1978; Контарь и др., 1999; Михайлов, 2001 и др.]. Этот вывод подтверждается многочисленными геологическими и петрографическими материалами и сейчас практически ни у кого не вызывает сомнений.

В составе марганцевых руд некоторых месторождений (Кожаевское, Уразовское, Биккуловское, Казган-Таш, Кызыл-Таш, Южно-Файзулинское и др.) в качестве глав-

ных минералов присутствуют карбонаты – родохрозит, марганцовистый кальцит и кутнагорит. Данные минералы не характерны для гидротермальных марганцевых отложений современного океана, состоящих в основном из оксидных фаз. Отсюда следует, что карбонаты образуются, скорее всего, на постседиментационных этапах развития месторождений. Для подтверждения этого предположения, а также для уточнения условий генезиса месторождений в целом необходимо было установить природу сосредоточенной в марганецсодержащих породах углекислоты. С этой целью был изучен изотопный состав углерода и кислорода в карбонатсодержащих марганцевых рудах наиболее изученных месторождений – Южно-Файзулинском, Кызыл-Ташском и Биккуловском [Кулешов, Брусницын, 2004, 2005; Брусницын и др., 2009].

Результаты изотопных исследований позволили выявить на Южно-Файзулинском месторождении новый механизм формирования карбонатных марганцевых руд. Его главная особенность заключается в том, что в образовании родохрозита участвует углерод окисленного метана.

Месторождения Южно-Файзулинское и Кызыл-Таш. Краткая геологическая характеристика. Геологические строение и петрография этих месторождений, а также модели седиментации рудоносных отложений детально охарактеризованы в литературе [Брусницын и др., 2000; Старикова и др., 2004; Брусницын, Жуков, 2005]. Поэтому ниже отметим лишь некоторые важные моменты.

Месторождения приурочены к толще вулканитов и вулканогенно-осадочных пород, накопившихся обстановке островной дуги (Западно-Магнитогорской) и примыкающего к ней с востока междугового бассейна (Сибайского). Вулканогенная толща имеет двух ярусное строение (рис. 8.65) [Серавкин и др., 1992; Брусницын и др. 2009]. Нижний, эмско-эйфельский ярус нижнего и среднего девона, сформирован на этапе активных вулканических извержений и сложен преимущественно эффузивами риолит-базальтовой и андезит-базальтовой формаций. Верхний, эйфельско-нижнекарбонный, образован в период затухания магматической деятельности в ходе эрозии вулканических построек и связанного с этим процессами седиментации эдафогенного, гидротермального и органогенного материала. В его составе выделяются кремнистый, тефро-терригенный, терригенный и карбонатно-терригенный комплексы. К породам нижнего структурного яруса приурочены медно-цинково-колчеданные месторождения, верхнего – большое число незначительных по масштабам гидротермально-осадочных месторождений марганца.

Южно-Файзулинское месторождение локализовано в кремнистых отложениях бугулыгьрского горизонта (D_2ef), накопившихся в глубоководных (ниже уровня карбонатной компенсации) впадинах междугового бассейна [Зайков и др., 2002]. Месторождение Кызыл-Таш приурочено к отложениям более высокого стратиграфического уровня – к тефро-терригенным осадкам улутауской свиты ($D_3zv - D_3fr_1$).

Характерной чертой строения этих месторождений является тесная пространственная и генетическая связь линзовидных марганцеворудных залежей с телами брекчевидных гематит-кварцевых пород – джасперитов (рис. 8.66). По современным представлениям джаспериты рассматриваются как литифицированные аналоги кремнисто-железистых отложений, формирующихся на поверхности морского дна в местах просачивания низкотемпературных растворов [Зайкова, Зайков, 2003; Cregar et al., 1982; Ashley, 1989 и др.]. Ассоциация марганцевых руд с джасперитами считается одним из признаков накопления рудоносного осадка вблизи гидротермального источника.

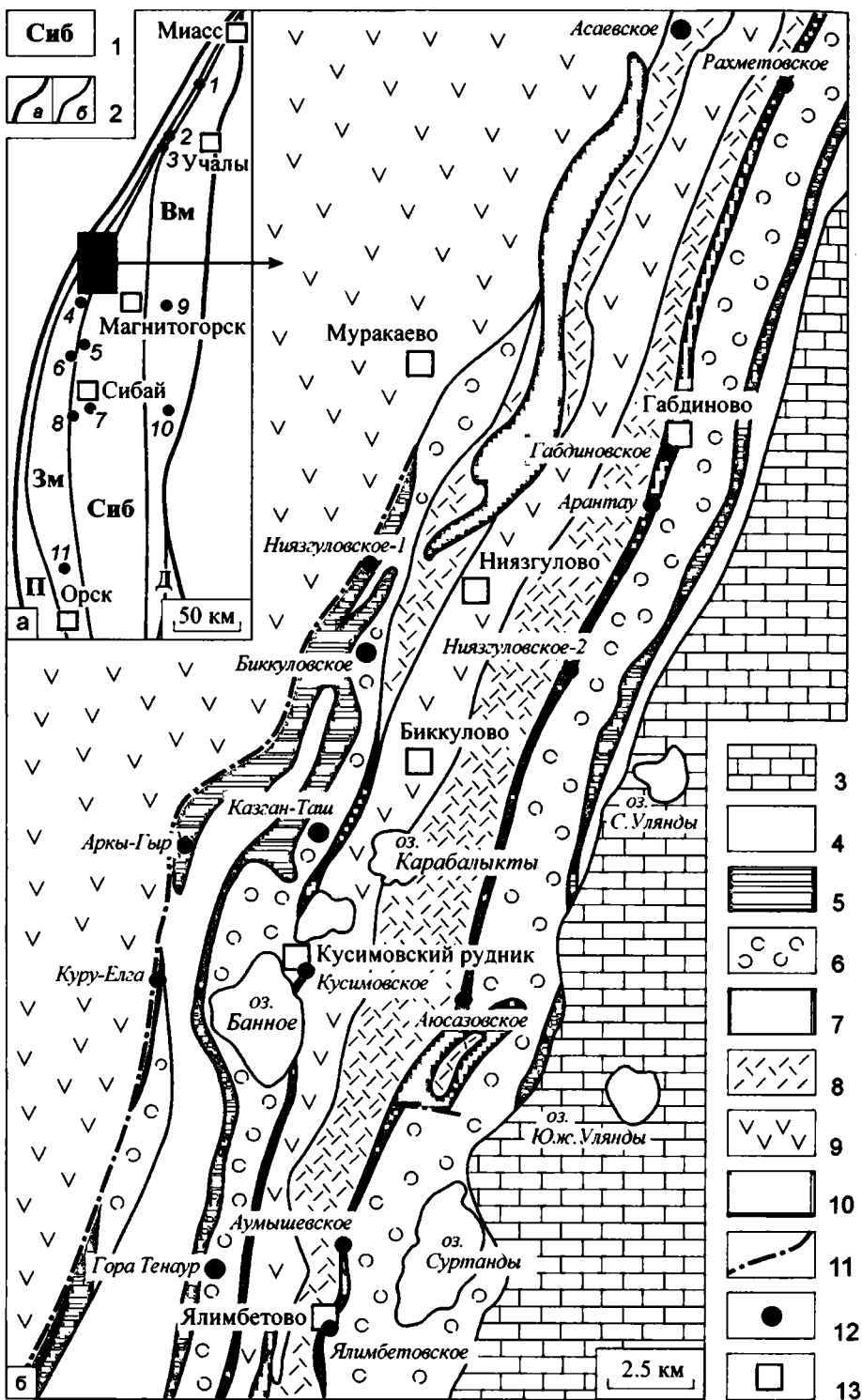


Рис 8.64. Схемы размещения главных марганцевых месторождений Магнитогорского палеовулканического пояса (а) и геологического строения района Биккуловского месторождения (б) [Брусницын и др., 2009].

1 – палеогеодинамические зоны (П – Присакмарская, фрагмент аккреционной призмы, Зм – Западно-Магнитогорская островная дуга, Сиб – Сибайский междуговой бассейн, Вм – Восточно-Магнитогорская островная дуга, Д – Домбаровский задуговой бассейн); 2 – границы (а – Магнитогорского палеовулканического пояса, б – палеогеодинамических зон); 3–9 – стратифицированные отложения: 3 – зилаирская ($D_3fm - C_1t$), березовская (C_1t) и кизильская (C_1v) свиты: известняки, алевролиты, песчаники, глинистые сланцы, 4 – колтубанская свита (D_3fm): вулканомиктовые конгломераты, песчаники, глинисто-кремнистые сланцы, 5 – мукасовский горизонт (D_3fr): кремнистые сланцы, 6 – улугтауская свита ($D_2zv - D_3fr_1$): вулканомиктовые песчаники и гравелиты кислого и среднего состава, 7 – бугулыгирский горизонт (D_2ef_2): джаспериты, яшмы, алевролиты, 8 – карамалыташская свита (D_2ef): базальты, риолиты и их туфы, прослой яшм, 9 – ирендыкская свита ($D_1em - D_2ef$): порфириды базальтового, андезит-базальтового состава; 10 – серпентиниты; 11 – крупные разломы; 12 – месторождения марганцевых руд; 13 – города и поселки.

Цифрами на схеме а обозначены месторождения: 1 – Кожаяевское, 2 – Тетраук, 3 – Уразовское, 4 – Кызыл-Таш, 5 – Мамилинское, 6 – Губайдулинское, 7 – Янзигитовское, 8 – Северо-, Средне- и Южно-Файзулинское, 9 – Бахтинское, 10 – Лисьи Горы; 11 – Репино-Крутороженское.

Схемы составлены А.И. Брусницыным по материалам: а – Е.С. Контаря и Л.Е. Либаровой [1997], Е.С. Контаря и др. [1999]; б – О.А. Нестояновой и Д.Г. Жиганова [Карта..., 1958] с исправлениями.

На Южно-Файзулинском месторождении джаспериты образуют цепочку небольших (2–3 м) по мощности линзовидных тел, слагающих основание бугулыгирского горизонта. Выше залегают тонкополосчатые сургучно-красные яшмы, которые затем вверх по разрезу и по латерали постепенно сменяются сероцветными кремнистыми алевролитами. Общая мощность силицитовой пачки в районе месторождения достигает 15–20 м.

Марганцевая минерализация установлена на двух участках месторождения: южном и северном. Наибольший интерес представляет южный участок. Марганцевые руды здесь слагают уплощенно-линзовидное, пластообразное тело с размерами 220 м по простиранию, более 150 м по падению и до 3 м по мощности. Северный фланг марганцевой залежи непосредственно перекрывает джаспериты и сам перекрывается сургучными яшмами; а в южном направлении, где красноцветные силициты быстро выклиниваются, рудное тело продолжается полностью в серых кремнистых алевролитах. Второй (северный) участок существенно меньше по масштабам. Он представляет собой небольшой (до 0.5 м мощностью) фрагмент монотонной яшмовой пачки, содержащий тонкие (до 1.5 см) линзочки и прослойки браунита (редкие для данного месторождения браунитовые руды в настоящей работе не рассматриваются).

Интересной особенностью Южно-Файзулинского месторождения является находка хорошо сохранившихся реликтов пригидротермальной фауны [Жуков и др., 1998; Жуков, Леонова, 1999]. Органогенные остатки обнаружены на небольшом участке в кровле джасперитовой линзы. Они представлены в основном полыми слепками раковин криноидей, брахиопод, гастропод, ругоз, табулят, ортоцератид и др.; вокруг которых наблюдаются гематит-кварцевые корки колломорфной и сферолитовой структуры, являющиеся характерным признаком придонного бактериального обрастания организмов.

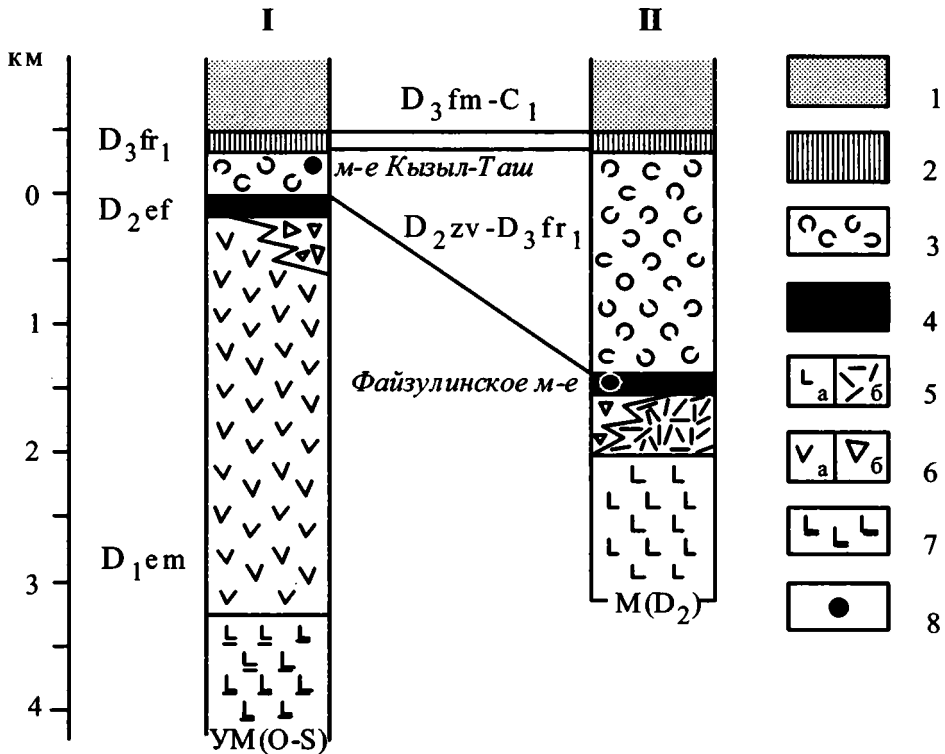


Рис. 8.65. Положение месторождений Южно-Файзулинское и Кызыл-Таш в формационных колонках вулканических зон Магнитогорского пояса (составил А.И. Брусницын [Кулешов, Брусницын, 2005]). 1-7 – стратифицированные отложения: 1 – зилаирская и колтубанская свиты: терригенный и терригенно-карбонатный комплексы, 2 – мукасовский кремнистый горизонт, 3 – улутауская свита: тefро-терригенный комплекс, 4 – бугулыгырский кремнистый горизонт, 5 – карамалытагшская свита: а – базальтовый комплекс, б – риолит-базальтовый комплекс, 6 – ирендыкская свита: а – андезит-базальтовый комплекс, б – олистостромовый вулканогенно-осадочный комплекс, 7 – поляковская свита: базальтовый комплекс; 8 – марганцевые месторождения. Римскими цифрами обозначены вулканические структуры: I – Ирендыкская в составе Западно-Магнитогорской палеоостровной дуги, II – Карамалытагшская в составе Сибайского палеомеждугтового бассейна. Заглавными буквами указан характер фундамента: УМ – ультрамафический, М – мафический.

На месторождении Кызыл-Таш джаспериты слагают крупное линзовидное тело с видимыми размерами 350 м по простиранию и до 60 м по мощности, согласно залегающее в толще вулканомиктовых песчаников. В центральной части кровля джасперитовой залежи осложнена двумя раздувами, разграниченными узкими прогибами, благодаря которым морфология рудоносного тела соответствует пологой холмообразной постройке с двумя вершинами. Марганцевая минерализация сосредоточена в кровле джасперитовой постройке. Рудные залежи имеют деформированную линзовидную форму и локализуются в депрессиях палеогидротермального холма – в перегибах ре-

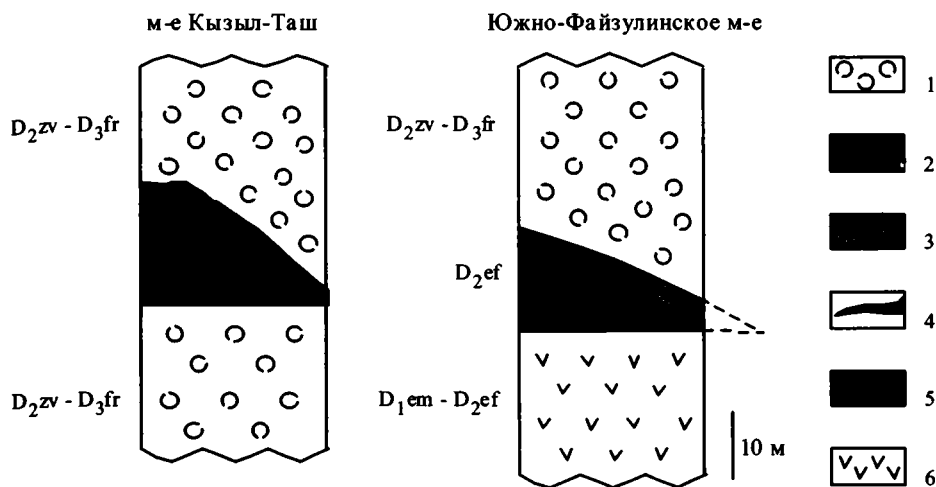


Рис. 8.66. Стратиграфические колонки марганцевых месторождений (составил А.И. Брусницын [Кулешов, Брусницын, 2005]).

1 – улугтауская свита: ритмичное переслаивание вулканомиктовых песчаников, кремнистых алевролитов и аргиллитов; 2-5 – бутулыгырский горизонт (D_{2ef}): 2 – яшмы сургучно-красные, 3 – кремнистые алевролиты серые, 4 – марганцевые руды, 5 – джаспериты; 6 – ирендыкская свита: порфириты базальтового и андезит-базальтового состава, их лавобрекчии, гиалокластиты.

льефа южного и северного склонов, а также в его центральной части в прогибе между двумя вершинами. В настоящее время на месторождении сохранены пять рудных линз. Протяженность самой крупной из них достигает 60 м при мощности до 2 м.

Таким образом, оба месторождения являются типичными для Южного Урала и многих других складчатых регионов примерами зональных палеогидротермальных построек с железо-кремнистым (джасперитовым) ядром и марганцевыми залежами на периферии.

Петрография марганцевых руд. На всех месторождениях марганцевые руды представлены слабо окисленными в приповерхностных зонах оксидно-карбонатно-силикатными породами [Брусницын и др., 2009]. Это мелкозернистые образования, строение и состав которых несут в себе признаки нескольких геологических процессов. С одной стороны, в рудах преобладают типично седиментогенно-диагенетические текстуры и структуры – полосчатые, линзовидно-слоистые, пелитовые, глобулярные, колломорфные, сферолитовые, реликтивно-органогенные и их переходные разновидности. Но, вместе с тем, в рудах наблюдаются и явные признаки преобразования в условиях повышенных температур и давления (метаморфизма). К ним относятся наличие мозаичных, гранобластных и сноповидных структур, прожилково-сетчатых и тацитовых текстур, а также широкое развитие силикатов марганца (родонита, тефроита, гранатов и др.).

В составе марганцевых руд преобладают гаусманит, карбонаты, кварц и многочисленные силикаты. Причем содержания карбонатов и силикатов на

рассматриваемых месторождений существенно отличаются, что обусловлено, прежде всего, разной концентрацией главных компонентов в исходном рудоносном осадке.

Минералогическое разнообразие руд Южно-Файзулинского месторождения контролируется, главным образом, распределением в них двух резко доминирующих элементов – марганца и кремния; присутствие других элементов сказывается в основном на появлении второстепенных и аксессуарных фаз. Ведущими силикатами марганца в этих рудах являются пирооксмангит, кариопилит, риббеит, тефроит, реже встречаются родонит, аллеганит, спессартин, парсеттенсит, пиросмалит и другие. Среди карбонатов резко преобладает родохрозит, а кальцит и кутнагорит относятся к редким минералам. По соотношению главных минералов выделяются несколько разновидностей руд. Самые богатые руды сложены гаусманитом, тефроитом, риббеитом и родохрозитом. При постепенном уменьшении концентраций марганца и повышении кремния руда сначала приобретает кариопилит-риббеит-родохрозит-тефроитовый состав, затем родохрозит-пирооксмангитовый и наконец – родохрозит-пирооксмангит-кварцевый или реже пирооксмангит-кварц-кариопилитовый. Кроме того, встречаются практически мономинеральные родохрозитовые и пирооксмангитовые породы. Наиболее распространены на месторождении родохрозит-пирооксмангитовые и родохрозит-пирооксмангит-кварцевые руды [Брусницын и др., 2009].

Для руд месторождения Кызыл-Таш помимо высокого содержания марганца и кремния характерны также значительные концентрации железа и кальция, а в отдельных участках и алюминия. В числе силикатов здесь преобладают родонит, тефроит, кариопилит и андрадит, менее широко распространены гроссуляр, парсеттенсит, манганаксинит и другие. Из карбонатов в почти равном количестве присутствуют родохрозит, кальцит и кутнагорит. Кроме того, к главным минералам относится также гематит, реже выявляется магнетит. По минеральному составу на месторождении выделены несколько разновидностей руд. Самые распространенные из них кариопилит-карбонат-тефроитовые, родонитовые, кальцит-родонит-кварцевые, андрадит-родонитовые и родонит-гематит-андрадитовые. Встречаются также кариопилитовые, родонит-гроссуляр-кариопилитовые, кариопилит-родонит-тефроитовые и эпидот-родонитовые руды.

Химический состав карбонатов каждого из месторождений представлен на тройной диаграмме (рис. 8.67) [Брусницын и др., 2009]. На Южно-Файзулинском месторождении резко преобладают родохрозиты (содержание марганца чаще всего выше 90 моль.% $MnCO_3$) с небольшими примесями кальция, магния и железа. В то же время в карбонатах месторождения Кызыл-Таш установлены широкие вариации количества марганца и кальция. При этом концентрация марганца в родохрозитах не превышает 83 моль.% $MnCO_3$.

Изучение пространственно-возрастных взаимоотношений между минералами позволяет реконструировать важнейшие этапы формирования марганцевых руд. Результаты наблюдений указывают на то, что изначально марганец накапливался преимущественно в оксидной форме, как это имеет место в современных гидротермальных отложениях. На стадии диагенеза рудоносного осадка основная масса оксидов была замещена карбонатами. Восстановленные реликты исходно осадочных оксидов марганца наблюдаются в породе в виде изометричных или неправильных по конфигурации (размером 1–3 см в поперечнике) обособлений гаусманита, с поверхности интенсивно корродируемых родохрозитом. Причем скопления гаусманита встречаются только в рудах с максимальным содержанием марганца (до 72% MnO), во всех же других участках оксиды полностью вытеснены карбонатами.

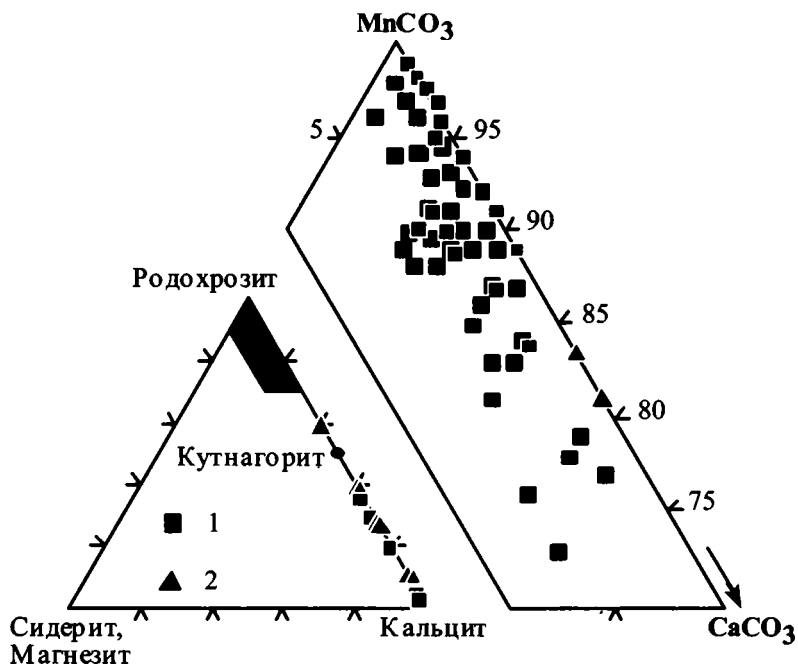


Рис. 8.67. Состав карбонатов из марганцевых месторождений Южного Урала (составил А.И. Брусницын [Кулешов, Брусницын, 2005]).

Месторождения: 1 – Южно-Файзулинское, 2 – Кызыл-Таш.

О постседиментационном (по-видимому, раннедиагенетическом) генезисе карбонатов могут свидетельствовать также и особенности их морфологии. В этом отношении наиболее показательны Южно-Файзулинское месторождение. Для него характерны родохрозитовые агрегаты с пелитовой, микрозернистой мозаичной или, значительно чаще, сферолитовой структурой (рис. 8.68). В последнем варианте объем породы практически нацело заполняется относительно крупными (0.3–2 мм в поперечнике) сферолитами, которые сформированы расходящимися от центра нитевидными индивидами родохрозита. Сферолиты часто имеют концентрически-зональное строение, выраженное в ритмичном колебании содержания кальция и марганца в карбонате, а также в появлении иногда тончайших (около 0.01 мм) кварцевых оболочек.

Образование подобных сферолитов родохрозита происходило, по-видимому, не на стадии седиментации марганецсодержащих отложений. Обстановка метаморфизма также не благоприятна для роста нитевидных индивидов, поскольку при продолжительном термальном воздействии иглы карбоната должны были перекристаллизоваться в более крупные зерна. Обычно рост сферолитов происходит в вязкой (коллоидальной) среде и при большом пересыщении минералообразующего раствора [Краснова, Петров, 1997]. Подобным условиям ближе всего отвечают процессы диагенеза.

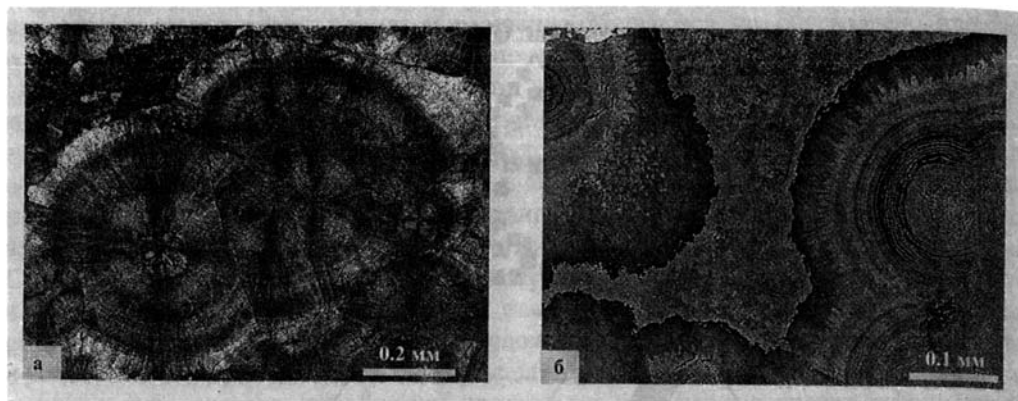


Рис. 8.68. Сферолитовые агрегаты родохрозита (фото А.И. Брусницына).

а) шлиф, николи скр.; б) РЭМ-фото (черные участки – кварц, темно-серые – обогащенный кальцием родохрозит, светло-серые – обогащенный марганцем родохрозит, однородная серая масса – пелитовый родохрозит).

Этот вывод дополнительно подтверждается находкой точно таких же, как на Южном Урале родохрозитовых сферолитов в марганцевых рудах месторождения Оброчиште (Болгария), становление которого завершилось на стадии диагенеза [Алексиев, 1959]. По всей видимости, карбонатные сферолиты на Южно-Файзулинском месторождении также имеют раннедиагенетическое происхождение, а их хорошая сохранность указывает на относительно низкую степень метаморфизма марганцевых пород.

На месторождении Кызыл-Таш родохрозитовые сферолиты не обнаружены. Карбонаты здесь чаще всего формируют агрегаты пелитовой или мозаичной структуры. При этом взаимоотношения родохрозита с гаусманитом такие же, как и на Южно-Файзулинском месторождении. Поэтому кызылташский родохрозит также имеет, по видимому, раннедиагенетическую природу.

При более глубоких метаморфогенных преобразованиях в рудах кристаллизовались многочисленные силикаты марганца. По нашим оценкам [Кулешов, Брусницын, 2005], максимальные значения температуры и давления метаморфизма марганцевых отложений составляют 250°C и 2.5 кбар, соответственно. Такие цифры хорошо согласуются с общим РТ-уровнем преобразования вулканогенно-осадочных толщ региона, который не превышает границ пренит-пумпеллитовой фации [Медноколчеданные..., 1985].

Изотопные данные и их интерпретация. Полученные изотопные данные для карбонатов рассматриваемых месторождений приведены в табл. 8.16 и 8.17 и показаны на рис. 8.69. Из них следует, что изученные кальциты и родохрозиты характеризуются широкими вариациями величин изотопного состава, которые для $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) составляют от -51.4 до -10.8, а для $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) – от 14.4 до 21.4. Причем изотопные характеристики карбонатных минералов разных месторождений существенно отличаются между собой.

Наиболее низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (от -51.4 до -28.9‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (от 15.5 до 18.7‰), т.е. наиболее легким изотопным составом, характеризуются родохрозиты Южно-Файзулинского месторождения. Такие изотопные характеристики углерода сегодня

Таблица 8.16

Химический (мас. %) и изотопный (‰) состав разных типов марганцевых руд Южно-Файзулинского месторождения,
Ю. Урал (составил А.И. Брусницын)

Компоненты	Родохрозит-тефроит- риббит-гаусманитовые				Кариопилит-риббит- родохрозит-тефроитовые		Родохрозит- пироксмангитовые		
	Фз-13-97	Фз-14-97	Фз-22-98	Фз-65-00	Фз-61-00	Фз-63-00	Фз-9-97	Фз-64-00	Фз-67-00
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	17.80	13.40	10.50	22.90	25.30	24.40	19.90	32.90	43.50
TiO ₂	0.02	0.05	0.03	0.03	0.05	0.03	0.18	0.22	0.20
Al ₂ O ₃	0.45	0.55	0.29	1.50	0.90	1.10	2.80	3.20	3.40
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	0.58	0.64	0.84	0.65	0.62	0.88	1.80	3.40	3.60
MnO ^{общ}	62.40	72.20	66.70	65.50	58.70	58.30	49.20	39.50	38.10
MgO	1.50	2.90	1.80	0.87	1.10	0.74	3.60	4.70	4.00
CaO	1.30	1.00	1.60	1.50	2.30	2.00	2.50	2.50	2.10
Na ₂ O	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	<0.01	<0.01	0.33	0.22
P ₂ O ₅	0.17	0.14	0.17	0.07	0.07	0.12	0.10	0.10	0.11
П.п.п.	16.00	9.00	17.90	7.10	10.90	12.50	19.60	13.10	4.90
Сумма	100.22	99.88	99.83	100.12	100.04	100.07	99.68	99.95	100.13
δ ¹³ C (PDB) Rd	-44.8	-36.4	-51.4	-29.2	-28.9	-30.2	-37.3	-34.4	-42.4
δ ¹⁸ O (SMOW) Rd	16.7	16.6	18.3	15.5	15.9	15.5	16.1	16.2	18.1

Таблица 8.16 (окончание)

Компоненты	Родохрозит-пироксмангитовые			Родохрозит-пироксмангит-кварцевые		Родохрозит-кварцевые	
	Фз-20-98	Фз-21а-98	Фз-21б-98	Фз-50-99	Фз-68-00	Фз-66а-00	Фз-66б-00
	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	37.50	41.10	49.70	63.00	60.70	60.10	11.40
TiO ₂	0.05	0.02	0.03	0.05	<0.01	<0.01	0.09
Al ₂ O ₃	0.96	0.58	1.00	5.10	0.92	0.38	1.80
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	1.30	1.10	1.40	1.30	1.00	0.68	2.30
MnO ^{общ}	49.50	49.00	37.70	16.90	23.50	21.20	45.60
MgO	1.40	1.10	0.78	1.20	1.90	0.69	2.50
CaO	3.40	2.70	1.80	2.90	2.70	3.30	7.00
Na ₂ O	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20
K ₂ O	<0.01	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	0.04
P ₂ O ₅	0.13	0.06	0.09	0.06	<0.05	<0.05	<0.05
П.п.п.	5.85	4.69	7.84	9.70	9.20	13.90	29.50
Сумма	100.19	100.25	100.34	100.28	99.92	100.25	100.23
δ ¹³ C (PDB) Rd	-33.3	-33.8	-51.0	-40.2	-46.1	-30.0	-20.4
δ ¹⁸ O (SMOW) Rd	18.5	18.1	17.7	17.0	17.4	18.7	17.4

Анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре СРМ-25; аналитики В.В. Петров и Б.А. Цимошенко. Образцы: Фз-13-97, Фз-14-97, Фз-22-98, Фз-65-00 – родохрозит-тефроит-риббит-гаусманитовые породы; Фз-61-00, Фз-63-00 – карнопилит-риббит-родохрозит-тефроитовые породы; Фз-9-97, Фз-64-00, Фз-67-00, Фз-20-98, Фз-21а-98, Фз-21б-98 – родохрозит-пироксмангитовые породы (Фз-9-97 – агрегат, обогащенный родохрозитом, Фз-64-00 – агрегат, обогащенный гематитом и спессартином, Фз-67-00 – агрегат, обогащенный спессартином и халькопиритом, Фз-21б-98 – агрегат, обогащенный парсеттенситом); Фз-50-99, Фз-68-00 – родохрозит-пироксмангит-кварцевые породы; Фз-66а-00 и Фз-66б-00 – родохрозит-кварцевые породы, Фз-66а-00 – агрегат, обогащенный кварцем, Фз-66б-00 – агрегат, обогащенный родохрозитом); Фз-62-00 – пироксмангит-карнопилит-кварцевая порода; Фз-36-99 – гематит-браунит-кварцевая порода. При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в мас. % были переведены в атомные количества; минимальное содержание TiO₂ принималось за 0.01 мас. %.

Таблица 8.17

Химический (мас.%) и изотопный (‰) состав карбонатно-силикатных марганцевых руд месторождения Кызыл-Таш
(составил А.И. Брусницын)

Компонент	КТ-1-1	КТ-1-7	КТ-5-6	КТ-5-7	КТ-41	КТ-43-1	КТ-43-2	КТ-46-1	КТ-46-2	КТ-107/12	КТ-109/1	КТ-109/3	КТ-113	КТ-115/4	КТ-116	КТ-140
SiO ₂	61.30	47.40	19.60	24.00	46.10	41.50	41.90	39.30	40.40	39.60	33.30	33.40	30.20	25.30	18.60	32.90
TiO ₂	<0.01	0.02	0.25	0.06	<0.01	0.05	0.06	<0.01	0.03	0.11	0.14	0.17	0.10	<0.01	0.12	0.06
Al ₂ O ₃	0.48	2.50	1.40	1.20	0.90	0.98	0.55	1.00	1.20	6.90	3.40	4.10	2.60	0.55	0.91	1.80
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	0.88	1.20	3.80	1.50	1.80	5.20	6.80	12.40	5.80	3.10	4.50	6.30	7.60	5.40	3.70	4.00
MnO ^{общ}	14.60	31.60	53.12	56.84	37.50	32.90	35.30	26.40	31.30	37.20	39.20	30.20	36.70	24.10	54.40	41.80
MgO	0.37	0.68	0.54	0.64	0.33	0.59	0.62	0.53	0.53	0.96	1.60	0.98	1.10	0.72	0.55	0.94
CaO	14.10	11.20	10.10	9.00	11.80	14.70	11.50	18.40	13.70	7.80	11.40	19.30	10.50	28.30	13.30	12.00
Na ₂ O	<0.20	<0.20	0.53	0.70	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	<0.20	0.26	<0.20
K ₂ O	0.05	0.92	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02	0.02	0.07	0.05	<0.01	<0.01
P ₂ O ₅	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.07	0.07	<0.05	<0.05	0.06	0.07	0.07	0.07	<0.05	0.07	0.07
П.л.п.	7.60	2.90	7.70	4.80	0.97	3.70	2.80	2.10	6.40	3.80	6.10	5.40	10.70	14.90	7.10	6.40
Сумма	99.38	98.42	97.04	99.96*	99.40	99.69	99.61	100.13	99.86	99.56	99.73	99.94	99.64	99.32	99.01	99.98
δ ¹³ C (PDB) Cc	-19.1	-19.7	-	-	-15.4	-15.8	-15.9	-15.3	-14.4	-	-15.2	-18.1	-	-10.8	-	-15.9
δ ¹³ C (PDB) Rd	-	-	-28.0	-28.1	-	-	-	-16.1	-	-16.6	-15.8	-17.1	-12.8	-	-21.6	-
δ ¹⁸ O (SMOW) Cc	15.6	16.7	-	-	16.4	20.5	16.7	18.8	20.7	-	19.5	17.5	-	16.2	-	15.8
δ ¹⁸ O (SMOW) Rd	-	-	14.7	14.4	-	-	-	21.4	-	17.2	18.7	17.8	16.0	-	15.1	-

Анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре СРМ-25; аналитик В.В. Петров. Минеральные типы руд: КТ-116, КТ-5-7 и КТ-20 – кариопилит-карбонат-тефроитовый (* – в обр. КТ-5-7 установлено 1,20 мас. % ВаО); КТ-113 и КТ-44 – кариопилитовый; КТ-107-12 – родонит-гроссуляр-кариопилитовый; КТ-140 – кариопилит-родонит-тефроитовый; КТ-41 и КТ-1-7 – родонитовый; КТ-43-1, КТ-43-12 и КТ-115 – андрадит-родонитовый; КТ-46-1 и КТ-46-3 – родонит-гематит-андрадитовый; КТ-1-1 – кальцит-родонит-кварцевый. При расчетах петрохимических индикаторов содержания элементов в мас. % были переведены в атомные количества; минимальное содержание Al₂O₃ и TiO₂ принималось за 0.10 и 0.01 мас.% соответственно. Плотность пород (г/см³): обр. КТ-5-7 – 3.86; КТ-43-1 – 3.47; КТ-41 – 3.29; КТ-1-1 – 3.20.

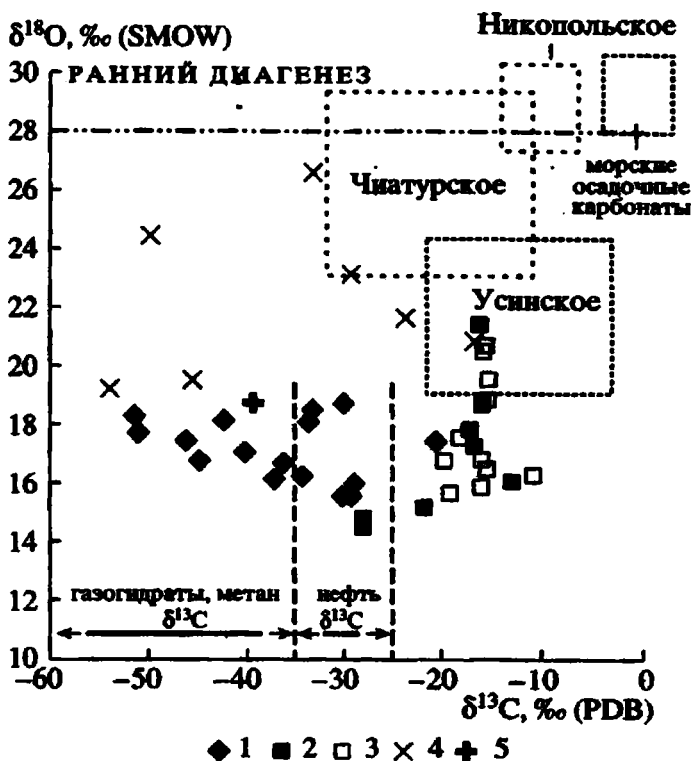


Рис. 8.69. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганцевых месторождений. Месторождения: 1 – Южно-Файзулинское; 2-3 – Кызыл-Таш (2 – родохрозит, 3 – кальцит); 4 – Ладд, Баккей (Калифорния); 5 – Дубль А Майн (Калифорния). Данные для месторождений Калифорнии заимствованы из работы [Hein, Kosky, 1987].

не свойственны распространенным группам карбонатного вещества земной коры. По этому признаку родохрозиты этого месторождения можно рассматривать как аномальные.

Изотопия углерода. В целом низкие величины $\delta^{13}\text{C}$ (вплоть до -51.4‰) присущи аутигенным карбонатам, образованным за счет уголекислоты микробияльного происхождения. Такая CO_2 является продуктом окисления органического вещества и метана в толще илового осадка на стадии раннего диагенеза или позже – в процессе позднего диагенеза (катагенеза) осадочной породы.

На каком именно этапе образования или преобразования рудоносных отложений происходило формирование обогащенных легким изотопом ^{12}C карбонатов марганца, по одним только изотопным данным судить трудно. Однако, опираясь на петрографические наблюдения, мы можем предположить, что их кристаллизация, вероятнее всего, происходила в толще илового осадка на стадии раннего диагенеза.

В зоне раннего диагенеза, как известно, разные группы углеводородного и карбонатного вещества в целом характеризуются низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$, которые могут варьировать в широких пределах (см. гл. 2).

Значения $\delta^{13}\text{C}$ в родохрозитах Южно-Файзулинского месторождения существенно отличаются от карбонатов марганца всех рассмотренных выше примеров. В большинстве изученных проб величина $\delta^{13}\text{C}$ заключена в области ниже -30.0% . Столь низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ характерны лишь для редкой группы аутигенных карбонатов, образующихся за счет углерода окисленного метана. В современном океане карбонаты подобного генезиса, обогащенные изотопно легким углеродом, установлены на участках придонной разгрузки CH_4 -содержащих флюидов и в областях развития газогидратов.

Например, такие карбонаты сегодня известны среди осадков Северного ($\delta^{13}\text{C} = -57.2 \dots -36.6\%$), Норвежского ($\delta^{13}\text{C} = -28.9\%$), Черного ($\delta^{13}\text{C} = -48 \dots -34\%$), Охотского ($\delta^{13}\text{C} = -47.5 \dots -49.2\%$), Аравийского ($\delta^{13}\text{C} = -44.8 \dots -38.7\%$) морей и в других участках Мирового океана [Hovland et al., 1987; Леин и др., 2000; Беленькая, 2003; Von Rad et al., 1996 и др.] Аналогичный механизм кристаллизации предлагается и для карбонатов из плейстоценовых песчаников северо-восточного континентального побережья США, в которых величина $\delta^{13}\text{C}$ изменяется от -60.0 до -52.1% [Hartway, Degens, 1969].

Приведенные и многие другие примеры относятся к безрудным существенно кальцитовым, арагонитовым или протодоломитовым осадкам. В марганцевых же залежах резко обогащенные изотопно легким углеродом ^{12}C карбонаты до сих пор отмечались лишь однажды; низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ (от -54.0 до -16.6%) зафиксированы в родохрозитах нескольких небольших гидротермально-осадочных проявлениях Калифорнии, приуроченных к глубоководным аргиллит-кремнистым отложениям францисканской серии - на месторождениях Ладд, Баккей и Дубль А Майн (Ladd, Buckeye, Double A Mine) [Hein, Koski, 1987]. По геологической обстановке и минералогии эти объекты очень близки к месторождениям Магнитогорского пояса. Сходными предполагаются также и условия их генезиса.

Родохрозит в калифорнийских месторождениях рассматривается как продукт диагенеза оксидно-марганцевых осадков, а низкие величины $\delta^{13}\text{C}$ в карбонате объясняются участием в его образовании метана. Причем американские исследователи полагают, что метан в данном случае не поступал в рудоносные отложения извне, а образовывался на месте в результате анаэробного окисления захороненного в осадке органического вещества.

Таким образом, полученные изотопные данные позволяют предположить, что метан (частично – этан, пропан) для родохрозитов Южно-Файзулинского месторождения служил главным, или даже единственным, источником углерода. В противном случае, как это отмечается на большинстве известных месторождений карбонатов марганца, заключенных в разрезах осадочных и вулканогенно-осадочных толщ, мы должны были наблюдать более широкий спектр вариаций $\delta^{13}\text{C}$ в сторону положительных величин по отношению к реально установленным.

Карбонаты месторождения Кызыл-Таш по сравнению с Южно-Файзулинскими характеризуются более тяжелым изотопным составом углерода: значения $\delta^{13}\text{C}$ меняются от -19.7 до -10.8% в кальцитах и от -28.1 до -12.8% в родохрозитах. Такие изотопные характеристики в целом близки к данным для карбонатов рассмотренных выше фанерозойских месторождений марганца Грузии, Украины, России, Китая, Мексики и др. и соответствуют рудам диагенетического, а также, как будет показано ниже (раздел 8.3), и метасоматического происхождения.

Источником углерода карбонатных минералов месторождения Кызыл-Таш служила, по-видимому, уголекислота смешанного происхождения. Основная ее часть связана с микробильным разложением захороненного в осадке органического вещества, поставившего преимущественно легкий изотоп ^{12}C . Причем не исключено, что процесс диагенеза сопровождался генерацией небольших количеств метана. Другая часть углерода, обогащенного тяжелым изотопом ^{13}C , поступала вместе с хемогенным и/или биогенным кальцитом (карбонатные раковины бентосных организмов) еще на стадии седиментации рудных отложений. Это отразилось на зависимостях химического и изотопного состава: пробы с более низким содержанием MnO (рис. 8.70 а) и более высоким содержанием CaO (рис. 8.70 б) характеризуются и более тяжелым изотопным составом углерода.

Изотопия кислорода. Изотопный состав кислорода аутигенных карбонатных минералов, образованных в зоне раннего диагенеза, должен быть близок (или аналогичен) составу седиментационных и органогенных карбонатов [Кулешов, 2001 а]. Установленные же нами значения $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганца этого месторождения значительно ниже, чем обычно свойственны диагенетическим карбонатам, но довольно типичны для минералов метаморфических (или метасоматических) пород [Кулешов, 1986а; Загнитко, Луговая, 1989; Кулешов, 2001в]. В частности, близкий к южноуральским карбонатам изотопный состав кислорода имеют родохрозиты и манганокальциты Усинского месторождения марганца Кузнецкого Алатау [Кулешов, Быч, 2002]. Поэтому можно полагать, что изотопный состав кислорода карбонатов Южно-Файзулинского и Кызыл-Ташского месторождений сформировался в ходе метаморфизма рудоносных толщ.

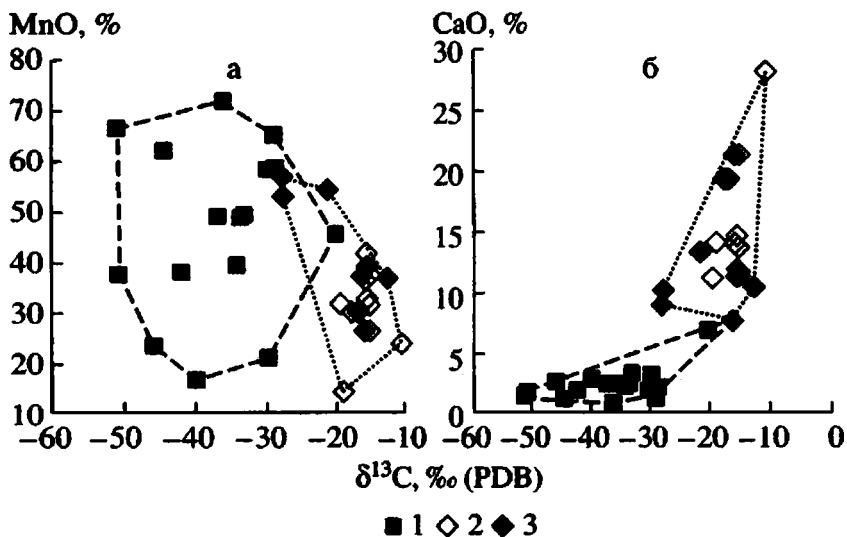


Рис. 8.70. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ в зависимости от содержания MnO (а) и CaO (б). Месторождения: 1 – Южно-Файзулинское; 2-3 – Кызыл-Таш (2 – родохрозит, 3 – кальцит).

Это предположение хорошо согласуется с результатами минералогических исследований: признаки метаморфогенных преобразований отчетливо проявлены как в минеральном составе, так и в структурно-текстурных особенностях марганцевых руд. В то же время ни на одном из рассматриваемых месторождений не установлено следов интенсивной метасоматической переработки вулканогенно-осадочных толщ, сопровождавшихся масштабным перемещением вещества в крупных блоках породы. Наблюдаются лишь узко локализованные области перераспределения местными поровыми растворами – марганца, кремния и углекислоты. Они выражены в виде небольших зон развития прожилковой пироксмангитовой, родонитовой, родохрозитовой и кварцевой минерализации, которые обычно приурочены к участкам тектонических деформаций рудного тела и не встречаются во вмещающих силицитах. Основной же объем марганцевых отложений, подстилающих и перекрывающих их пород сохранил без существенного изменения главные черты строения и химического состава исходных осадочных толщ.

Характер распределения величин $\delta^{18}\text{O}$ (см. рис. 8.69) дает основание предполагать, что родохрозиты Южно-Файзулинского месторождения были образованы в более узком температурном интервале при участии флюидов с более выдержанным изотопным составом кислорода по сравнению с карбонатами месторождения Кызыл-Таш. Сосуществующие кальцит и родохрозит в рудах последнего месторождения, по видимому, сингенетичны и были образованы (или преобразованы) в условиях, близких к изотопно-равновесным.

Если полагать, что изотопный состав метаморфических флюидов был близок к составу морской воды ($\delta^{18}\text{O} \approx 0$), тогда температура преобразования карбонатов могла составлять 90–100°C [Friedman, O'Neil, 1977]. Если же флюиды характеризовались более высокими величинами $\delta^{18}\text{O}$, то эти температуры должны были быть существенно выше. Преобразование изученных карбонатов могло осуществляться при температурах около 250°C (пик метаморфизма южноуральских месторождений). В этом случае для приобретения карбонатами зафиксированных значений $\delta^{18}\text{O}$ изотопный состав кислорода флюидов должен был быть близким к 8–10‰, что не противоречит изотопным данным для вод метаморфогенного генезиса.

Можно предположить также и другой вариант: изотопный состав кислорода сохранился с момента образования родохрозитов в зоне раннего диагенеза и не изменялся в условиях последующих метаморфогенных процессов. В этом случае мы должны будем принять, что карбонаты марганца изначально были образованы при повышенных температурах при участии иловых растворов с более легким изотопным составом кислорода, чем морская вода. Такая возможность, на наш взгляд, маловероятна, хотя и не исключается полностью.

Биккуловское месторождение марганца (Южный Урал). Биккуловское месторождение находится на Южном Урале в 40 км к западу от г. Магнитогорска, в 3.5 км северо-западнее одноименного поселка. Практически все исследователи относят Биккуловское месторождение, так же как и рассмотренные выше Южно-Файзулинское и Кызыл-Таш, к гидротермально-осадочному генетическому типу [Бетехтин, 1946; Херасков, 1951; Ходак, 1973; Михайлов, Рогов, 1985; Магадеев и др., 1997; Овчинников, 1998; Контарь и др., 1999; Салихов и др., 2002; Брусницын и др., 2009 и др.]. Характерной особенностью месторождений этого типа служит локализация рудных пластов среди кремнистых или железо-кремнистых отложений. Это в целом типично и для месторождений Южного Урала. Строению и моделям образования таких залежей

посвящено большое число работ [Херасков, 1951; Рой, 1986; Старикова и др., 2004; Брусницын, Жуков, 2005; Bonatti et al., 1976; Crerar et al., 1982; Huebner et al., 1992 и др.]. Литология же Биккуловского месторождения характеризуется своими особенностями: силициты здесь имеют ограниченное развитие, а основной объем марганцевых руд приурочен к вулканомиктовым породам. Соответственно и условия накопления металлоносных осадков в данном случае обладают своей спецификой, что заслуживает особого рассмотрения.

Краткие сведения о строении месторождения. Месторождение расположено, так же как и рассмотренные выше Южно-Файзулинское и Кызыл-Таш, в западном борту Магнитогорского палеовулканического пояса (см. рис. 8.64). По современным представлениям, эта крупная структура является фрагментом активной океанической окраины, сочетавшей в себе обстановки энсиматической островной дуги (Западно-Магнитогорской) и примыкающего к ней с востока междуугового бассейна (Сибайско-го) [Зоненшайн и др., 1984; Серавкин и др., 1992; Пучков, 1993; Контарь, Либарова, 1997; Коротеев, Сазонов, 2005; Зайков, 2006; и др.]. Индикатором островодужных условий служит дифференцированная андезит-базальтовая формация ирендыкской свиты (D_1em-D_2ef). К формации междуугового бассейна относится контрастный риолит-базальтовый комплекс карамалыташской свиты (D_2ef). Эффузивные породы на всей территории района перекрыты более молодыми осадочными толщами, сформировавшимися в период затухания магматической деятельности в ходе эрозии вулканических построек и связанных с этим процессами седиментации эдафогенного, гидротермального и органогенного материала.

В строении осадочной толщи снизу вверх по разрезу выделяются бугулыгырский кремнистый горизонт (D_2ef), улутауская тефро-терригенная свита (D_2zv-D_3ft), мукасовский кремнистый горизонт (D_3ft), колтубанская карбонатно-терригенная (D_3fm) и зилаирская терригенная свита (D_3fm-C_1t). Накопление осадков происходило преимущественно во впадине междуугового бассейна и менее интенсивно в вулканических депрессиях островной дуги. К осадочным отложениям приурочены многочисленные месторождения марганца, в том числе и Биккуловское [Брусницын и др., 2009].

Марганцевая минерализация локализована в отложениях верхней части улутауской свиты вблизи их контакта с вышележащими сланцами мукасовского горизонта. Вмещающие отложения представлены известковистыми туффитами, вулканомиктовыми песчаниками и гравелитами с небольшими прослоями кремнистых сланцев и известняков. Рудоносная пачка сложена собственно марганцевыми рудами, а также тесно ассоциирующими с ними джасперитами, железистыми, маргацовистыми и железо-кремнистыми туффитами. Данные породы формируют единую стратиформную залежь с четко выраженной вертикальной и латеральной зональностью (рис. 8.71) [Брусницын и др., 2009].

Ассоциация марганцевых руд с джасперитами считается одним из признаков накопления рудоносного осадка вблизи гидротермального источника [Херасков, 1951; Брусницын и др., 2000; Зайкова, Зайков, 2003, 2005; Crerar et al. 1982; Ashley, 1989; Gutzmer et al., 2001; Grenne, Slack, 2003 и др.]. На Биккуловском месторождении джаспериты слагают относительно небольшое линзовидное, холмообразное тело с видными размерами 10 м по простиранию и мощностью до 2.5 м.

Пласт марганцевых руд на южном фланге залегает непосредственно на джасперитах, а в северном направлении после быстрого выклинивания гематит-кварцевых пород он перекрывает железистые туффиты. Протяженность рудного пласта составляет 340 м, мощность – от 1 до 3 м, а по падению пласт прослеживается на 50 м.

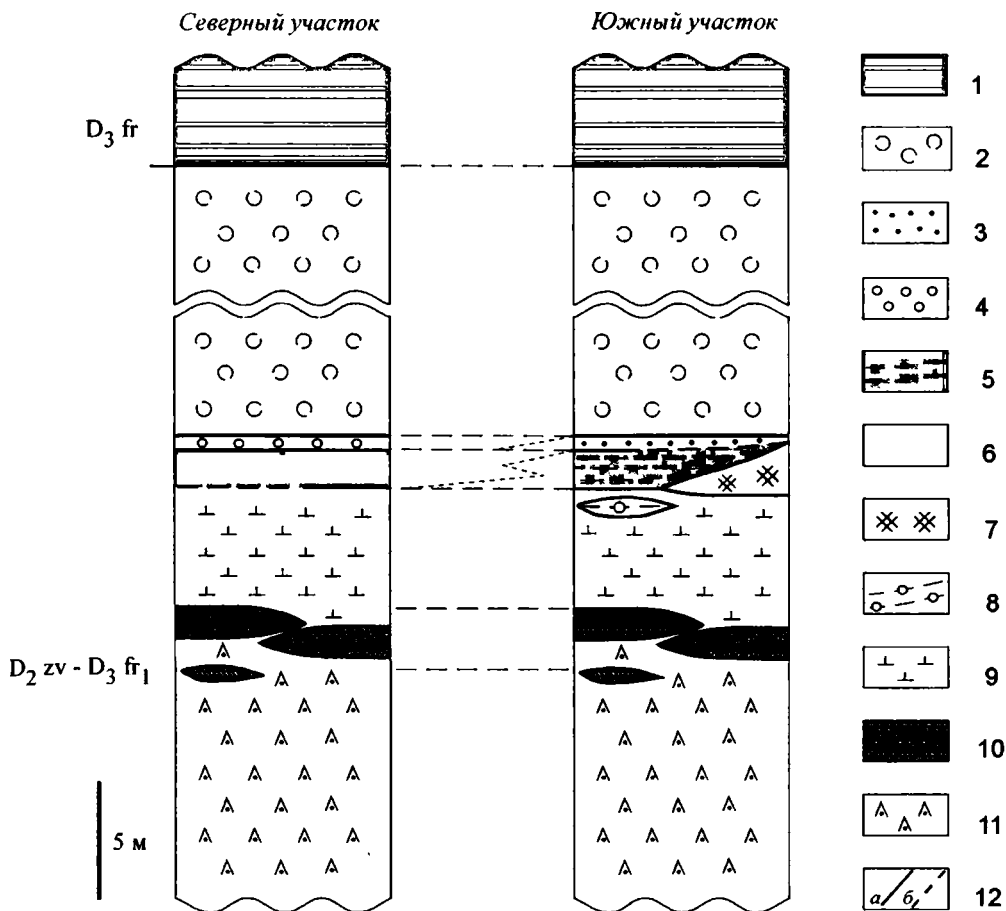


Рис. 8.71. Стратиграфические колонки Биккуловского месторождения [Брусницын и др., 2009].
 1 – мукасовский горизонт: кремнистые сланцы и алевролиты; 2-11 – улутауская свита: 2 – серо-зеленые грубообломочные вулканомиктовые песчаники и гравелиты, 3 и 4 – сургутно-красные железо-кремнистые туффиты (яшмо-туффиты): 3 – с незначительным количеством вулканомиктового материала, 4 – обогащенные вулканомиктовым материалом, 5 и 6 – марганцевые руды: 5 – неоднородные, сложенные андрадитом, карнопилитом, родонитом, гематитом, кварцем и кальцитом (разновидности *b-e*), 6 – однородные парсеттсенсит-гематит-кварц-андрадитовые (разновидность *f*); 7 – джаспериты гематит-кварцевые и гематит-андрадит-кварцевые; 8 – марганцовистые туффиты (разновидность *a*), 9 – вишнево-красные железистые тонко-, среднеобломочные туффиты, 10 – известняки, 11 – фиолетово-зеленые средне-, грубообломочные известковистые туффиты; 12 – границы: *a*) четкие, *b*) постепенные.

На марганцевых рудах залегает небольшой (около 0.5 м мощностью) слой ярко-красных железо-кремнистых туффитов (яшмо-туффитов) – порода, промежуточная по составу и строению между яшмами и вулканомиктовыми песчаниками. В южной части месторождения яшмо-туффиты отличаются незначительными содержаниями

обломочного материала. По минеральному составу это преимущественно кварц-гематитовые породы, в отдельных участках обогащенные кальцитом. С нижележащими рудами они нередко связаны постепенными переходами.

По объему железистые породы на месторождении резко преобладают над марганцевыми. Причем основная масса железистых отложений сконцентрирована стратиграфически ниже марганцевых руд, а выше них располагается лишь тонкий пласт яшмо-туффитов.

Латеральная зональность проявляется в изменении состава металлоносных отложений в направлении с юга на север. Южный участок месторождения характеризуется максимально полным разрезом продуктивной пачки (снизу вверх): железистые (участками марганцевистые) туффиты → джаспериты → марганцевые руды → яшмо-туффиты. Северный участок обладает усеченным разрезом, из которого выпадают джаспериты.

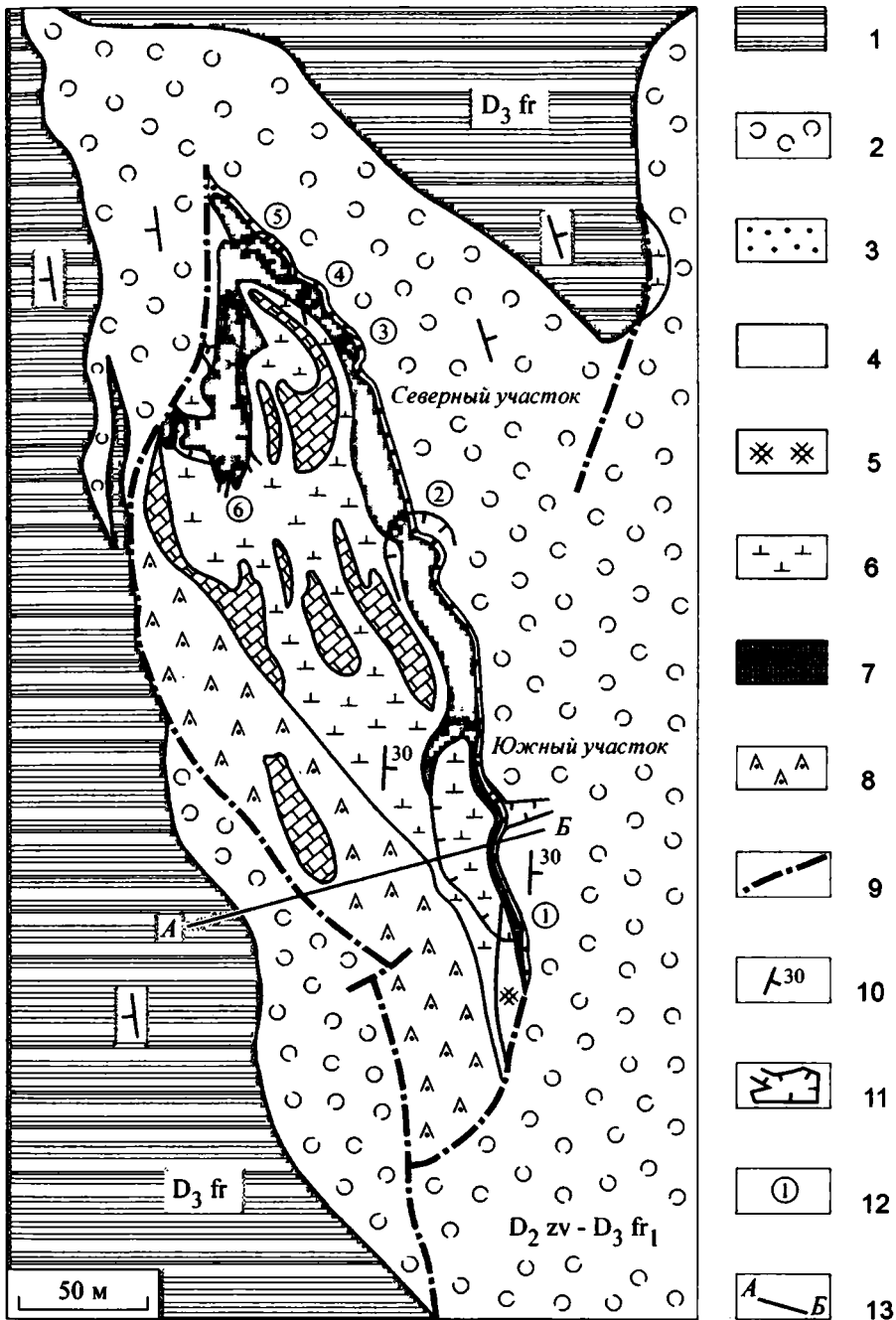
В структурном отношении месторождение представляет собой опрокинутую на запад антиклиналь, осложненную в замковой части складками более мелких порядков (рис. 8.72 и 8.73) [Брусницын и др., 2009]. Ось антиклинали полого погружается на северо-запад, вследствие чего в юго-восточном направлении на дневную поверхность постепенно выходят все более древние породы. Немного западней своей оси антиклиналь разбивается плоскостью надвига, имеющей субмеридиональное простирание с падением на восток под углом 40–50°. В результате надвиговых деформаций отложения западного крыла антиклинали на большей площади месторождения оказываются погребенными под породами ядра и восточного крыла складки.

Минеральный состав марганцевых пород. Минеральный состав основного объема рудоносных залежей сформировался в процессе регионального метаморфизма. Марганцевая минерализация образует два типа окисно-карбонатно-силикатных пород [Брусницын и др., 2009]: 1) марганцевистые туффиты, залегающие в виде небольших линз в основании рудного пласта среди обогащенных железом вулканомиктовых отложений (железистых туффитов); 2) марганцевые руды, слагающие собственно продуктивный пласт. Оба типа окисно-карбонатно-силикатных пород с поверхности замещены гипергенными оксидами и гидроксидами марганца. Однако масштабы этого процесса на Биккуловском месторождении крайне незначительны, поэтому минералогия зоны окисления в настоящей работе не рассматривается.

Собственно марганцевые руды представляют собой мелкозернистые породы, неоднородные по минеральному составу, текстурно-текстурному облику и окраске. Главными минералами являются андрадит, родонит, кариопилит, парсеттенсит, гематит, кальцит и кварц (табл. 8.18 и 8.19). Кроме того, в обогащенных вулканогенными материалом участках в значительных количествах присутствуют пьомонтит, марганцевый эпидот и пумпеллит-Мп. В качестве второстепенных и аксессуарных фаз диа-

Рис. 8.72. Геологическая карта Биккуловского месторождения [Брусницын и др., 2009].

1 – мукасовский горизонт: кремнистые сланцы и алевролиты, 2–8 – улутауская свита: 2 – серо-зеленые грубополосчатые вулканомиктовые песчаники и гравелиты, 3 – сургучно-красные железо-кремнистые туффиты (яшмо-туффиты), 4 – марганцевые руды; 5 – джаспериты, 6 – вишнево-красные железистые тонко-, среднеобломочные туффиты, 7 – известняки, 8 – фиолетово-зеленые средне-, грубообломочные известковистые туффиты; 9 – разломы; 10 – элементы залегания; 11 – контуры карьеров; 12 – номера карьеров; 13 – линия разреза, приведенного на рис. 8.73.



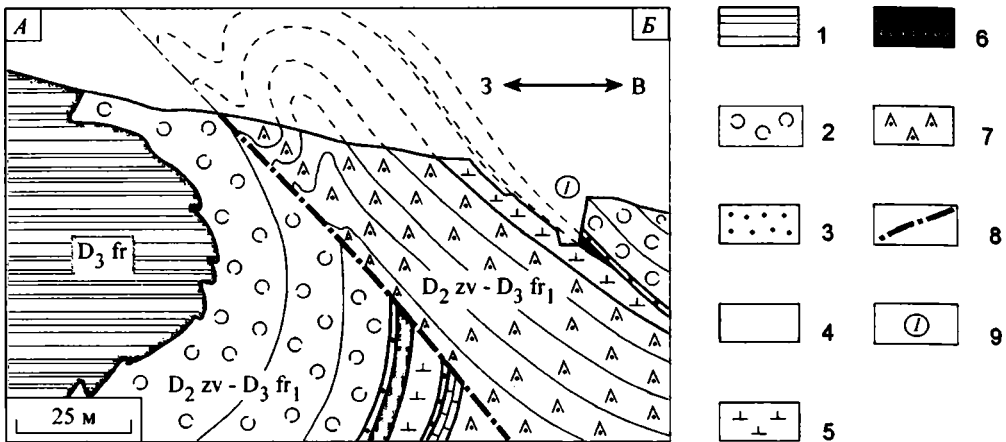


Рис. 8.73. Геологический разрез Биккуловского месторождения [Брусницын и др., 2009].

1 – мукасовский горизонт: кремнистые сланцы и алевролиты; 2-7 – улутауская свита: 2 – серо-зеленые грубообломочные вулканомиктовые песчаники и гравелиты, 3 – сургучно-красные железо-кремнистые туффиты (яшмо-туффиты), 4 – марганцевые руды, 5 – вишнево-красные железистые тонко-, среднеобломочные туффиты, 6 – известняки, 7 – фиолетово-зеленые средне-, грубообломочные известковистые туффиты; 8 – разлом; 9 – номер карьера.

гностированы тефроит, ильваит, йогансенит, широцулит, неотокит, родохрозит, гаусманит, барит, апатит и самородная медь.

По соотношению ведущих минералов среди марганцевых руд выделяются несколько разновидностей, связанных между собой постепенными переходами (в названии пород минералы перечислены по мере увеличения их содержания в об.%): родохрозит-кариопилит-тефроитовая, пумпеллиит-пьемонтит-андрадит-кариопилитовая, гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовая, кварц-родонит-андрадитовая и парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовая.

В распределении перечисленных разновидностей руд установлена латеральная зональность, типичная для месторождения в целом. Она проявлена в том, что в направлении с юга на север в пределах единого пласта происходит изменение состава и одновременно снижение минералогического разнообразия марганцевых руд. Так, на южном, примыкающем к джасперитам, участке месторождения рудный пласт имеет очень неоднородное внутреннее строение, обусловленное неравномерным содержанием в исходных отложениях главных петрогенных элементов (Si, Al, Fe, Mn, Mg и Ca). Преобладают гематит-кальцит-андрадит-кариопилитовые и кварц-родонит-андрадитовые руды, их общее количество составляет около 70 об.%.

Фрагменты залежи с высоким содержанием марганца сложены родохрозит-кариопилит-тефроитовыми рудами, а обогащенные алюминием – пумпеллиит-пьемонтит-андрадит-кариопилитовыми. В то же время, по мере удаления от джасперитов состав марганцевоносных отложений быстро становится гомогенным. Уже в 100 м к северу от джасперитов в строении рудного пласта резко доминируют (90 об.%) парсеттенсит-

Таблица 8.18

Химический состав (мас. %) вмещающих пород Биккуловского месторождения [Брусницын и др., 2009]

Компонент	Джаспериты			Подстилающие			Перекрывающие			Туффиты		Пьомонитовые туффиты (а)				
	Бк-21	Бк-22	Бк-105	Бк-20	Бк-24	Бк-25	Бк-23	Бк-26	Бк-27	Бк-28	Бк-29	Бк-38	Бк-39	Бк-73	Бк-74	Бк-100
SiO ₂	75.90	88.60	77.90	46.50	39.90	58.80	73.40	63.00	51.50	52.60	36.60	35.30	38.50	55.50	43.90	43.60
TiO ₂	<0.01	<0.01	<0.01	0.37	0.37	0.29	0.03	0.09	0.43	0.40	0.61	0.47	0.57	0.46	0.49	0.82
Al ₂ O ₃	0.74	0.38	0.52	7.12	12.70	6.16	0.90	1.58	9.09	20.00	13.70	12.50	16.10	15.60	14.70	12.10
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	15.60	9.18	14.60	30.70	24.10	22.60	22.80	23.60	26.90	5.18	5.69	14.00	8.36	5.24	5.63	8.70
MnO ^{общ}	5.22	0.19	0.65	3.37	4.61	2.62	0.16	0.35	0.87	0.37	0.55	18.50	6.56	2.21	14.50	17.00
MgO	1.29	1.20	1.24	2.02	2.88	1.72	1.33	1.42	3.33	7.74	3.56	2.29	2.16	3.06	1.73	2.50
CaO	1.03	0.16	4.85	7.08	11.70	5.79	0.49	5.56	1.87	3.26	17.40	12.30	20.20	14.00	14.80	10.70
Na ₂ O	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	3.28	1.45	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05
K ₂ O	0.10	0.08	0.08	0.10	0.10	0.12	0.10	0.12	2.72	1.30	3.61	0.27	0.19	0.19	0.35	0.50
P ₂ O ₅	0.05	<0.05	<0.05	0.07	0.06	0.61	0.10	<0.05	0.08	0.11	<0.05	0.09	0.12	0.13	0.53	0.08
П.п.п.	0.84	0.15	0.17	2.27	3.70	1.55	0.24	4.21	3.13	5.69	16.40	4.41	7.15	3.52	3.42	4.14
Сумма	100.77	99.94	100.01	99.60	100.12	100.26	99.55	99.93	99.92	99.93	99.57	100.13	99.91	99.91	99.95	100.19
Литолого-петрохимические модули																
(Fe+Mn)/Ti	2685	1175	1917	94	80	89	718	362	65	14	10	74	28	17	45	34
(Al+Ti) x 10 ²	1.46	0.76	1.03	13.92	25.36	13.14	1.80	3.22	18.36	39.72	27.62	25.10	32.28	31.17	29.43	24.76
(Fe+Mn) x 10 ²	26.85	11.75	19.17	46.13	36.62	31.94	28.72	39.82	34.86	7.00	7.88	44.10	19.69	9.66	27.46	34.82
Al/(Al+Fe+Mn)	0.05	0.06	0.05	0.24	0.40	0.29	0.06	0.07	0.34	0.85	0.77	0.51	0.62	0.76	0.51	0.41
Mn/Fe	0.38	0.02	0.05	0.12	0.22	0.13	0.01	0.01	0.04	0.08	0.11	1.49	0.88	0.47	2.90	2.20

Анализы выполнены в лаборатории спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария); аналитик Б.А. Цимошенко. Образцы: обр. Бк-105 – андрадитовый джасперит. В образце Бк-73 проанализирован участок, обогащенный пумпеллитом. В остальных образцах проанализирована основная масса породы. При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в мас. % были переведены в атомные количества; минимальное содержание Al₂O₃ и TiO₂ принималось за 0.10 и 0.01 мас. % соответственно.

Химический состав (мас. %) марганцевых пород Биккуловского месторождения [Брусницын и др., 2009]

Компонент	Разновидности пород															
	с		d		e		f				g			h		
	Бк-32	Бк-72	Бк-1	Бк-7	Бк-6	Бк-51	Бк-60	Бк-77	Бк-50	Бк-70	Бк-71	Бк-76	Бк-31	Бк-34	Бк-35	
SiO ₂	24.40	34.40	32.40	26.90	38.60	38.70	41.50	35.90	60.80	47.00	56.00	35.80	28.70	39.10	45.10	39.40
TiO ₂	0.04	0.30	0.15	0.06	0.02	0.03	0.03	0.07	0.02	0.04	0.04	0.02	0.41	0.29	0.16	0.16
Al ₂ O ₃	0.89	8.44	1.37	2.11	1.49	0.60	0.63	2.36	0.89	1.99	2.20	2.09	4.01	5.34	5.51	5.21
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	2.93	13.10	12.50	13.60	15.10	4.67	5.56	10.20	7.83	11.10	9.06	5.65	28.30	17.70	20.20	20.40
MnO ^{общ}	64.40	23.10	32.50	24.20	21.30	34.20	36.50	27.20	15.50	27.00	17.20	23.30	26.40	19.10	14.60	14.50
MgO	1.25	1.98	1.47	1.25	1.45	1.33	1.40	1.57	1.25	1.71	1.58	1.70	1.64	1.58	1.68	1.50
CaO	1.48	13.80	12.00	19.40	19.90	15.30	12.10	18.80	10.80	12.30	10.90	22.80	6.76	13.50	10.20	15.80
Na ₂ O	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
K ₂ O	0.09	0.21	0.11	0.11	0.08	0.08	0.09	0.09	0.10	0.18	0.13	0.18	0.19	0.20	0.29	0.23
P ₂ O ₅	0.10	0.09	0.10	0.10	<0.05	0.08	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.10	0.21	0.16	0.23
П.л.п.	4.73	4.41	7.27	11.80	1.26	5.09	1.42	3.99	2.41	<0.10	2.75	8.30	3.49	2.82	2.08	2.40
Сумма	100.31	99.83	99.87	99.53	99.20	100.08	99.23	100.18	99.60	101.32	99.86	99.84	100.00	99.84	99.98	99.60
Литолого-петрохимические модули																
(Fe+Mn)/Ti	1887	129	323	648	1629	1350	1459	567	1054	1038	7112	1329	142	136	229	230
(Al+Ti) · 10 ²	1.80	16.93	2.88	4.22	2.95	1.22	1.28	4.72	1.78	3.95	4.36	4.13	8.37	10.83	11.00	10.42
(Fe+Mn) · 10 ²	94.36	48.92	61.40	51.08	48.88	54.01	58.36	51.06	31.62	51.91	35.56	39.88	72.56	49.03	45.81	45.92
Al/(Al+Fe+Mn)	0.02	0.25	0.04	0.07	0.06	0.02	0.02	0.08	0.05	0.07	0.11	0.09	0.10	0.18	0.19	0.18
Mn/Fe	24.78	1.99	2.93	2.00	1.59	8.25	7.40	3.00	2.22	2.74	2.14	4.65	1.05	1.22	0.81	0.80

Анализы выполнены в лаборатории спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария); аналитик Б.А. Цимошенко. с–h – минеральные разновидности руд: с – родохрозит-карнопилит-тефроитовая, d – пумпеллиит-пьемонтит-андрадит-карнопилитовая, e – гематит-кальцит-андрадит-карнопилитовая, f – андрадит-родонитовая, g – родонит-кварц-андрадитовая, h – парцеттсит-гематит-кварц-андрадитовая. В обр. 76 (анализ 12) – основная масса породы, (анализ 13) – участок, обогащенный гематитом. При расчетах литолого-петрохимических индикаторов содержания элементов в мас. % были переведены в атомные количества.

гематит-кварц-андрадитовые породы, среди которых лишь изредка встречаются мелкие линзы (около 1 м протяженностью и до 20 см мощностью) родохрозит-карнопилит-тефронитовых агрегатов. Еще дальше на север рудное тело нацело сложено парсеттенсит-гематит-кварц-андрадитовыми породами.

Таким образом, на южном и северном участках месторождения марганцевые руды имеют разный состав, причем не только по набору минералов, но и по характеру их распределения. Южный участок по сравнению с северным отличается меньшими размерами и значительно большей изменчивостью минералогии руд.

Изотопные данные и их интерпретация. Результаты изотопных анализов приведены в табл. 8.20 и показаны на рис. 8.74. Изотопный состав углерода изученных карбонатов характеризуется низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB): от -29.3 до -13.7 в кальците и -15.1 в родохрозите. Такие значения $\delta^{13}\text{C}$ свойственны аутигенным карбонатам, образованным, как и для рассмотренных выше месторождений, за счет углекислоты, представляющей собой результат микробиального окисления органического вещества в толще илового осадка на стадии раннего диагенеза или позже – в процессе катагенеза осадочной породы.

Об этом же может свидетельствовать и широкое развитие в изученных карбонатах типично седименто-диагенетических структур (пелитоморфных, колломорфных, сферолитовых и т.п.), которые позволяют предполагать, учитывая широкий разброс величин $\delta^{13}\text{C}$, что их кристаллизация, вероятнее всего, происходила в толще илового осадка на стадии раннего диагенеза.

Таким образом, наиболее вероятным источником углерода карбонатных минералов изученного месторождения служила углекислота, вырабатываемая при микробиальном разложении захороненного в осадке органического вещества, поставившего легкий изотоп ^{12}C . Минералы марганца (главным образом оксиды), выступая в качестве окислителя, преобразуют органическое вещество окружающего осадка до CO_2 . Марганец при этом восстанавливается до двухвалентного состояния и, реагируя с углекислотой, образует карбонаты. Восстановленные реликты исходных оксидов марганца иногда сохраняются в виде изометричных выделений гаусманита. Характерно,

Таблица 8.20

Изотопный состав углерода и кислорода в родохрозите и кальцитах из марганцевых пород Биккуловского месторождения (Ю. Урал)

№ ан.	№ обр.	Минералы	$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)
5357	Бк-32-01	Родохрозит	-15.1	16.6
5358	Бк-72-00	Кальцит	-16.9	25.4
5359	Бк-7-00	То же	-19.5	16.8
5360	Бк-1-00	То же	-22.2	17.2
5361	Бк-70-00	То же	-15.8	19.8
5362	Бк-71-00	То же	-23.0	23.0
5363	Бк-51-00	То же	-13.7	19.5
5364a	Бк-39-01	То же	-13.9	20.2
5365	Бк-77-02	То же	-19.1	19.0
5366	Бк-76-00	То же	-29.3	18.1

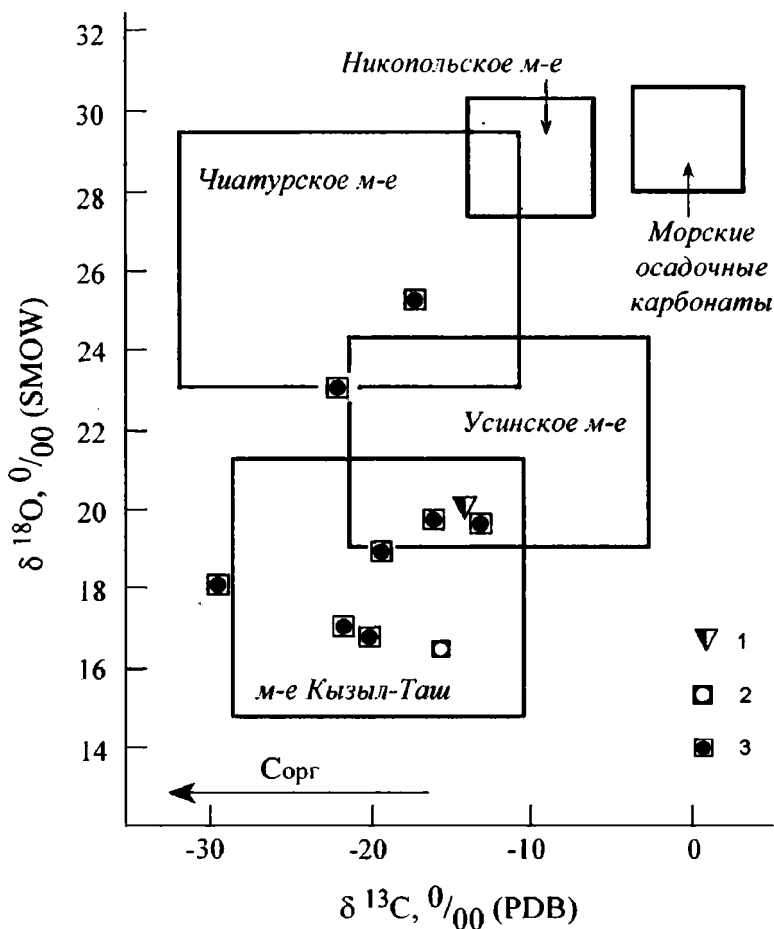


Рис. 8.74. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганцевых месторождений.

1–3 – Биккуловское месторождение, данные для кальцита из марганцевистых туффитов (1), родохозита (2) и кальцита (3) марганцевых руд [Кулешов, Брусницын, 2005]. Поля изотопных составов для морских карбонатов, а также для Чиатурского, Никопольского и Усинского месторождений даны по [Кулешов, 2001], для месторождения Кызыл-Таш по [Кулешов, Брусницын, 2005].

что этот минерал наблюдается только в максимально обогащенных марганцем рудах. Во всех остальных разновидностях оксиды были полностью замещены карбонатами и силикатами.

Изотопный состав кислорода аутигенных карбонатов, образованных в зоне раннего диагенеза, должен быть близок (или аналогичен) составу седиментационных и органогенных фаз. Однако в карбонатах Биккуловского месторождения значения $\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW) от 16.8 до 25.4 значительно ниже, чем обычно определяются у диагене-

тических карбонатов, но довольно типичны для минералов метаморфических (или метасоматических) пород [Кулешов, 1986, 2001б; Загнитко, Луговая, 1989]. Скорее всего, изотопный состав кислорода карбонатов Биккуловского месторождения, так же как и для рассмотренных выше месторождений Южно-Файзулинского и Кызыл-Таш, сформировался в ходе метаморфизма рудоносных толщ. Это предположение хорошо согласуется с результатами минералогических исследований: признаки метаморфогенных преобразований отчетливо проявлены как в минеральном составе, так и в структурно-текстурных особенностях марганцевых руд и вмещающих их пород.

Особенности генезиса месторождений марганца Южного Урала. Результаты изотопных исследований в совокупности с геологическими и минералогическими данными хорошо интерпретируются в рамках современных представлений о гидротермально-осадочном рудогенезе марганца, к которым относятся и рассмотренные выше Южно-Файзулинское, Кызыл-Таш и Биккуловское.

Накопление рудоносного осадка происходило в зоне разгрузки гидротермальных растворов, циркулировавших в толще пород океанической коры и имевших, вероятно, термоконвекционную природу. По аналогии с гидротермальными источниками современных океанов предполагается [Брусницын и др., 2009], что растворы были низкотемпературными ($T \leq 100^\circ\text{C}$) и обладали марганец-железо-кремнистой специализацией. В придонной области вследствие перепада физико-химических параметров среды создавался геохимический барьер, на котором осаждались рудные компоненты. При этом по мере смещения разогретых и кислых ($\text{pH} \approx 4-6$) растворов с холодной и слабощелочной ($\text{pH} \approx 7.5$) морской водой отчетливо проявлялась дифференциация элементов – первыми переходят в осадок железо и кремний, а марганец как более подвижный металл осаждается в самой верхней, наиболее разбавленной части потока. В результате образуются зональные залежи с железо-кремнистым основанием и марганцевыми породами на периферии. Поскольку содержание железа и кремния в растворе, как правило, существенно выше, чем марганца, то и в рудоносных отложениях железо-кремнистые породы обычно резко преобладают над марганцевыми.

Осаждение марганца происходило преимущественно в оксидной форме, которая затем на стадии диагенеза трансформировалась в карбонатную в ходе реакции с углеродом органического вещества и метана. В пользу диагенетического происхождения карбонатов свидетельствуют, характер их взаимоотношений с гаусманитом, а также особенности морфологии агрегатов родохрозита.

Наиболее вероятным источником углерода для образования карбонатов месторождения Кызыл-Таш, отличающихся наиболее низкими среди изученных объектов значениями $\delta^{13}\text{C}$, служило захороненное в рудоносных отложениях органическое вещество. В свою очередь, присутствие органического материала в виде фаунистических остатков и их слепков в составе марганцевых залежей, приуроченных к глубоководным кремнистым и эдафогенным осадкам, может быть объяснено локализацией их вблизи гидротермального источника.

В настоящее время твердо установлено, что в глубоководных условиях существование бентоса во многом контролируется расстоянием от гидротермальных источников. Следовательно, присутствие $\text{C}_{\text{орг}}$ в составе марганцевых отложений может быть объяснено локализацией их вблизи гидротермального источника, в то время как на удалении от них биологическая продуктивность среды резко снижается.

Вместе с тем, на Южно-Файзулинском месторождении, судя по изотопным данным, основным источником углерода родохрозитов являлся метан (возможно также

этан и пропан). В ходе диагенеза осадков оксиды марганца реагировали с метаном, выступая в качестве окислителя, металл восстанавливался до Mn^{2+} и связывался в родохрозит. Схематично взаимодействие оксидов марганца с метаном можно представить в виде реакции: $MnO_2 + 3CH_4 + 5H_2O \rightarrow MnCO_3 + 2CO_2 + 11H_2$.

Основным дискуссионным моментом в данном случае является вопрос о происхождении и механизме поступления метана (этана, пропана) в рудные отложения.

Метан мог присутствовать в осадке (например в виде газогидратов) до поступления в них оксидов марганца из гидротермального источника. Также мог просачиваться на поверхность морского дна в виде низкотемпературных или холодных сипов и пропитывать уже существующие, но еще не консолидированные марганецсодержащие иловые осадки. Наконец, мог вырабатываться в самом осадке в ходе микробиального разложения органического вещества, как это предполагается для месторождений францисканского комплекса в Калифорнии.

Имеющиеся геологические данные не позволяют сегодня дать однозначное предпочтение какому-либо из перечисленных источников метана.

Реализация вариантов поступления метана в зону рудогенеза из подстилающих пород встречает трудности. Как известно, в современных морских бассейнах подавляющее большинство полей CH_4 -насыщенных источников расположены в областях развития мощного осадочного чехла со скоплениями углеводородов (нефти, газа, газогидратов и т.п.). В строении же Магнитогорского палеовулканического пояса нет мощных осадочных толщ, способных продуцировать залежи углеводородов. Более того, как уже отмечалось, опираясь на анализ геологической обстановки, в данном регионе никто из исследователей не предполагал вероятность присутствия здесь каких-либо углеводородных залежей. В этой ситуации изотопный состав родохрозита вряд ли может служить одним-единственным (к тому же косвенным) свидетельством возможного существования среди подстилающих Южно-Файзулинское месторождение пород даже небольших скоплений углеводородов. Следовательно, подстилающие толщи не могут быть источником метана гидротермальных растворов.

Другое, не связанное со скоплениями углеводородов, т.е. абиогенное происхождение метана, нам представляется также маловероятным – такой метан, как правило, характеризуется более тяжелым изотопным составом углерода по сравнению с установленным нами. В частности, абиогенный метан из гидротерм черных курильщиков поля Рэйнбоу в Атлантическом океане имеет значения $\delta^{13}C$ от -13.4 до -13.0 ‰ [Леин и др., 2000б].

Тем не менее, поступление изотопно легкого метана с подводными вулканическими эманациями нельзя исключать полностью. Такие флюиды установлены, например, на вулкане Пийпа в Беринговом море [Торохов и др., 1991]. Здесь в вершинной части подводного вулканического конуса обнаружены термальные источники с выходом газов углекислотно-азотно-метанового состава, в зоне разгрузки которых происходит образование вторичного кальцита. Значения $\delta^{13}C$ для метана здесь составляют -48.7‰, а для кальцитов: от -36 до -29‰. Незначительное утяжеление изотопного состава кальцитов обусловлено, по-видимому, присутствием в составе разгружающегося источника газобразной углекислоты, характеризующейся более низкими величинами $\delta^{13}C$ (-21.9‰). Однако подобных примеров пока мало и сейчас трудно судить о масштабах этого явления и его роли в образовании рудоносных карбонатно-марганцевых осадков.

Можно также полагать, что метан не привносился в марганцевые отложения из внешних источников, а генерировался непосредственно в толще осадка путем микро-

биального распада органического вещества, развивающегося вблизи гидротермального источника. Эта возможность вполне реальна, поскольку на Южно-Файзулинском месторождении в кровле джасперитовой линзы найдены реликты пригидротермальной макрофауны со следами бактериального обрастания [Жуков и др., 1998; Жуков, Леонова, 1999]. Это дает основание предполагать, что низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ в данном случае также являются индикаторами существования вблизи гидротермального источника специфического бактериального сообщества, способного в процессе своего захоронения вырабатывать метан с изотопно легким углеродом.

Последняя модель снимает необходимость искать глубинные источники метана и поэтому, на первый взгляд, кажется более предпочтительной по сравнению с предыдущими. Но и эта точка зрения не может быть принята безоговорочно. В противоречие с ней вступают следующие факты. Марганцевый рудогенез в верхних слоях илового осадка (зона диагенеза) в настоящее время достаточно хорошо изучен. Однако все без исключения изотопные данные для карбонатов марганца как из современных озерных, морских и океанических осадков, так и из древних месторождений разного возраста (палеозойские, мезозойские и кайнозойские), залегающие в толщах осадочных пород, не обнаруживают карбонатов, образованных за счет углерода окисленного метана.

С другой стороны, твердо установлено, что в зоне диагенеза при микробальной деструкции органического вещества за счет выделившегося метана действительно могут появляться изотопно легкие карбонаты. Например, как уже ранее отмечалось, протодоломит и кальцит конкреций Калифорнийского залива из самых верхних слоев осадка (5–45 см) характеризуются величинами $\delta^{13}\text{C}$, равными -40.0 и -38.0‰ [Леин и др., 1975]. При этом общий предел вариаций значений $\delta^{13}\text{C}$ в этой зоне очень широк и составляет от -40.0 до 1.7 ‰. Карбонатное вещество нижележащих слоев осадка (45–280 см) характеризуется более высокими значениями $\delta^{13}\text{C}$, далеко отстоящими от области значения углерода окисленного метана (-20.0...2.4‰). Изотопный состав родохрозита Южно-Файзулинского месторождения принципиально иной: несмотря на широкий разброс, величины $\delta^{13}\text{C}$ здесь никогда не превышают -20.4 ‰.

Таким образом, по современным данным, количество метана в зоне диагенеза, выделяющегося при микробальной деструкции органического вещества, очень мало. Такой метан не может обеспечить кристаллизацию больших масс карбонатов с изотопно легким углеродом и поэтому величина $\delta^{13}\text{C}$ карбоната марганца осадков обычно определяется вкладом углерода другого происхождения.

Наконец, предположение о приносе углеводородов в рудные пласты на этапе катали метагенеза, на наш взгляд, также маловероятно. Судя по петрографическим наблюдениям, марганцевые породы и сингенетичные с ними силициты унаследовали исходно осадочное строение. Сопровождавшие метаморфизм метасоматические явления носили локальный характер, при котором миграция вещества осуществлялась на очень небольшое расстояние, не превышающее мощности залежей. В рудах отсутствуют признаки интенсивной переработки поступившими извне глубинными гидротермами. Кроме того, в истории геологического развития западной части Магнитогорского палеовулканического пояса не выявлены периоды генерации в толще вулканогенно-осадочных пород флюидов, обогащенных углеводородами, как это предполагается для некоторых нефтегазоносных регионов. Ближайший к месторождению нефтеносный район находится в западной Башкирии в пределах пермского Предуральяского прогиба. Нет оснований связывать его развитие с теми породами, которые мы видим среди вулканогенных отложений западного крыла Магнитогорского палеовулканического пояса.

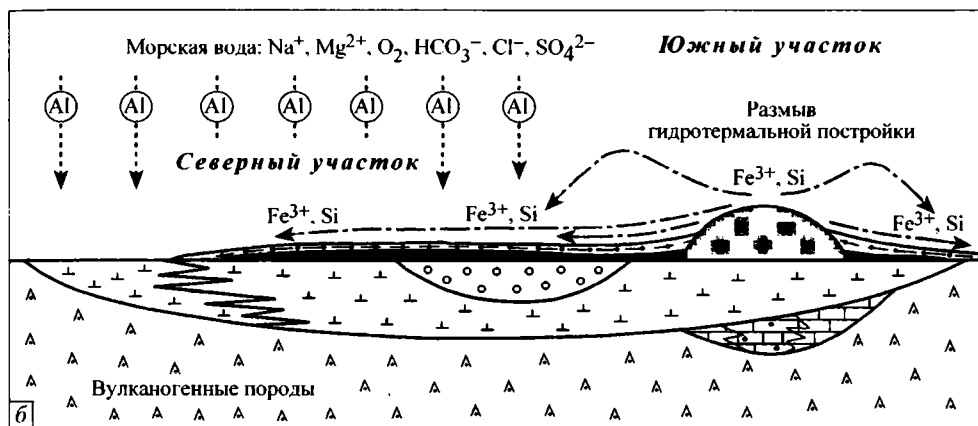
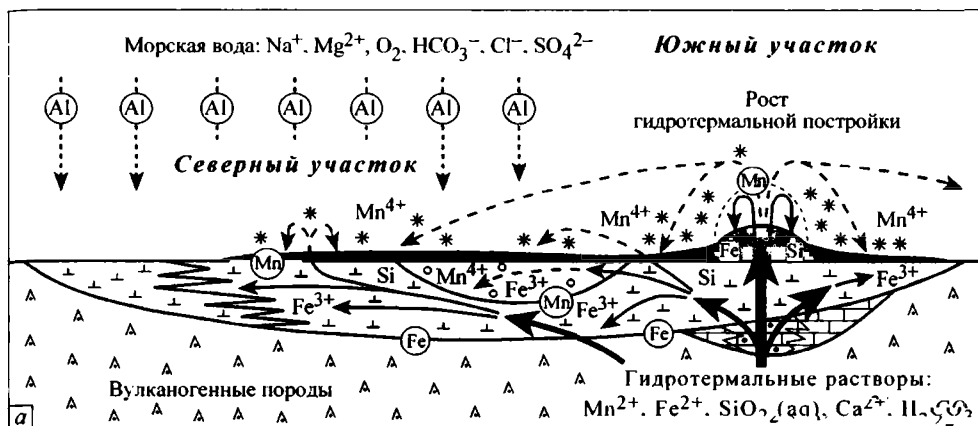
Формирование биккуловских отложений, по всей видимости, происходило несколько иначе (рис. 8.75) [Брусницын и др., 2009]). В данном случае разгрузка растворов с осаждением из них железа и кремния началась не на поверхности океанического дна, а ниже этого уровня, еще в придонной толще вулканомиктовых осадков. Таким путем образовалась пачка ожелезненных вулканогенно-осадочных пород – протолитов подрудных туффитов. При этом в месте наиболее интенсивного гидротермального потока часть раствора все же достигала поверхности дна без существенного изменения своего состава. В устье источника происходила окончательная разгрузка гидротермы по стандартному механизму с появлением железо-кремнистого (проджасперитового) холма и пестрыми по составу марганцевыми отложениями на его периферии.

В современном эрозионном срезе эпицентру гидротермального поля соответствует южный участок месторождения, характеризующийся максимально полным набором пород (железистые туффиты → джаспериты → марганцевые породы). Одновременно на остальной (большей) территории гидротермального поля мощность гидротермального потока была меньше. Поверхности дна здесь достигали лишь «истощенные» растворы, уже почти лишенные железа и даже некоторой доли марганца, хотя основная масса последнего все еще сохранялась в растворе. Смешиваясь со свежей морской водой, растворы окончательно теряли металлы: железо и марганец переходили в осадок, давая начало рудному пласту. Подобным способом образовывался «усеченный» разрез северного участка месторождения (железистые туффиты → марганцевые породы) с более однородным химическим составом пород и менее контрастной дифференциацией железа и марганца.

После отмирания гидротермальной системы протоджасперитовый холм был частично размыв придонными течениями. Слагавший его железо-кремнистый материал переносился в понижения рельефа, давая начало протолиту для яшмо-туффитов. Закономерно также, как и в марганцевых породах, что содержания вулканогенного вещества в надрудных силицитах быстро возрастают по мере удаления от джасперитов.

Причин, вызывавших начало разгрузки флюидов еще в придонном осадке было несколько [Брусницын и др., 2009]. По-видимому, главная из них – это наличие в подстилающей месторождение вулканогенно-осадочной толще прослоев карбонатных пород. Просачивающиеся сквозь известняки кислые растворы быстро нейтрализовались и в результате активно «сбрасывали» железо, не достигая поверхности морского дна. При дальнейшем движении вверх флюид смешивался с окисленными морскими водами и терял марганец. Другими факторами «преждевременного» осаждения рудного вещества могла являться повышенная пористость (или трещиноватость) вулканомиктовых песчаников и гравелитов. За счет нее морская вода проникала в толщу придонных отложений и уже там, а не на поверхности, взаимодействовала с гидротермальным флюидом. Соответственно, чем выше пористость пород, тем больший объем морской воды просачивался в осадок и тем полнее трансформировался состав флюида. В плохо проницаемых отложениях накапливалось только железо, а в более рыхлых – и железо, и марганец. Не случайно железистые туффиты имеют тонко- и среднеобломочное строение, а более редкие марганцовистые разновидности – всегда грубообломочные.

Примеры марганцевых проявлений, аналогичных Биккуловскому месторождению, в других регионах мира известны в районе Ватсон Бич в Новой Зеландии [Kawachi et al., 1983]; а современными их аналогами могут служить гидротермальные постройки Галапагосского рифта в восточной части Тихого океана [Лисицын, 1993;



- 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

Рис. 8.75. Модель формирования рудоносных отложений Биккуловского месторождения в фазе активной (а) и прекратившейся гидротермальной деятельности (б) [Брусницын и др., 2009].

1-6 – отложения: 1 – железо-кремнистые с примесью вулканомиктового материала (протолит для яшмо-туффигов), 2 – марганцевые, 3 – железо-кремнистые (протоджаспериты), 4 – омарганцованные вулканомиктовые (протомарганцовистые туффигов), 5 – гематитизированные вулканомиктовые (протожелезистые туффигов), 6 – неизмененные гидротермальными процессами рыхлые вулканомиктовые; 7 – известняки; 8 – известняки, измененные гидротермальными процессами (скарнированные); 9 – плотные вулканомиктовые отложения; 10 – тонкодисперсная взвесь марганцевых минералов; 11-13 – гидротермальные растворы: 11 – до разгрузки, 12 – теряющие железо, 13 – теряющие марганец; 14-16 – геохимические барьеры: 14 – для железа, 15, 16 – для марганца (15 – ниже поверхности дна, 16 – выше поверхности дна); 17 – направления размыва железо-кремнистых отложений; 18 – направления поступления терригенного материала.

Corliss et al., 1978; Honnorez et al., 1983; Marchig et al., 1987; Herzig et al., 1988 и др.]. Здесь установлены цепочки холмообразных гидротермальных построек высотой от 5 до 20 м над уровнем дна и диаметром от 25 до 100 м – так называемые «нонтронитовые холмы». Согласно данным глубоководного бурения, основание гидротермальных холмов может залегать глубоко в толще кремнисто-карбонатных пелагических осадков, в результате общая высота (мощность) гидротермальных отложений может достигать 35–40 м. Иногда фиксируется приуроченность гидротермальных холмов к вертикальным нарушениям фундамента. В теле гидротермальных построек иногда фиксируется истечение гидротермальных растворов с температурой около 30°C. Кроме того, температурные и химические аномалии выявлены и в придонных толщах воды рядом с гидротермальными холмами.

Основной объем осадков холмов сложен железо-кремнистым материалом, представленным смешаннослойными глинистыми фазами нонтронит-селадонитового состава. Марганцевые оксиды и гидроксиды (тодорокит, бернессит, δMnO_2 , аморфные фазы) образуют корки мощностью до 1.5 м и слои конкреций на поверхности нонтронитовых холмов – в зоне смешения гидротермальных растворов с открытыми морскими водами.

Таким образом, на Галапогосских холмах наряду с тесной ассоциацией железистых и марганцевых гидротермальных отложений хорошо проявлены процессы дифференциации рудных элементов. Причем смешение гидротермального флюида с морской водой и его частичная разгрузка происходят не на поверхности морского дна, а раньше – уже в толще пропитываемых флюидом пелагических осадков. Железистые отложения в составе холмов преобладают, марганцевые имеют существенно меньший объем и локализируются на периферии гидротермальных сооружений. По этим признакам Биккуловское месторождение следует считать аналогом рудоносных отложений галапагосских построек, сохранившимся в ископаемом состоянии. Не случайно основная масса карбонатов на Биккуловском месторождении сосредоточена как раз в породах южного участка, который интерпретируется как приустьевая зона палеогидротермального поля [Брусницын и др., 2009]. На северном же участке карбонаты являются всего лишь аксессуарными фазами.

Интересно также, что изотопно легким (биогенным) углеродом обогащен не только родохрозит, но и значительно более распространенный на месторождении марганцевый кальцит. Источником кальция, по всей видимости, служили те же гидротермальные растворы, которые выносили в придонную часть морского бассейна марганец, железо и другие элементы. Углекислота же вырабатывалась в толще еще неконсолидированного рудоносного осадка за счет окисления захороненного органического вещества. Просачивание растворов сквозь такой осадок способствовало осаждению кальция в карбонатной форме. Данная схема подтверждается распределением кальцита в пределах рудного пласта: скопления этого минерала типичны именно для южного «приустьевого» участка месторождения, где высокая гидротермальная активность создавала как повышенные концентрации кальция, так и опосредованно – углекислоты.

8.2.2. Парнокское месторождение железо-марганцевых руд

Примером месторождений гидротермально-осадочного генезиса, по нашему мнению, может служить Парнокское месторождение железо-марганцевых руд, хорошо изученное и важное не только в научном, но и в практическом отношении.

Это месторождение расположено в 70 км на юго-восток от г. Инта (Республика Коми, Россия), в среднем течении р. Парнока-Ю (приток р. Лемва), в западных предгорьях южной части Полярного Урала. В геологическом отношении оно расположено в пределах Лемвинской структурно-формационной зоны (рис. 8.76), имеющей чешуйчато-надвиговое строение. Здесь выделяются три самостоятельные тектонические единицы: паравтохтон и покровы (Хайминский и Грубеинский), последовательно надвинутые друг на друга [Шишкин, 1989], слагающие, соответственно, и три структурных яруса (литолого-стратиграфические комплексы): нижний, средний и верхний [Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов, 2000].

Нижний ярус соответствует паравтохтону и представлен отложениями надотамыльской свиты ниже-среднедевонского возраста: черными кварцевыми песчаниками, темно-серыми алевритистыми глинистыми сланцами, серо-зелеными алевролитами и, в подчиненном количестве, известняками. Мощность свиты более 1000 м.

Средний ярус образован Хайминским покровом, который сложен отложениями качамыльской ($O_{2-3}km$) и харотской ($S-D_1hr$) свит. Качамыльская свита в целом имеет терригенно-карбонатный состав и по литологическим особенностям расчленяется на три толщи: покойникшорскую, пачешорскую и парнокскую.

Покойникшорская толща представлена серо-зелеными известковистыми песчаниками и алевролитами с редкими прослоями песчаных известняков. Мощность оценивается в 100–150 м. Пачешорская толща сложена монотонной толщей зеленых и серо-зеленых известковистых алевролитов с линзами известковистых песчаников и тонкодетритовых песчаных известняков. Ее мощность составляет 400–600 м. Парнокская толща является рудовмещающей, имеет мощность 150–300 м и представлена преимущественно известняками. В составе толщи выделяется три пачки (снизу вверх): С-3, С-2 и С-1, которые неравномерно распространены как в разрезе пород месторождения, так и по латерали, и в силу этого могут рассматриваться как литофации.

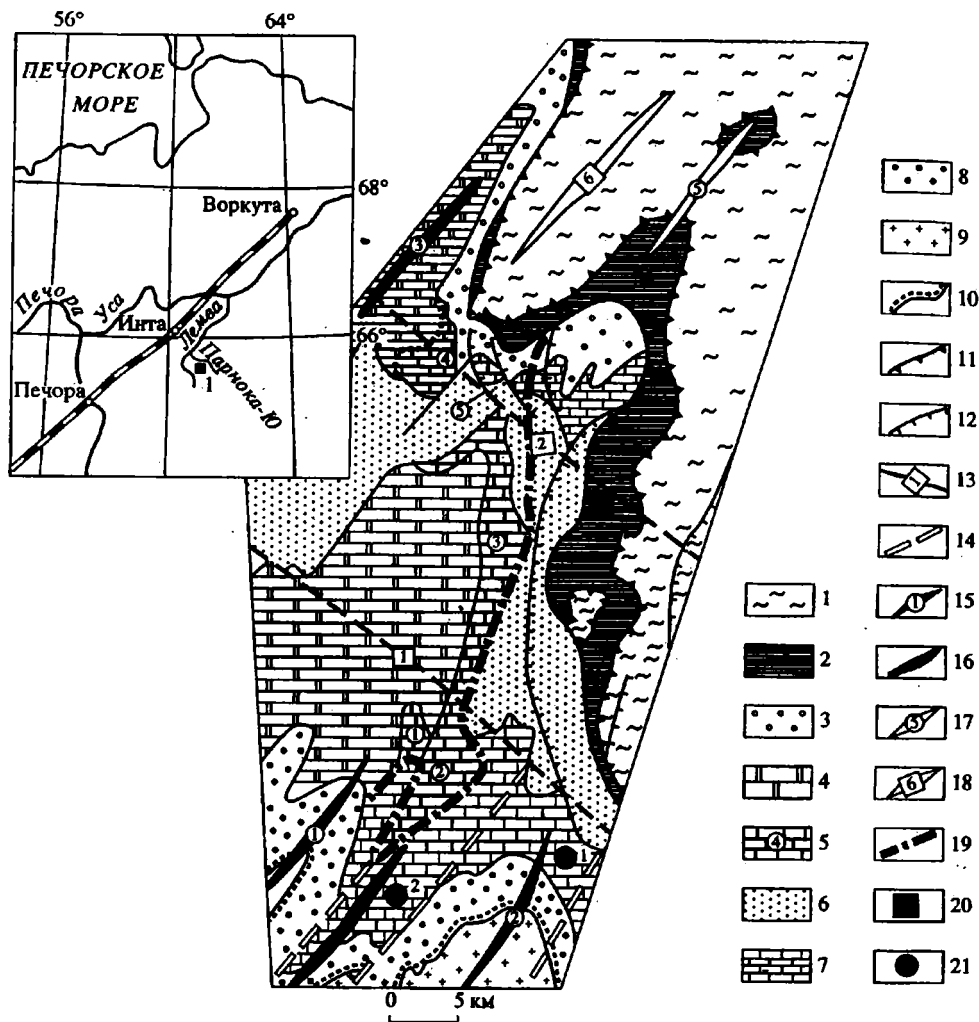
Пачка С-3 сложена темно-серыми петельчатými и линзовидно-слоистыми алевритистыми известняками, детритовыми известняками (трейнстоуны) с признаками градиционной слоистости и линзовидно-слоистых известняков. К пластам более крупнодетритовых известняков приурочены редкие прослои с железистыми оолитами, реже – гриналитовые и магнетитовые слойки. Мощность пачки 130–200 м.

Пачка С-2 образована углисто-глинисто-известковистыми сланцами и черными углстыми известняками, ритмично переслаивающимися между собой. Породы пиритизированы. Иногда присутствуют прослои магнетитовых руд и марганцовистых пород. Мощность пачки 1–40 м.

Пачка С-1 является рудовмещающей; представлена серыми пелитоморфными марганцовистыми известняками с пластами марганцовистых алевролитов, карбонатных марганцевых и железных руд. Особенностью состава пород пачки является практически полное отсутствие терригенной примеси, криноидного и другого детрита. Мощность пачки изменчива – от первых метров до 60 м.

Харотская свита сложена черными углисто-кремнистыми, часто фосфатсодержащими (содержание P_2O_5 в отдельных горизонтах может достигать 5–9%) сланцами и фтанитами с пачками и прослоями пелитоморфных известняков. Мощность свиты составляет 150–200 м.

Породы Грубеинского покрова образуют верхний ярус. В его состав входят отложения грубеинской (O_1gr) и харбейшорской ($O_{1-2}chs$) свит, сложенных преимущественно терригенными образованиями: пестроцветными толщами гематитсодержа-



щих сланцев, зелеными рассланцованными алевролитами, полевошпат-кварцевыми алевритистыми песчаниками. Мощность более 1500 м.

Следует отметить, что дальнейшие исследования и геолого-разведочные работы в одних случаях не подтвердили, а в других – поставили под сомнение наличие в районе столь большого количества разломов, как это предполагалось ранее [Лемешев и др., 2009]. Большинство контактов между разными вещественными комплексами стали рассматриваться как нормальные (согласные) геологические границы. Структура же района месторождения была представлена в виде синклинальной складки с запрокинутыми на запад крыльями. Сделано предположение, что марганцевое оруденение локализовано на двух стратиграфических уровнях: среднеордовикском на восточном фланге месторождения и среднедевонском – на западном.

Рис. 8.76. Положение Парнокского железо-марганцевого месторождения в структурах Южно-Лемвинского района [Шишкин, Герасимов, 1995].

1-2 – Лемвинский аллохтон: 1 – кремнисто-терригенные формации континентального склона раннеордовикско-карбонатового возраста в составе Грубеинского тектонического покрова, 2 – кремнисто-терригенно-карбонатные формации глубокого шельфа среднеордовикско-девонского возраста в составе Хайминского тектонического покрова; 3-9 – автохтон и паравтохтон: 3 – раннепермская молассовая формация, 4 – мелководные шельфовые карбонатные формации среднеордовикско-раннедевонского и позднедевонско-раннекарбонатового возраста, формации отмельной зоны по внешнему краю мелкого шельфа (1 – позднеордовикского возраста: риф «Бадья», 2 – силурийского: Балбаньюский риф, 3 – раннедевонского: Лемвинский риф, 4-5 – позднедевонско-карбонатового: Большенадотинская оолитовая мегабанка и риф «Олься»), 6 – среднедевонская транзитная терригенная формация, 7 – кремнисто-карбонатные формации глубокого шельфа среднеордовикского и позднедевонско-карбонатового возраста, 8 – раннеордовикская рифтогенная формация базальных горизонтов уралид; 9 – допалеозойский фундамент; 10 – граница углового и структурного несогласия в основании уралид; 11-14 – тектонические нарушения: 11 – пологие надвиги, ограничивающие одноименные тектонические покровы, 12 – прочие надвиги, 13 – крупные разломы фундамента (1 – Кожимский, 2 – Парнокский), 14 – обновленные разломы рифтогенной стадии уралид; 15-18 – оси складчатых структур: 15 – антиклиналей (1 – Малды-нырд, 2 – Росомаха, 3 – Ругоза Мусюр), 16 – синклинали Балбанью, 17 – Хайминско-Грубеинской антиформы, 18 – Малодотинской синформы; 19 – положение границы Елецкой и Лемвинской структурно-формационных зон в автохтоне; 20 – Парнокское месторождение; 21 – крупные полиметаллические проявления: 1 – Кожимское, 2 – Пеленгичейское.

В пределах района месторождения развиты интрузивные образования, представленные диоритами усть-хайминского (O_3 ?) и габбро-диабазового оранг-юганско-лемвинского (O_1) комплексов. Диориты усть-хайминского комплекса развиты ограниченно в пределах Хайминского покрова в виде мелких субпластовых тел в 3–5 км к юго-востоку от собственно Парнокского месторождения; их рвущие контакты установлены только с терригенно-карбонатными отложениями качамыльской серии.

Габбро-диабазы оранг-юганско-лемвинского комплекса присутствуют только в отложениях Грубеинского покрова в виде маломощных силлов среди пород грубеинской и харейшорской свит.

Структура Парнокского месторождения определяется преобладанием чешуйчато-надвиговых дислокаций над пликативными (рис. 8.77). В пределах центральной части месторождения выделяются три основных чешуи, входящие в состав Хайминского покрова: нижняя – сложенная кремнистыми и углисто-кремнистыми сланцами харотской свиты с отдельными линзами марганцевых и железных руд; средняя – образована известняками, марганцовистыми алевролитами и рудами парнокской толщи и верхняя – представлена известковистыми алевролитами и песчаниками пачешорской толщи. Все отложения центральной части месторождения находятся в опрокинутом залегании.

В целом на месторождении породы имеют крутые падения (30–70°) юго-восточного направления (аз. 110–140°).

В современном эрозионном срезе продуктивная толща обнажается на нескольких относительно изолированных участках (см. рис. 8.77): Магнитный-1, Магнитный-2, Восточный-1, Восточный-2, Восточный-3 и Восточный-4. Кроме того, буровыми работами марганцевые и железные руды подсечены также на участках – Усть-Пачвожский, Дальний и Верхнепачвожский.

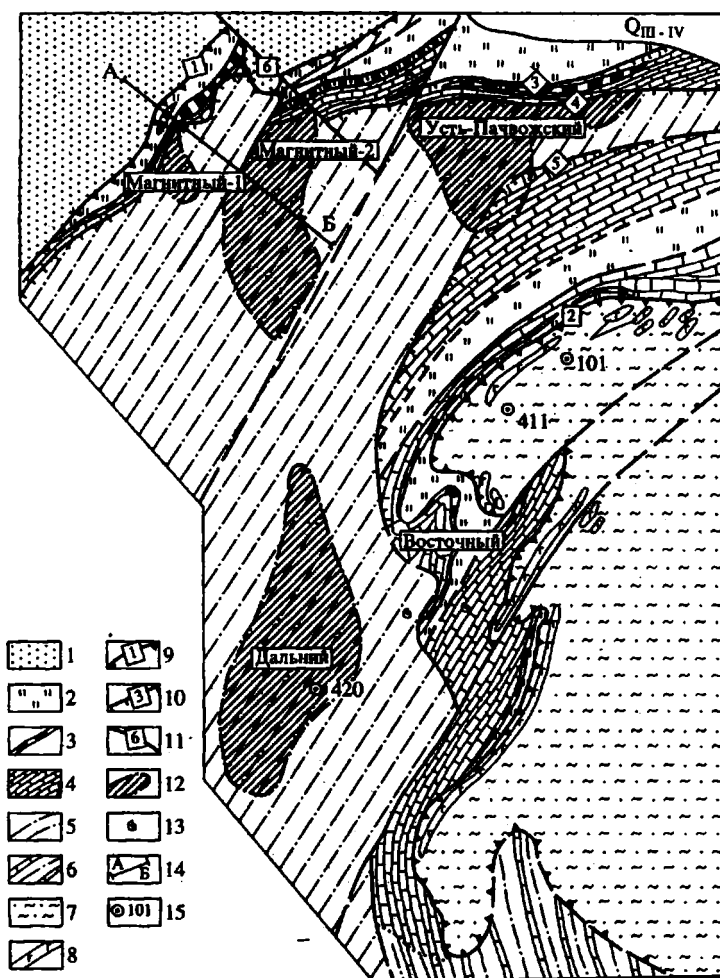


Рис. 8.77. Схематическая геолого-структурная карта района Парнокского железо-марганцевого месторождения [Шишкин, Герасимов, 1995].

1 – паравохтон: надотамыльская свита ($D_{1,2nd}$); 2-8 – Лемвинский аллохтон: 2-6 – Хайминский покров: 2 – харотская свита ($S-D_{1gr}$), 3 – залежи железных и марганцевых руд, 4 – парнокская толща ($O_{2,3gr}$), 5 – пачешорская толща ($O_{2,3psh}$), 6 – качамыльская серия (нерасчлененная) ($O_{2,3km}$); 7-8 – Грубеинский покров: 7 – грубеинская и харбейшорская свиты (объединенные) ($O_{1gr} + O_{1,2chs}$), 8 – силлы диабазов оранг-юганско-лемвинского комплекса ($O_{1,2}$); 9 – главные надвиги (1 – Хайминский, 2 – Грубеинский); 10 – прочие надвиги, ограничивающие отдельные чешуи внутри покровов (3 – Подрудный, 4 – Надрудный, 5 – Восточный); 11 – разрывные нарушения сбросового характера (6 – Северный сброс); 12 – магнитные аномалии, связанные с телами железных и марганцевых руд на глубинах от 50 до 800 м; 13 – места сбора органических остатков; 14 – линия геологического разреза (см. рис. 8.78); 15 – буровые скважины.

Пласты марганцевых и железных руд в пределах парнокской рудоносной толщи группируются в несколько рудных залежей стратиформного характера, которые субсогласно с внутренней структурой Хайминского покрова почти моноκлиально погружаются под углами 30–50 градусов до глубин свыше 800 м (рис. 8.78).

Каждая залежь состоит из нескольких переслаивающихся между собой линзовидных пластов марганцевых и железных руд (мощностью от 0.8 до 5.8 м), которые разделены между собой пропластками известняков. По падению и простиранию отдельные пласты выклиниваются.

В плане рудные залежи имеют овальную или чаще вытянутую (лентовидную) форму. Залежи в целом выдержаны, но отмечаются также пережимы и выклинивания, что обуславливает в пределах месторождения наличие ряда рудных участков (Магнитный-1, Магнитный-2, Усть-Пачвожский, Дальний, Восточный).

В пределах месторождения наиболее устойчива и почти повсеместно развита верхняя рудная залежь, локализованная в известняках пачки С-1. Остальные залежи развиты лишь в пределах конкретных участков и между собой коррелируются достаточно условно.

Основная часть площади Парнокского месторождения располагается в пределах Пачвожской депрессии позднемезозойского заложения. Фрагменты днища этой депрессии сохранились по обоим бортам долины ручья Пачвож в виде выровненных площадок (абсолютные отметки 350–400 м). К этим площадкам приурочены сохранившиеся участки коры выветривания (мощность достигает 70 м) предположительно позднепалеогенового возраста, развитые преимущественно по породам качамыльской серии (в том числе и по первичным марганцевым и железным рудам), с образованием железных и марганцевых «шляп» (участки Магнитный-1 и Магнитный-2; на остальных участках продукты коры выветривания в основном эродированы и окисленные руды развиты ограниченно).

Характеристика марганцевых руд. Среди марганцевых руд Парнокского месторождения выделяются четыре основных разновидности [Шишкин, Герасимов, 1995; Герасимов, 2000]: карбонатные, богатые окисленные, бедные окисленные и полуокисленные. Кроме этого в подчиненном количестве присутствуют окисленные железомарганцевые и первичные железные руды.

Карбонатные руды являются главным промышленным и технологическим типом для Парнокского месторождения. Они представляют собой плотные тонкозернистые образования темно-серого, бурого и кремового цвета; текстура массивная, тонкослоистая, линзовиднослоистая или брекчиевидная. Структура руд обычно скрытокристаллическая, пелитоморфная, тонкозернистая, реже – сгустковая сферолитовая и мелкозернистая. Главный породообразующий минерал – родохрозит, в подчиненном количестве присутствуют кутнагорит и манганокальцит.

В результате прошедших процессов метасоматоза, выраженных в замещении родохрозита силикатами марганца, из вторичных минералов наиболее широко распространены родонит, тефроит, бемелтит, спессартин и марганцевый стильпноделан.

Содержание (%) марганца в карбонатных рудах (табл. 8.21) варьирует от 21 до 38 (в среднем по месторождению – 24); MnO_2 отсутствует; Fe – 0.8–3.5; P – менее 0.05; SiO_2 – 5–24; Al_2O_3 – 1.5; MgO – 0.5–3.5; CaO – 10–18; CO_2 – 16–25.

Богатые окисленные руды представляют собой промышленный тип руд зоны окисления и развиты, как уже отмечалось, по первичным карбонатным. Внешне они отличаются черным цветом. Текстуры руд массивные, щелнистые, сланцеватые или

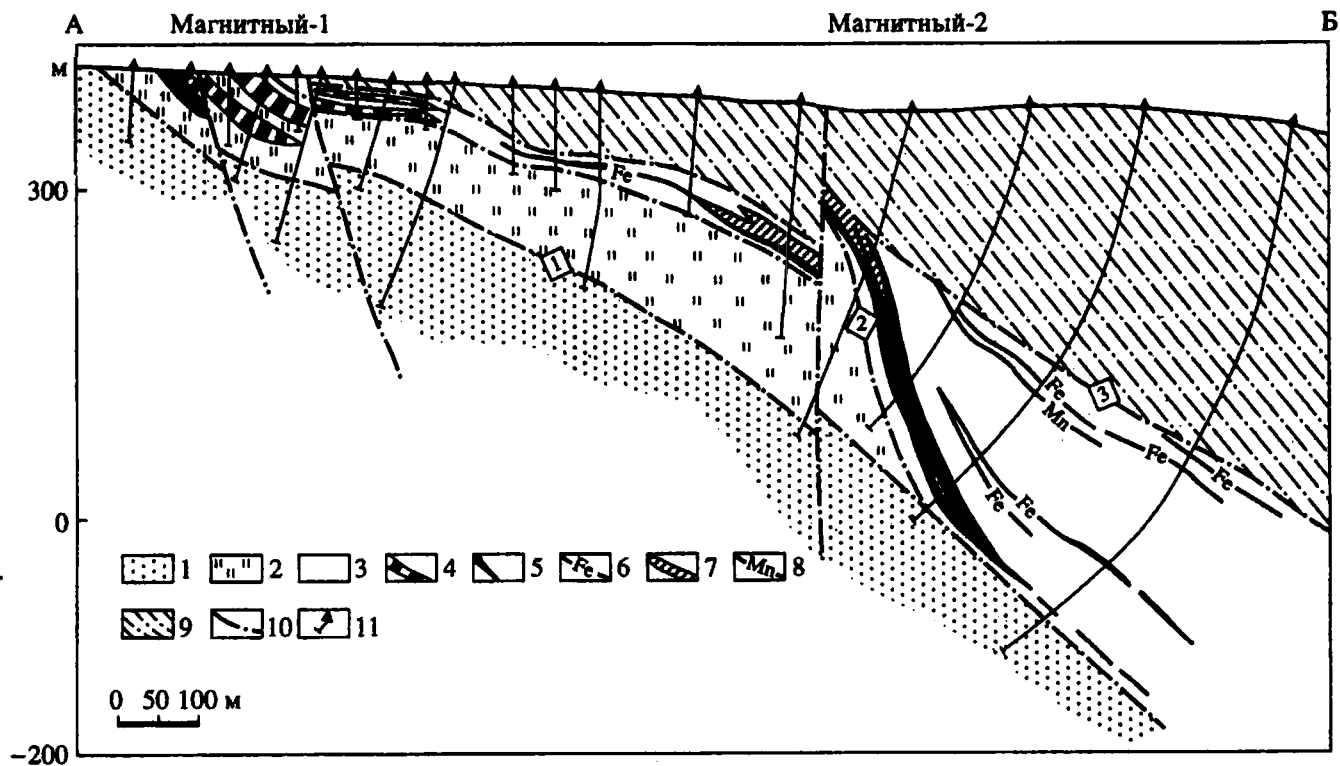


Рис. 8.78. Геологический разрез через участки «Магнитный-1» и «Магнитный-2» Парнокского месторождения [Шишкин, Герасимов, 1995]. 1 – паравтохтон: надотамыльская свита ($D_{1-2}nd$); 2-9 – Лемвинский аллохтон, Хайминский покров: 2 – Харотская чешуя: харотская свита ($S - D_{1hr}$), 3-8 – Парнокская чешуя: 3 – парнокская толща ($O_{2-3}pr$), 4 – тела окисленных марганцевых руд, 5 – тела магнетитовых руд, 6 – они же, вне масштаба, 7 – тела карбонатных марганцевых руд, 8 – они же, вне масштаба; 9 – Пашечорская чешуя, пачешорская толща (O_2psh); 10 – надвиги (1 – Хайминский, 2 – Подрудный, 3 – Нарудный); 11 – буровые скважины.

линзовидно-сланцеватые, желваковые, реже – натечно-колломорфные. По минеральному составу руды разделяются на гаусманитовые, гаусманит-псиломелановые, нсутитовые и нсутит-криptomелановые. В натуре эти руды имеют достаточно резкие геологические контакты с вмещающими породами, образуя хорошо обособленные пласты мощностью от 0.5 до 11 м.

Содержание (%) марганца в этом типе руд варьирует от 15 до 57 (в среднем по месторождению – 30.5); MnO_2 – от 35 до 78; Fe – от 1.5 до 10; P – от 0.02 до 0.3; SiO_2 – от 2.2 до 30; CaO, MgO – от 0.5 до 2.5; CO_2 – 0.5; Al_2O_3 – от 3 до 8; $S_{общ.}$ – 0.003–0.004.

Бедные окисленные руды присутствуют совместно с богатыми окисленными. Они характеризуются темно-серым и шоколадно-бурым цветом; текстуры землистые и землисто-щебнистые (в силу этого на месторождении их называют «шоколадными суглинками»). Минералы марганца преимущественно рентгеноаморфны, главный из них, по-видимому, псиломелан; в подчиненном количестве отмечены тодорокит, вернадит, пиролюзит, бернессит. Из нерудных присутствуют кварц, гидрослюда, мусковит, гетит, хлорит, монтмориллонит.

Бедные окисленные руды образовались главным образом за счет окисления марганецсодержащих вмещающих пород – марганцевистых алевролитов и известняков. В силу этого они имеют постепенные переходы в марганецсодержащие суглинки. Содержание (%) марганца варьирует от 10 до 15, MnO_2 – 8, Fe от 1.5 до 11, P 0.15 – 0.35 (иногда – до 1–3), SiO_2 от 20 до 50, CaO и MgO не превышают 1, Al_2O_3 – 8–10. $S_{общ.}$ практически отсутствует. Мощности рудных тел варьируют от 1–2 до 5–10 м.

Полуокисленные руды по облику массивные или щебнистые, черные или пятнистые, что обусловлено неравномерным распределением по породе реликтовых остатков карбонатов и новообразованных силикатов марганца. Минеральный состав руд тот же, что и в богатых, но дополнительно присутствуют родохрозит и силикаты марганца. Соотношение количества первичных и вторичных минералов изменчиво по простиранию пластов.

Химический состав руд (%): Mn – от 20 до 42, MnO_2 – от 10 до 50, Fe – 1.5–8, P – 0.05–0.2, SiO_2 – 10–25, CaO может достигать 16 (за счет примеси карбонатных минералов), MgO – 1–3, $S_{общ.}$ – 0.02–0.1, Al_2O_3 – 0.2–8.

Окисленные железо-марганцевые руды развиты в зоне инфильтрации и представляют собой результат привноса оксидов марганца по трещинам в пласты железных руд. Внешне руды представляют собой брекчиевидные пятнисто-охристые образования с гнездами и прожилками оксидов марганца (в основном пиролюзит и псиломелан). Содержание марганца в этих рудах меняется от 10 до 30%, железа – от 15 до 35%, P – 0.03–0.2%, SiO_2 – 15–20%.

Железные руды тесно ассоциируются с марганцевыми и существенно обогащены марганцем. Главный породобразующий минерал – магнетит, в подчиненном количестве присутствуют гриналит и железистый стильпномелан. В верхней части зоны окисления развиты мартит, гематит, гетит, лимонит и другие гидроокислы железа. Рудные тела характеризуются, как правило, четкими границами с вмещающими породами.

Химический состав руд (%): Fe – от 20 до 75, Mn – 2–13, P – 0.09–9.4, SiO_2 – 6–12, CaO и MgO – 0.2–0.4, Al_2O_3 – 0.5–2, $S_{общ.}$ – 0.04–0.1.

Изотопные данные и их обсуждение. Изотопный состав карбонатных пород Парнокского месторождения варьирует в широких пределах: для марганцевых руд величины $\delta^{13}C$ (‰, PDB) составляют -17.1 до -1.3, а $\delta^{18}O$ (‰, SMOW) – от 19.2 до 23.9;

Химический (масс. %) и изотопный (%) состав пород

Компоненты	Марганцевые руды											
	M1-1/1	M1-1/6	M1-1/7	M1-1/13	M1-1/16	M1-2/5	M2-1	M2-1a	M2-2	M2-3	M2-4	
SiO ₂	12.40	3.99	29.90	23.40	12.80	11.88	20.60	13.40	5.47	16.50	9.32	3.62
TiO ₂	0.06	0.06	0.03	0.24	0.17	0.14	0.04	0.03	0.04	0.05	0.05	0.08
Al ₂ O ₃	0.38	1.25	1.29	2.56	2.87	4.94	0.21	0.08	<0.05	2.37	<0.05	1.03
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	0.55	1.87	0.34	1.38	2.16	1.17	0.42	0.49	0.49	1.19	0.88	1.93
MnO	65.30	58.70	63.50	56.80	15.80	53.15	64.30	64.00	58.80	55.90	56.20	55.60
MgO	0.20	1.19	0.16	0.58	1.63	4.60	0.38	0.46	0.25	2.01	0.06	2.24
CaO	1.67	2.52	1.19	2.17	37.60	12.70	3.21	1.63	4.57	4.09	4.47	4.02
Na ₂ O	0.27	0.26	0.42	0.28	0.21	<0.05	0.29	0.28	0.25	0.26	0.56	0.30
K ₂ O	0.07	0.06	0.09	0.07	0.06	0.06	0.08	0.07	0.06	0.08	0.06	0.07
P ₂ O ₅	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
П.п.п.	18.70	29.90	2.74	12.10	26.70	11.30	9.84	19.20	29.70	17.10	28.40	30.70
Сумма	99.65	99.85	99.71	99.63	100.05	99.99	99.42	99.69	99.73	99.60	100.10	99.64
C _{орг}	1.14	0.58		0.65					1.42		1.39	0.20
δ ¹³ C (PDB)	-17.1	-12.8	-11.0	-15.9	-1.3	-10.3	-16.5	-15.0	-10.9	-16.8	-13.0	-11.4
δ ¹⁸ O (SMOW)	20.5	23.3	23.9	21.2	20.0	20.6	20.3	20.5	20.4	20.3	20.0	21.4

Минералогические разновидности пород: Обр. M1-1/1, M1-1/6, M2-2, M2-4, K-256/5роз, K-обр. M1-1/13 и M2-3 – тефрит-родохрозитовые; обр. M1-1/16 – карнопилит-тефрит-кальцит K-256/7 – кварц-рододит-родохрозитовая; K-29/1 – кварц-родохрозитовая (± сидерит); M1-1/17 , и B2-7 – углисто-кремнисто-известковистые сланцы.

Таблица 8.21

Парнокского месторождения (составил А.И Брусницын)

						Вмещающие породы						
К-256/5 поз	К-256/5 беж	К-256/6	К-256/7	К-18г/10-1	К-29/1	М1-1/17	М1-1/18	М1-1/20	В2-2	В2-3	В2-4	В2-7
3.62	6.53	8.20	43.40	6.02	5.75	9.51	4.80	7.18	62.85	48.57		20.96
0.08	0.05	0.09	0.24	0.05	0.02	0.08	0.02	0.10	0.43	0.83		0.13
1.03	0.51	0.75	3.11	0.78	0.34	1.23	0.56	1.91	10.21	13.37		2.85
1.93	3.71	2.68	4.47	3.27	16.31	0.70	0.15	0.38	4.75	6.56		5.34
55.60	56.70	51.60	32.20	48.00	51.31	1.90	3.06	2.61	0.34	0.48		5.78
2.24	1.34	1.75	2.12	1.04	0.22	0.80	4.72	3.81	1.44	3.45		0.83
4.02	3.74	6.07	7.40	10.70	3.30	47.81	47.78	47.02	7.95	12.69		36.56
0.30	0.34	0.29	0.26	0.25	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.51		0.42
0.07	0.10	0.08	0.08	0.13	0.07	0.73	0.03	0.76	3.36	4.63		0.48
<0.05	0.11	0.12	0.06	0.05	0.07	<0.05	<0.05	<0.05	0.20	0.11		1.05
30.70	26.40	28.05	7.06	29.57	22.61	37.23	38.88	36.21	8.49	9.41		26.20
99.64	99.53	99.68	100.40	99.86	100.05	100.09	100.10	100.08	100.07	100.61		100.60
0.20	0.13	0.08		<0.03			0.56		3.54	0.17		1.75
-11.4	-14.4	-11.5	-9.0	-8.9	-11.7	1.2	0.5	0.6	-4.4	-1.3	-0.7	-3.6
21.4	21.4	21.0	20.7	21.7	19.2	20.3	19.7	20.3	17.3	18.4	17.6	19.4

256/5беж, К – 18г/10-1 – родохрозитовые; обр. М1-1/7 и М2-1 – тефроитовые (± родохрозит), вая (± спессартин); М1-2/5 – кальцит-гаусманнитовая; М2-1а – сонолит-тефроит-родохрозитовая; М1-1/18 и М1-1/20 – известняки; В2-2 и В2-3 – углисто-глинисто-известковистые сланцы; В2-4

во вмещающих карбонатах: от -4.4 до 1.2 и от 17.6 до 20.3, соответственно (см. табл. 8.21; табл. 8.22, рис. 8.79). По изотопным характеристикам они близки к карбонатам марганца месторождений Примагнитогорской группы Урала (Кызыл-Таш, Биккуловское и Кусимовское) и Усинского месторождения (Кузнецкий Алатау).

По изотопному составу углерода карбонаты вмещающих пород близки к карбонатам «нормальных» морских осадков. Величина $\delta^{13}\text{C}$ в пелитоморфных известняках составляет 0.5–1.2‰. Главным источником углерода в этих карбонатах служила углекислота, растворенная в морской воде.

В углеродистых сланцах значение $\delta^{13}\text{C}$ карбонатов несколько ниже: от -0.7 до -4.4‰. Уменьшение величин $\delta^{13}\text{C}$ обусловлено тем, что в данном случае углекислота карбонатов, заключенных во вмещающих сланцах, имеет двойное происхождение. Помимо углекислоты морской воды в их образовании принимает участие также и углекислота, выделяющаяся при разложении захороненного в осадке органического вещества.

Карбонаты марганцевых руд характеризуются более легким изотопным составом углерода: $\delta^{13}\text{C}$ варьирует от -8.9 до -17.1‰. Такие цифры характерны для карбонатов из многих марганцевых месторождений и соответствует рудам диагенетического и катагенетического происхождения [Кулешов, 2001] и свидетельствуют о том, что основная часть необходимой для их образования углекислоты формировалась в осадке путем микробиальной деструкции органического вещества.

Таблица 8.22

Химический (масс. %) и изотопный (‰) состав родохрозита марганцевых руд Парнокского месторождения, участок Магнитный-1 (составил А.И. Брусницын)

Компонент	Образец						
	Пр-31-97	Пр-33-97	Пр-51-98	Пр-52-98	Пр-53-98	Пр-54-98	Пр-59-98
	5349	5350	5351	5352	5354	5355	5356
SiO ₂	20.8	35.2	21.3	19.9	21.5	15.9	13.8
TiO ₂	0.165	0.152	0.433	0.437	0.204	0.216	0.171
Al ₂ O ₃	0.520	1.13	4.32	5.01	1.02	1.44	0.139
Fe ₂ O ₃ ^{общ}	0.854	1.15	2.81	1.93	0.882	0.894	0.393
MnO ^{общ}	64.5	55.5	39.7	53.4	64.7	61.9	72.0
MgO	<0.05	0.830	1.54	0.772	0.125	0.126	<0.05
CaO	0.654	0.560	13.6	4.70	2.50	2.14	1.02
Na ₂ O	0.150	0.135	0.115	0.115	11.4	0.120	0.223
K ₂ O	0.087	0.097	0.104	0.084	0.894	0.121	0.0821
P ₂ O ₅	<0.05	<0.05	0.068	0.557	<0.05	<0.05	<0.05
П.п.п.	12.2	5.21	15.9	13.5	8.77	16.8	12.2
Сумма	100.0	99.9	99.8	99.9	99.8	99.6	100.0
$\delta^{13}\text{C}, \text{‰}$ (PDB)	-11.6	-13.0	-11.3	-10.4	-12.1	-12.6	-17.0
$\delta^{18}\text{O}, \text{‰}$ (SMOW)	20.5	19.6	19.8	20.8	20.1	19.3	20.5

Химические анализы выполнены в лаборатории химического и спектрального анализа ВСЕГЕИ рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре ARL-9800 (Швейцария); аналитик Б.А. Цимошенко.

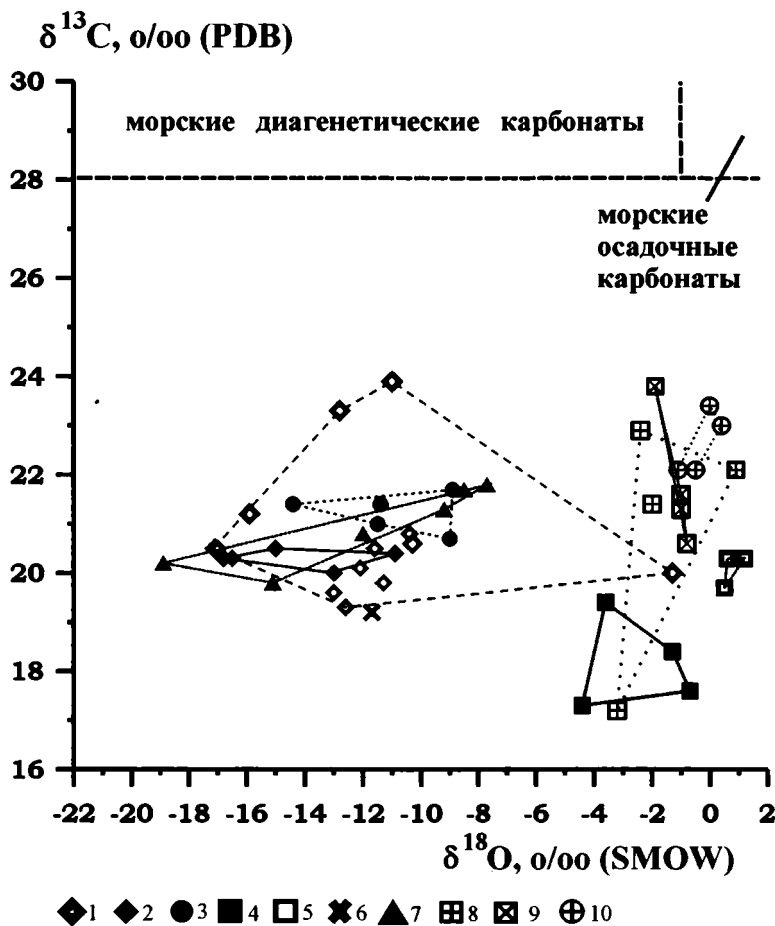


Рис. 8.79. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в породах Парнокского месторождения марганца. 1-4 – марганцевые руды участков месторождения: 1 – Магнитный-1, 2 – Магнитный-2, 3 – Восточный-2, 4 – Восточный-4; 5-6 – вмещающие породы: 5 – известняки, 6 – углисто-кремнисто-известковые сланцы; 7-10 – данные [Шишкин, Герасимов, 1995]: 7 – марганцевые руды; 8-10 – вмещающие породы: 8 – серые пелитоморфные марганцовистые известняки (пачка C_1), 9 – углисто-глинисто-известковые сланцы (пачка C_2), 10 – темно-серые петельчатые и линзовидно-слоистые алевроитовые известняки (пачка C_3).

Значения $\delta^{18}\text{O}$ кальцита и родохрозита Парнокского месторождения (от 17.3 до 23.9‰) ниже, чем свойственные диагенетическим карбонатам, но довольно типичны для минералов метаморфического и метасоматического происхождения. Эти данные хорошо согласуются с оценками параметров регионального метаморфизма пород месторождения ($T \approx 250^\circ\text{C}$, $P \approx 2.5$ кбар) [Брусницын и др., 2009].

Полученные нами величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для карбонатов Парнокского месторождения близки к результатам исследований других авторов [Шишкин, Герасимов, 1995; Зыкин, 2002; Силаев, 2008].

Одной из характерных особенностей пород Парнокского месторождения, так же как и для многих осадочно-диагенетических месторождений марганца мира, является зависимость изотопного состава углерода от содержания марганца – прямая (рис. 8.80), и от кальция – обратная (рис. 8.81). Это свидетельствует об участии окисленного углерода органического происхождения в концентрации марганца в исходном осадке преимущественно, по-видимому, на стадии раннего диагенеза. Хотя аналогичные взаимоотношения изотопного состава углерода и содержаний марганца и кальция отмечаются и на месторождениях метасоматического генезиса [Кулешов, Быч, 2002].

В породах Парнокского месторождения установлено постоянное присутствие *органического углерода*. Содержание $C_{\text{орг}}$ во вмещающих породах (0.56–3.54 масс.%) и марганцевых рудах (0.08–1.42 масс.%) соответствует уровню слабометаморфизованных «черных сланцев».

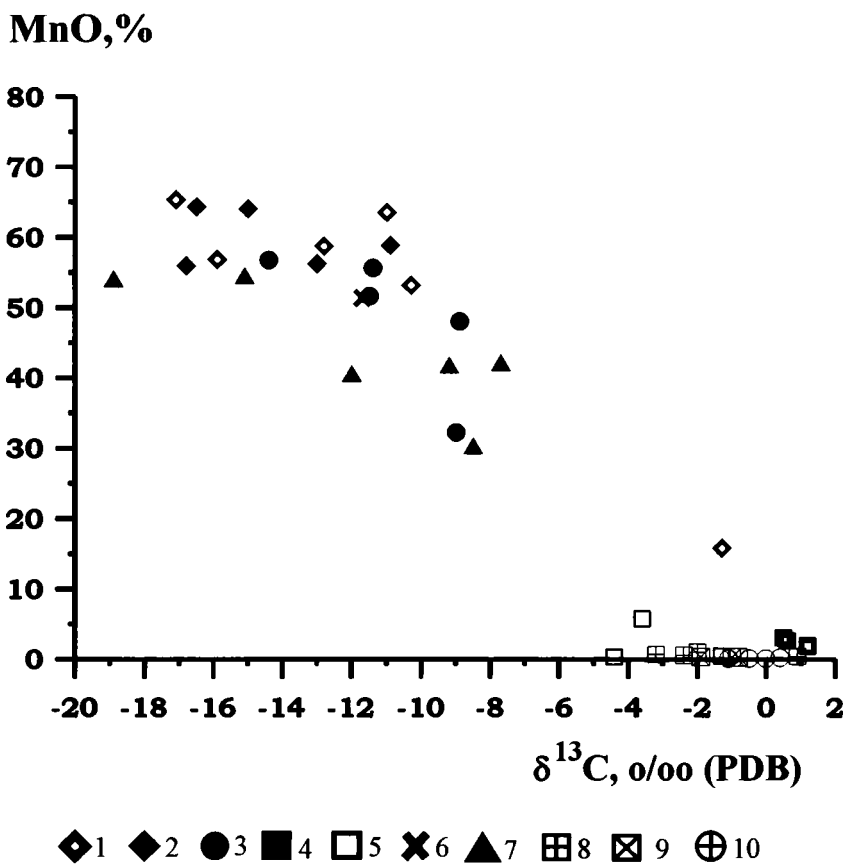


Рис. 8.80. Зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержания MnO в рудах и вмещающих породах Парнокского месторождения.

Условные обозначения см. на рис. 8.79.

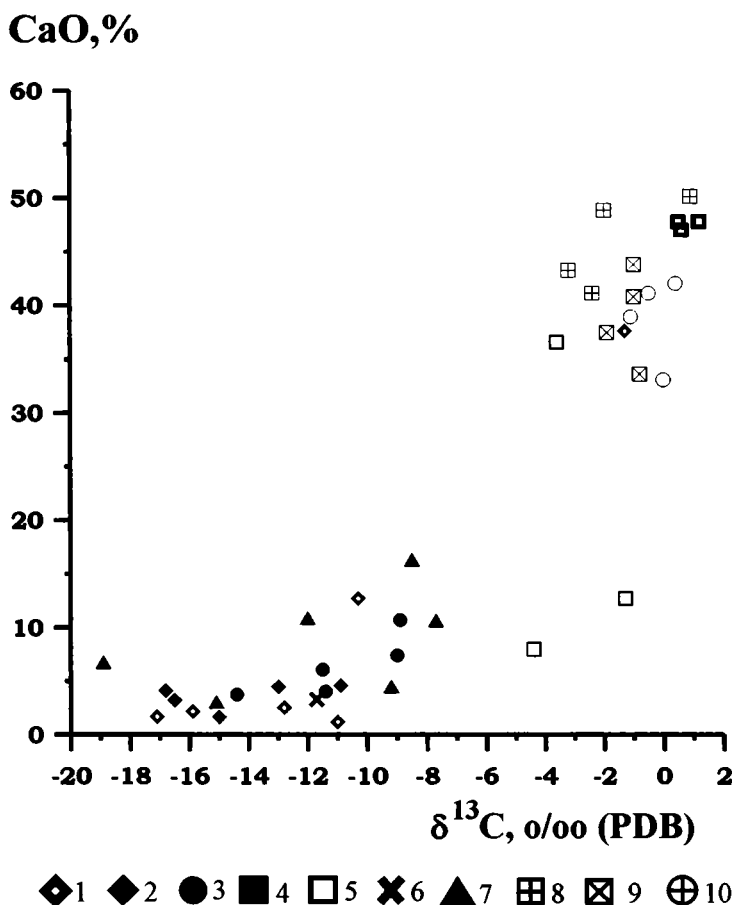


Рис. 8.81. Зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и содержания CaO в рудах и вмещающих породах Парнокского месторождения.

Условные обозначения: см. рис. 8.79.

О генезисе месторождения. Детальное изучение химического и минерального состава, текстурных особенностей и геологического строения рудных тел и вмещающих отложений позволили выделить несколько этапов формирования месторождения [Шишкин, Герасимов, 1995]. На первом этапе – гидротермально-осадочном, происходило формирование исходных марганецсодержащих карбонатных отложений парнокской толщи. Источником рудного вещества, по мнению указанных авторов, несмотря на отсутствие в разрезе пород месторождения гидротермальных образований, принимаются гидротермальные растворы.

Со вторым этапом формирования месторождения упомянутые авторы связывают преобразование исходных карбонатных руд под воздействием гидротермально-метаморфических процессов, которые привели не только к механическим (будинаж, кливаж, зеркала скольжения и др.), но и к перекристаллизации и формированию новых

минеральных ассоциаций (силикаты и алюмосиликаты марганца и железа, карбонаты, кварц, пирит и др.).

Третий этап связан со становлением коры выветривания, включающей богатые руды оксидов марганца.

Совокупность полученных нами данных в целом хорошо согласуется с гидротермально-осадочной моделью генезиса месторождения [Брусницын, Кулешов, 2011; Брусницын и др., 2013]. Специфика изученного объекта заключается в реализации гидротермального процесса в обстановке осадочного бассейна при отсутствии явных признаков вулканизма. Разгрузка рудоносных растворов осуществлялась в относительно замкнутую впадину-ловушку, в пределах которой периодически возникала анаэробная обстановка.

Гидротермальные растворы поставляли на поверхность морского дна железо, марганец, кальций и некоторые редкие элементы. Здесь в результате изменения Eh–pH параметров происходили дифференциация и осаждение рудного вещества. Механизм этих процессов хорошо изучен как в современных бассейнах, так в древних осадочных и вулканогенно-осадочных толщах [Maupard, 2003; Брусницын, 2009].

При господстве «нормальных» аэробных условий железо накапливается вблизи гидротермального источника, а марганец – на некотором расстоянии от него, где растворы максимально разбавлены морской водой. В периоды же развития анаэробной обстановки величины Eh–pH наддоновых вод способствовали осаждению железа, но марганец удерживали в растворенном виде. Чем продолжительней сохранялся застойный период, тем большие количества марганца аккумулировались в водной толще. При смене гидродинамического режима и обогащения наддоновых вод кислородом происходило окисление сконцентрированного в них марганца и перевод его в твердом состоянии в осадок. Вне зависимости от того, какой из отмеченных вариантов (или оба) реализовались на Парнокском месторождении, изменение (в пространстве или во времени) окислительно-восстановительных характеристик водной массы должно было происходить достаточно медленно. Благодаря этому дифференциация металлов успевала произойти максимально. Кроме того, спокойный гидродинамический режим препятствовал механическому перемешиванию разных по составу металлоносных илов.

Привнесенный гидротермами кальций рассеивался в морской воде и, реагируя с растворенной в ней углекислотой, давал начало кальциту. Постепенно оседая, тонкодисперсные зерна кальцита формировали карбонатные илы, служившие протолитом для пелитоморфных известняков. Характерно также, как и другие осадки месторождения, известняки обогащены элементами, маркирующими развитие гидротермального процесса (Mn, As, Ba, Cu, Pb, Sb, Sr, Zn и Er).

Процессы постседиментационных преобразований рудоносных отложений протекали в восстановительных условиях, создаваемых за счет разложения захороненного в осадке органического вещества (ОВ).

В исходном осадке железо и марганец накапливались преимущественно в оксидной форме. При последующей дегидратации и раскристаллизации гидроксидов железа образовывался магнетит. Оксиды и гидроксиды марганца путем цепочки реакций с участием органического вещества трансформировались в родохрозит. Реликты оксидов марганца сохранились в виде прослоев гаусманита и пирохроита. Кроме того, на исходно оксидную форму накопления металла указывает наличие в рудах положительной цериевой аномалии. Образование силикатов марганца является результатом более поздних процессов ката- и метагенеза руд.

8.2.3. Месторождения гидротермально-осадочного генезиса других районов

К модельным примерам образования руд гидротермально-осадочного типа условно принадлежат также и месторождения *Атасуйского района Центрального Казахстана* (Каражал, Ктай, Камыс, Жумарт, Жайрем, Ушкатын и др.), которые являются комплексными и с которыми помимо железо-марганцевых генетически тесно связаны также барит-свинцово-цинковые месторождения (например Жайрем и Ушкатын). Однако в изотопном отношении они мало изучены.

В настоящее время основные закономерности формирования месторождений указанного района выявлены достаточно полно и хорошо освещены в работах ряда исследователей (Ф.В. Чухрова, Ю.А. Ходака, Е.М. Грибова, А.А. Рожнова, Е.И. Бузмакова, Г.Н. Щербы, А.Б. Веймарна, В.В. Калинина, Д.Г. Сапожникова, А.А. Гуревич и др.).

Месторождения Атасуйского района в тектоническом отношении приурочены к Джаильминской грабен-синклинали (мульды), ложе и обрамление которой представлено вулканогенно-осадочными континентальными и мелководными морскими толщами живетского и франкского ярусов девона, а сама мульда сложена комплексом среднепалеозойских морских осадочных пород. Оруденение связано в основном с позднедевонской (фаменский век) фазой рудообразования и заключено в морских кремнисто-карбонатных отложениях верхнего девона, содержащих в том или ином количестве углистый и примесь вулканогенного материала.

В этом районе сосредоточены основные запасы железных и марганцевых руд фамена (около 20 месторождений и столько же рудопроявлений) (рис. 8.82). Почти все месторождения приурочены к кремнисто-глинисто-карбонатным отложениям застойных впадин морского дна. Наблюдается цикличность в осадконакоплении, которая выражена в чередовании горизонтов флишоидного строения, слагающих основание крупных ритмов, с горизонтами узловатослоистых кремнистых известняков, содержащих железо-марганцевые руды и залегающих в верхних частях ритмов. Последние были образованы в более спокойной тектонической обстановке при интенсивном проявлении эксгальционно-гидротермальной деятельности.

Промышленное железо-марганцевое оруденение локализовано преимущественно в пяти горизонтах (максимально насчитывается до 12) переменной (1–20 м) мощности. Максимально оруденение развито в пачке красноцветных известняков ($D_3 fm_2$) узловатослоистой текстуры. Пласты железо-марганцевых руд обычно переслаиваются с горизонтами кремнистых известняков и представлены тонким чередованием слоек рудных минералов (главных) – гематита, магнетита, стильпномелана, браунита, гаусманита, якобсита с оруденелыми кремнистыми известняками и железистыми яшмами.

Признано, что атасуйские месторождения сформированы в процессе деятельности долгоживущих глубинных гидротермальных систем, разгрузившихся на поверхность литосферы по локальным ослабленным тектоническим зонам. Рудоотложение происходило многоактно (в несколько этапов). В седиментационно-диагенетический этап гидротермы высачивались на дно морского бассейна. Вблизи грифонов отлагались рудные осадки (сульфиды Fe, Pb, Zn в условиях низких Eh и окислы Fe и Mn в условиях высоких Eh), образовавшие концентрические зоны вокруг устьев источников. Состав рудных осадков отражал геохимическую подвижность элементов (SiO_2 , Fe и Mn), слагающих ту или иную зону; здесь развит концентрический или полуконцентрический тип зональности, выраженный в последовательной смене зон железистых

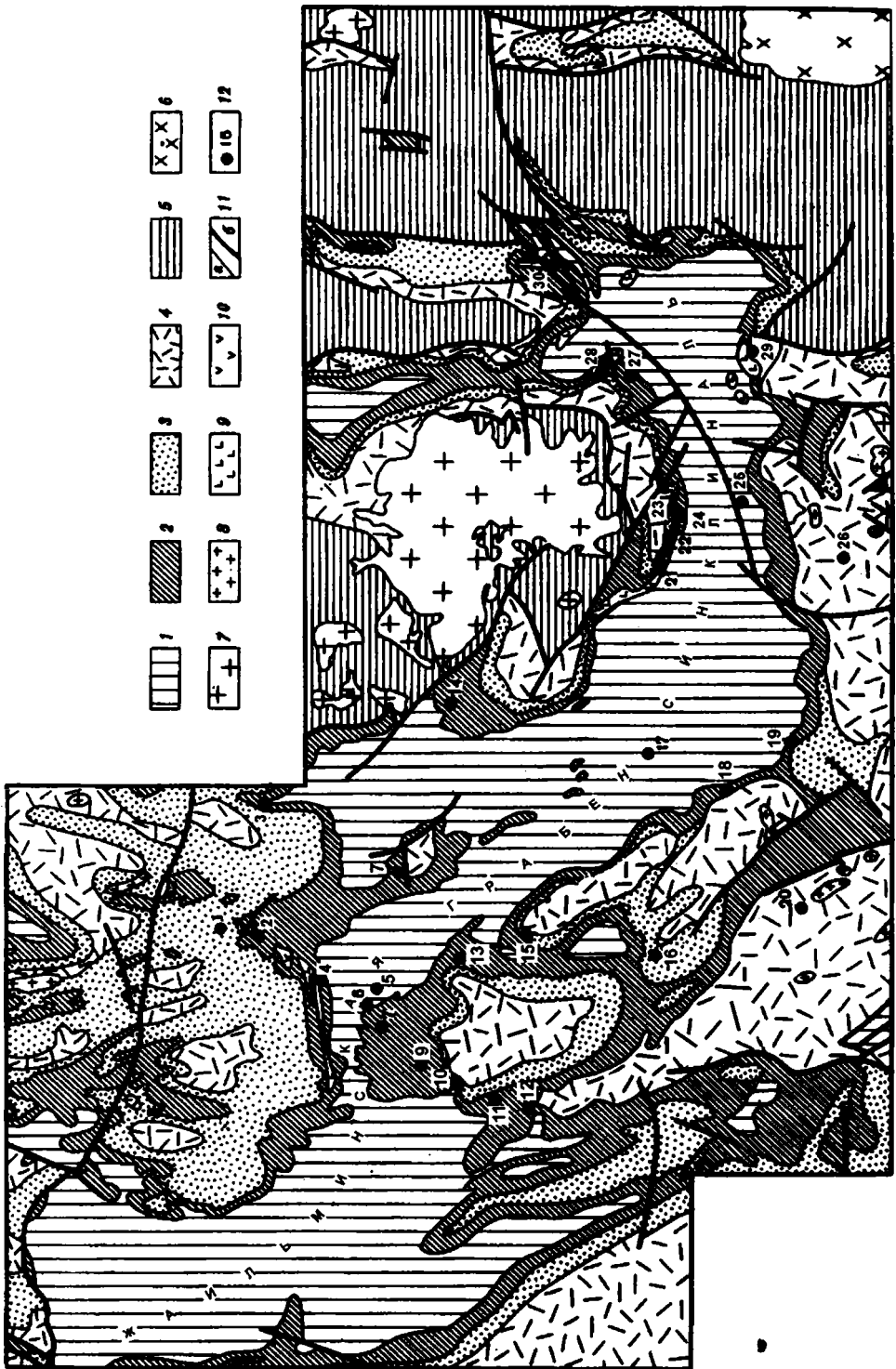


Рис. 8.82. Схематическая геологическая карта Атасуйского рудного района [Рожнов и др., 1980].

1 – нижний карбон (C_1) – известняки, аргиллиты, песчаники; 2 – фаменский ярус ($D_3 fm$) – известняки, глинисто-кремнисто-карбонатные породы с пластами железо-марганцевых руд, туфы, туффиты; 3 – дайринская свита ($D_3 dr$) – красноцветные конгломераты, алевролиты, песчаники. Линзы трахидацитовых порфиритов; 4 – нижний–средний девон ($D_{1,2}$) – терригенно-вулканогенные отложения; 5 – нижний палеозой (Pz_1) – метаморфизованные вулканогенно-терригенные отложения; 6 – средне-позднекаменноугольные граниты; 7 – гранитоиды среднего–позднего девона; 8 – субвулканические тела кварцевых порфиритов; 9 – дайки диабазовых порфиритов; 10 – габбро-диабазы; 11 – геологические границы (а) и разрывные нарушения (б); 12 – месторождения и рудопроявления: 1 – Ушкатын-I, 2 – Ушкатын III, 3 – Карсадыр, 4 – Северный Жайрем, 5 – Восточный Жайрем, 6 – Западный Жайрем, 7 – Дальнезападный Жайрем, 8 – Веерный, 10 – гора Жомарт, 12 – Жомарт, 14 – Дамидовский, 15 – Аккудук, 17 – Таскудук, 18 – Северный Бестау, 19 – Бестау, 21 – Дальнезападный Каражал, 22 – Западный Каражал, 23 – Восточный Каражал, 24 – Южный Каражал, 25 – Ашилы, 27 – Южный Кыай, 28 – Большой Ктай, 29 – Южный Клыч, 30 – Бастюбе.

яшм, железных руд и марганцевых руд по мере удаления от точечного или линейно-трещинного канала поступления в бассейн седиментации рудоносных растворов.

На Жайремских месторождениях количественный анализ распространения абсолютных масс железа и марганца показал, что для всех рудных тел максимум масс образует кольцевые зоны вокруг общего для всех залежей центра. Максимумы марганца удалены от центра дальше, чем максимумы железа. В минералогическом отношении устанавливается тенденция к смене от центра зональности к периферии железистых яшм гематит-магнетитовыми рудами и далее – убогими магнетит-силикатными и сидерит-силикатными рудами (хлоритовыми и ферристыльпномелановыми), а затем узлово-слоистыми светло-серыми кремнистыми известняками.

По мере погребения грифонов под толщами надрудных отложений гидротермальные системы приобрели закрытый характер со свойственным им метасоматическим и жильным рудообразованием второго и третьего этапов.

Концентрическая зональность на Жайремских месторождениях присуща и наложенному гидротермально-метасоматическому барит-свинцово-цинковому оруденению. От центра к периферии затухает степень гидротермальной переработки пород и кварцевые метасоматиты последовательно сменяются баритовыми, галенит-баритовыми, сфалерит-галенит-баритовыми и безбаритовыми сфалерит-галенитовыми (рис. 8.83). Конфокусы зональности для седиментационного железо-марганцевого и наложенного барит-сульфидного оруденения совпадают. На Каражалском месторождении расположенная в фокусе зональности яшмовая зона также на значительном отрезке совпадает с областью наложенной баритовой минерализации.

Источник рудных гидротерм многие исследователи (А.А. Рожнов, Е.И. Бузмаков, В.И. Щибрик, Г.Н. Щерба и др.) связывают с магматическими очагами, питавшими синхронный рудообразованию вулканизм контрастно-дифференцированный субщелочно-базальтово-щелочно-липаритовой формации. Вулканогенно-гидротермальный (эндогенный) источник рудного вещества подтверждается парагенезисом руд железа, марганца, свинца, цинка, бария и отчасти меди. Об этом также могут свидетельствовать и изотопные данные (табл. 8.23).

Как уже раньше отмечалось, формирование месторождения носило многоактный (полихронный) характер – начиная с накопления рудоносных илов на стадии седимен-

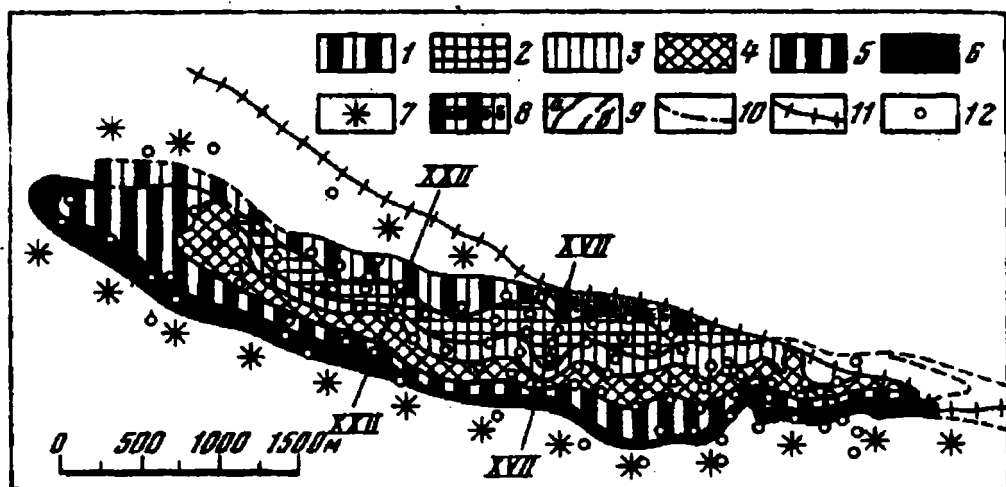


Рис. 8.83. Распределение (в плане) минеральных типов железных и железо-марганцевых руд на месторождении Западный Каражал (Ц. Казахстан) [Рожнов и др., 1980].

1 – железистые яшмы; 2 – магнетитовые руды; 3 – магнетит-гематитовые руды; 4 – гематитовые руды; 5 – железо-марганцевые руды; 6 – оксидные марганцевые руды; 7 – красноцветные оруденелые кремнистые известняки; 8 – баритизированные железистые яшмы; 9 – границы минеральных типов руд; а – достоверные, б – предполагаемые; 10 – тектонические нарушения; 11 – эрозионный срез рудовмещающих отложений; 12 – буровые скважины.

тогенеза, перераспределения вещества в диагенезе, преобразование сформированных осадочных и осадочно-диагенетических пород и последующее минералообразования (рудного и нерудного) под воздействием гидротермальных процессов после захоронения более молодыми отложениями очагов подводной разгрузки гидротерм. В этом отношении месторождения атасуйской группы Казахстана близки к рассмотренному выше Биккуловскому месторождению на Южном Урале.

Существенная роль в последующих преобразованиях принадлежит пропитывающим безрудным и не содержащим углекислоту флюидам, которые привели к полному изменению изотопного состава кислорода исходных осадочных карбонатов вмещающего разреза (как перекрывающих, так и переслаивающихся с внутри рудной пачки).

Значительная группа месторождений гидротермально-осадочного генезиса расположена в пределах *Китая*. Китайскими геологами выделяется вулканогенно-осадочный генетический тип месторождений [Ye et al., 1988; Mineral..., 1995, Fan, Yang, 1999]. Месторождения этого типа были образованы преимущественно в эвгеосинклинальных бассейнах, таких как Южный Цинлинг, Цилян и Тяншан. В двух последних заключены средние и мелкие месторождения. В зависимости от ассоциаций рудного и нерудного вещества выделяются три подтипа: спилито-глинисто(филлито)-карбонатный (месторождение Лицзяин, ранний–средний протерозой, песчано-сланцево-джасперитовый (месторождение Мотуошала, ранний карбон) и кремнисто-глинисто-вулканогенный (месторождение Хейксяко, средний кембрий). Сюда же следует отнести и месторождения Сиалей (поздний девон) и лонгтоу (ранний карбон).

Таблица 8.23

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатных пород месторождений марганца Ушкатын-III и Восточный Жайрем (Ц. Казахстан)

№ п.п.	№ анализа	№ образца	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
			<u>М-не Ушкатын-III</u>		
1	3275	74-88	Скв. 9234, 1-ый ствол, профиль XIX. Гл. 654.3 м. Перекрывающие рудную пачку пестроцветные известковистые алевролиты.	4.2	20.7
2	3276	75-88	Там же, гл. 661.0 м. Рудная пачка. Прожилок розового кальцита в гаусманитовой руде.	-6.4	20.9
3	3277	76-88	« , гл. 663.1 м. Горизонт оксидов Fe и Mn, прожилок кальцита.	-7.6	19.2
4	3278	77-88	« , 663.5 м. То же.	-10.4	18.8
5	3280	79-88	« , гл. 673.0 м. Прослой розового известняка.	4.0	18.6
6	3281	80-88	« , гл. 692.0 м. Горизонт слабо карбонатизированных оксидов Fe и Mn.	0.1	21.4
7	3282	81-88	« , гл. 700.5 м. Серый алевритовый известняк.	1.7	20.7
8	3284	83-88	« , гл. 708.8 м. Сильно гематитизированный известняк.	0.4	19.5
9	3285	84-88	« , гл. 721.0 м. Обломочный известняк.	1.6	19.9
10	3286	85-88	« , гл. 753.5 м. Серый известняк с дендритами гематита.	1.8	21.7
11	3287	86-88	« , гл. 757.0 м. Карбонатизированная оксидная Fe-Mn-руда.	-7.1	19.1
12			известняк	2.0	18.1
13	3288	87-88	« , гл. 774.0 м. Гаусманитовая руда с прожилками розового кальцита на контакте с вмещающим серым известняком	-5.6	19.1
			розовый кальцит	-7.2	19.2
14	3289	88-88	« , гл. 778.0 м. Полосчатая оксидная Fe-Mn-руда.	-7.2	19.2
15	3291	90-88	« , гл. 782.0 м. Гематит-карбонатная порода желваковой текстуры.	1.8	19.5
16	3292	91-88	« , гл. 788.8 м. Известняк темно-серый.	2.0	20.6
17	3293	92-88	« , гл. 791.3 м. Якобитовая руда. Кальцитовый прожилок.	1.3	21.6
18	3294	93-88	« , гл. 797.8 м. Оксиды марганца, слабо карбонатизированные.	-9.8	20.9
20	3295	94-88	« , гл. 798.3 м. Карбонатизированная оксидно-марганцевая руда. Кальцит.	-1.6	21.9
21	3296	95-88	« , гл. 799.1 м. То же.	1.2	20.8
22	3297	96-88	« , гл. 811.0 м. Темно-серый алевритовый известняк.	3.6	21.2
23	3308	105-88	Скв. 9605. Профиль II (Ушкатын-II, центральная часть), гл. 934.5 м. Браунитовая руда с прожилком кальцита. Кальцит.	-4.6	17.2
24	3309	106-88	Там же, гл. 947.0 м. То же. Кальцит из прожилка.	-7.0	17.3
25	3320	117-88	<u>М-не Восточный Жайрем.</u> Скв. 3417, гл. 573.8 м. Черный и темно-серый «узловатый» карбонат с прожилком кальцита. Вмещающий карбонат.	0.3	20.1
			Прожилок кальцита.	-6.4	18.9
26	3321	118-88	Там же, гл. 557.5 м. То же. Вмещающий карбонат.	-1.6	15.3
27	3322	119-88	« , гл. 559.0 м. Сильно углеродистый известняк с прожилками кальцита. Известняк.	-0.4	8.4
			Прожилок кальцита.	0.1	13.0

Наиболее изученным и известным в литературе является месторождение Мотуошала. Оно расположено в 60 км западнее г. Балгунтай, район Хедзинг металлургической провинции Ксинцзян; в тектоническом отношении приурочено к синклинали Мотуошала (складчатый пояс Тяньшан) и заключено в вулканогенно-осадочных отложениях раннего карбона, содержащих джасперитовые ассоциации. По запасам относится к средним.

Рудная пачка имеет стратиформное и линзообразное строение, подстилается силицитами, аргиллитовыми силицитами с прослоями тонкозернистых песчаников и сложена тремя горизонтами: в основании (2–46 м) – железорудным, представленном гематитовым с прослоями джасперитов и кремней мощностью 2–24 м. Выше залегает горизонт (2–62 м) переслаивания ожелезненных песчаников, силицитов, гематитовых джасперитов с прослоями родохрозита в кровле. Верхний горизонт (1–51 м) представлен переслаивающимися Mn-содержащими прослоями в песчаниках и аргиллитовых силицитах с гематитовыми джасперитами. Выше залегают безрудные аргиллитовые песчаники с прослоями кремней и глин.

Железные руды представлены гематитовыми и слоистыми джасперитовыми гематитовыми породами с переслаивающимися кремнистыми сланцами и баритсодержащими породами. Марганцевые горизонты залегают выше железорудных, образуют три линзообразные тела протяженностью 0.8–1 км при ширине 0.3–0.3 км общей мощностью 0.7–30 м (при средней 5.8 м). Рудный минерал представлен микросфероидальным родохрозитом, в верхней части рудной пачки – оксидами марганца. Гидротермально измененные оксидные руды представлены преимущественно микро- и тонкозернистым браунитом (сферолиты родохрозита замещены браунитом с прожилками гаусманита, браунита, спекулярита, магнетита, каноита, бементита, барита и сульфидов). Гипергенные оксиды марганца представлены псиломеланом, пиролюзитом, гетитом, и гидрогетитом.

Разрабатываемые руды представлены оксидами марганца (ср. содержание Mn – 18.77) и железа (ср. содержание Fe – 7.17%), имеют высокие содержания Pb, Zn и S.

Месторождение было образовано, согласно китайским исследователям [Mineral..., 1995], в субтайдальных обломочных фациях мелководной депрессии, на удалении 3–5 км на восток от вулканического центра. В этом направлении устанавливается последовательная смена пород: базальтовые лавы и лавобрекчии – переслаивание туфа и джасперитов и базальтов – вулканогенно-осадочная серия: Fe-Mn-рудная пачка, туффиты и оруденелые кремнистые сланцы.

Изучение изотопного состава кислорода в гематитах (Wang Youbiao (1985); ссылка по [Mineral..., 1995]) позволило заключить, что гематиты стального-серого цвета ($\delta^{18}\text{O} = -0.46 \dots -1.25\text{‰}$) были образованы осадочным путем в равновесных условиях с морской водой ($\delta^{18}\text{O} = -0.5 \dots -0.5\text{‰}$) в обычных условиях морского бассейна. Изотопный состав красных гематитов более тяжелый: $\delta^{18}\text{O} = 4.86 \dots 8.40\text{‰}$. Это свидетельствует о более высоких температурах образования джасперитов и гематитов – 134–158°C. Жильный кварц и спекулярит ($\delta^{18}\text{O} = 12.71\text{‰}$) были образованы при температуре около 314°C.

Таким образом, характерными особенностями месторождений гидротермально(вулканогенно)-осадочного генетического типа является привнос в бассейн седиментации осадочных и вулканогенно-осадочных пород термальных (низко- и среднетемпературных) растворов, обогащенных рудными компонентами. Эти растворы могут иметь разное происхождение и могли быть связаны с разными геологически-

ми процессами (эффузивный и интрузивный вулканизм; тектоническая активизация района, приведшая к движению минерализованных глубинных катагенных вод элизионного генезиса, нефтяных вод, рудоносных рассолов и др.). Все разнообразие геологического строения месторождений этого типа и ассоциаций вмещающих пород и рудных компонентов определяется спецификой геологического развития самого (вулканогенно)-осадочно-породного бассейна.

Во многих случаях гидротермально-осадочное рудообразование (образование рудоносных илов) сменяется собственно гидротермальным. Это происходит в тех случаях, когда места разгрузки подводных гидротерм (грифоны) перекрываются более молодыми осадками и поступающие в осадок гидротермальные рудоносные растворы разгружаются внутри илового осадка (в рассмотренных примерах – Биккуловское месторождение, некоторые месторождения Атасуйского района Казахстана). Морфология зон оруденения может быть самой разнообразной – от стратиформных тел до жильных и штокверковых.

8.2.4. Гидротермальные месторождения марганца

Процессы гидротермального образования марганецсодержащих и марганцевых пород, редко – руд, в природе распространены очень широко. Они известны в Чили, Марокко, Кореи, Японии, Китае, США, странах Восточной Азии, Армении, Казахстане, во многих складчатых областях России и ряде других стран. Месторождения и рудопроявления этого типа образуют в основном жильные, редко – стратиформные скопления. По размерам и запасам, за редким исключением, они незначительны и в экономическом отношении мало рентабельны.

Минералы марганца в породах и рудах рассматриваемого типа могут образовывать как собственные рудные скопления (оксиды, карбонаты, сульфиды, силикаты), так и входить в состав других минералов гидротермальной ассоциации. Оксиды марганца гидротермальных месторождений часто обогащены Ba, Sr, Ag, Pb, W, Ti, реже – Be, As, Sb. Минералы марганца пространственно и генетически тесно связаны с баритом, флюоритом, кальцитом, сульфидами цветных металлов и золото-серебряной минерализации и ассоциируются с низко- и среднетемпературными фазами гидротермальной деятельности.

Карбонаты марганца обычно ассоциируются с сульфидными рудами цветных металлов и представлены преимущественно родохрозитом, реже – манганокальцитом и кутнагоритом, часто в ассоциации с силикатами (родонит, бустамит, тефроит, фриделит, аллеганиит) и сульфидом (алабандин) марганца.

Подробный обзор известных месторождений марганца гидротермального генезиса и различные аспекты механизма их образования приведен в работе С. Роя [Roy, 1981]. Основные сведения о месторождениях и рудопроявлениях стран бывшего СССР содержатся, как уже отмечалось, в ряде научных сборников и монографий [Марганцевые..., 1966, 1978, 1982; Гаврилов, 1967, 1972; Марганцево-железисто-кремнистая..., 1981; Авалиани, 1982; Геология и геохимия..., 1982; Соколова, 1982; Марганцевое рудообразование..., 1984; Вулканогенно-осадочные..., 1985; Железные..., 1985; Условия образования..., 1986 и др.].

Гидротермальный генезис месторождений достаточно легко устанавливается. Так, С. Роем [Roy, 1981] выделяется ряд геологических и геохимических признаков,

характерных для месторождений этого типа: а) жильный характер рудных тел, рассекающих структуру вмещающих пород; б) в жилах, сложенных оксидами, силикатами, карбонатами и сульфидами отмечается постоянное присутствие таких минералов, как барит, флюорит и различные полиморфные модификации кремнезема и кальцита, характерных для гидротермальных месторождений; в) на жильных месторождениях карбонаты, силикаты и сульфиды марганца ассоциируются с гидротермальными месторождениями Pb, Zn, Ag и Au; г) устанавливается пространственная и временная близость образования жил, сложенных оксидами марганца, баритом и флюоритом, и жил сульфидов цветных металлов с заметными количествами золота и серебра. При этом концентрации W, Pb, Cu, Mo, Tl, As и Sb в минералах оксидов марганца и золото- и серебросодержащих сульфидах очень близки; д) вмещающие породы на большинстве месторождений представлены слоистыми вулканогенными породами разного состава – от риолитов до базальтов; е) в измененных боковых породах на жильных месторождениях присутствуют адуляр, кальцит, эпидот, серицит, глинистые минералы и кварц; ж) исследования жидких включений в родохрозите и других сингенетических минералах свидетельствуют о температурах, характерных для гидротермальных систем; з) для гипогенных оксидов марганца характерно обогащение вольфрамом и таллием.

По всей видимости, в этот перечень можно добавить и еще один признак – и) изотопные характеристики ряда элементов (углерод, кислород, сера, водород и др.) жильных минералов. Хорошо известно, что в изотопном отношении рудообразующие флюиды гидротермальных систем, приводящие к образованию тех или иных минералов, существенно отличаются от экзогенных. Изотопные данные для гидротермальных месторождений широко используются для установления природы (источника) рудного и нерудного вещества, стабильности и температур минералообразования, источника воды гидротермальных растворов и т.д.

Изотопные характеристики гидротермальных систем для ряда элементов (сера, углерод, кислород, водород) хорошо изучены в научной литературе и далеко выходят за рамки настоящей монографии. Поэтому в качестве одного из примеров месторождений марганца приведем данные по изотопному составу углерода и кислорода в кальцитах и известняках марганцеворудной толщи месторождения Ушкатын III (скв. 9234) и Восточный Жайрем (скв. 3417) Атасуйского района Центрального Казахстана (см. табл. 8.21, рис. 8.84). Из них следует, что величины $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в целом подтверждают гидротермальный генезис вторичных кальцитов и интенсивные гидротермально-метасоматические преобразования вмещающих осадочных карбонатов. Так, перекрывающие рудную пачку пестроцветные известковистые алевролиты характеризуются тяжелыми значениями изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}=4.2\text{‰}$), характерные, как правило, карбонатам мелководных морских бассейнов, образованным в аридных или семиаридных условиях (близкие к накоплению эвапоритовых формаций). Величины $\delta^{13}\text{C}$ в кальцитах из прожилков рудных горизонтов и ассоциирующих с оксидами железа и марганца, характеризуются низкими значениями (-4‰ – -10‰), свойственными карбонатам глубинного генезиса [Галимов, 1968; Кулешов, 1986а].

Характерной особенностью карбонатного вещества пород изученных скважин месторождений Ушкатын III и Восточный Жайрем являются очень низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ как для вмещающих известняков, так и для вторичного (жильного и ассоциирующего с оксидами марганца и железа) кальцита, варьирующие в интервале 18–21‰. Такие значения $\delta^{18}\text{O}$ характерны для карбонатов гидротермального генезиса и не свойственны осадочным карбонатным породам не только морских, но и пресноводных

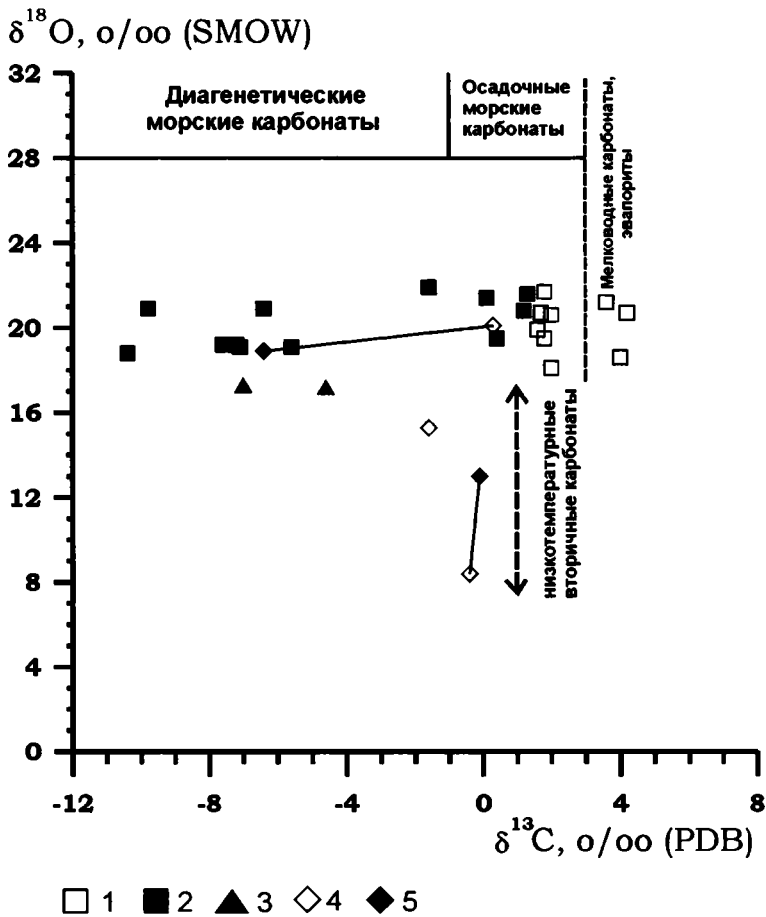


Рис. 8.84. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в осадочных карбонатных породах и гидротермальных кальцитах некоторых марганцевых месторождений Ц. Казахстана.

1-2 – месторождение Ушкатын-III, скв. 9234: 1 – вмещающие известняки, 2 – жильный кальцит железно-марганцевых руд; 3 – месторождение Ушкатын-II, скв. 9605, жильный кальцит браунитовых руд; 4-5 – месторождение Вост. Жайрем, скв. 3417: 4 – вмещающие известняки, 5 – прожилок кальцита в известняке.

водоемов. Это свидетельствует об интенсивно прошедших процессах гидротермально-метасоматического преобразования терригенно-карбонатных пород вмещающего разреза под воздействием глубинных флюидов, приведших к практически полному изменению исходного изотопного состава кислорода. Не исключено, что узловые текстуры вмещающих карбонатов также являются следствием этих процессов.

Важную информацию о генезисе воды, участвующей в гидротермальном процессе, заключают в себе данные по изотопному составу водорода (δD). В результате изотопных исследований на ряде геологических объектов, в том числе и марганцеворуд-

ных, удалось установить, что во флюидах вулканогенных и гидротермальных процессов, развитых в областях современного вулканизма, основная роль принадлежит воде метеорного генезиса, с тем или иным количеством (подмешивание) морской воды и, возможно, эндогенного (глубинного, мантийного) генезиса.

Так, например, изотопный состав водорода (δD) гидроксильной группы манганита месторождения третичного возраста Куроко (Япония) свидетельствует о метеорном происхождении воды рудоносных гидротермальных растворов [Nagiya, Tsutsumi, 1981]. Образование манганита здесь происходило в равновесных условиях с метеорными водами при температурах, не выше 250°C.

С плутоногенными процессами тесно связано образование *контактово-метасоматических и скарновых месторождений* ряда элементов, в том числе и марганцевых. Их образование является следствием гидротермально-метасоматической переработки вмещающих, часто марганценосных отложений на контакте с магматическими породами. В экономическом отношении марганцевые руды этого генетического типа не имеют большого значения. Изотопные характеристики рудообразующих систем свойственны гидротермальным системам и в настоящей работе не рассматриваются.

8.3. Эпигенетические (катагенетические) месторождения

Процессам аутигенного марганцеворудного образования в процессе литификации осадка, прошедшем после раннего диагенеза, и их роли в марганцевом рудогенезе в научной литературе до настоящего времени отводится незначительная роль. Однако детальные литологические и изотопные исследования позволяют заключить, что на постседиментационных стадиях эволюции осадочно-породных бассейнов происходят существенные преобразования исходного состава первичного осадка, приводящие в ряде случаев к формированию марганцевых пород и руд со значительными концентрациями марганца вплоть до образования крупных и сверх-крупных (гигантов и супергигантов) месторождений.

Модельными примерами такого типа месторождений могут служить ряд месторождений, образованных на разных этапах преобразования осадков после раннего диагенеза и в разных геологических и изотопно-геохимических условиях. К ним могут быть отнесены месторождения марганцеворудного поля Калахари (ЮАР), Усинское (Кузнецкий Алатау) нижнекембрийского возраста, Улутелякское месторождение нижнепермского возраста, ряд рудопроявлений и мелких месторождений Пай-Хоя и ряд других месторождений и рудопроявлений.

8.3.1. Месторождение-супергигант – марганцеворудное поле Калахари (Северный Кейп, ЮАР)

Месторождения марганцевых руд провинции Северный Кейп (ЮАР) расположены в пределах юго-восточной части пустыни Калахари, в 60 км севернее населенного пункта Сишен, и приурочены к одноименному марганцеворудному полю Калахари (МПК) (рис. 8.85). Здесь сосредоточены колоссальные запасы марганца; по ресурсам оно является крупнейшим в мире марганцеворудным бассейном, который включает в себе около 13.5 млрд. т марганцевой руды (с содержанием марганца в рудах от 20 до

60%). Это составляет не менее половины ресурсов известных месторождений суши [Laznika, 1992; Beukes et al., 1995]. Рудоносная толща буровыми работами и горными выработками прослежен на площади до 15 км в широтном и 35–40 км в меридиональном направлениях.

Несмотря на то что геологическое строение и вещественный состав рудных тел в пределах разрабатываемых месторождений марганцеворудного поля Калахари (Маматван, Блэк Рок, Вессельс, Глория и др.) изучены детально, до сих пор в научной литературе относительно происхождения исходных марганцевых руд (браунитовых лютитов) нет единого мнения.

В настоящей главе на основе обзора литературных данных и результатов микроскопического изучения рудного вещества слабо измененных наложенными метаморфическими процессами марганцевых (браунитовых) лютитов, отобранных из месторождения Маматван, сделана попытка осветить некоторые стороны генезиса исходных марганцевых руд и пород и ответить на вопрос об источнике марганца.

Краткие сведения о геологическом положении и рудах месторождений рудного поля. *Общая геологическая характеристика.* Марганцевые руды пустыни Калахари (провинция Северный Кейп, ЮАР) приурочены к отложениям формации Хотазель, которые вместе с вышележащими карбонатными породами формации Моидраай составляют подгруппу Вельватер, входящую, в свою очередь, в группу Постмасбург супергруппы Трансвааль нижнего протерозоя (рис. 8.86).

Разрез раннего протерозоя супергруппы Трансвааль в районе месторождений провинции Северный Кейп представлен исходными отложениями карбонатной платформы и железорудной формации общей мощностью около 2000 м [Beukes, 1983]. Они венчаются гляциальными диамектитами мощностью около 150 м формации Макганьене, которые, в свою очередь, перекрываются континентальными базальт-андезитовыми покровами формации Онгелук мощностью до 900 м. Последние в верхней части разреза характеризуются «подушечными» текстурами [Cornell et al., 1996].

Породы формации Хотазель залегают непосредственно на вулканитах формации Онгелук и перекрываются железистыми гиадокластитами [Beukes, 1983; Tsikos et al., 2003]. Выше по разрезу они сменяются ритмичнослоистыми породами формации ВІF (Banded Iron Formation) и браунитовыми лютитам, их возраст оценивается 2.2 и 2.4 млрд. лет [Cornell et al., 1996; Bau et al., 1999]

Стратиграфически выше желез- и марганецсодержащих пород формации Хотазель в центральной и южной частях марганцеворудного бассейна Калахари развиты известняки и доломиты формации Мооидраай.

В северной и западной частях МПК отложения подгруппы Вельватер несогласно перекрываются сланцами, кварцитами и базальными конгломератами формации Мапеди группы палеопротерозоя Олифантшук. Для них по цирконам U-Pb-методом установлен возраст около 1.9 млрд. лет [Cornell et al., 1998].

Выходы на дневную поверхность отложений формации Хотазель наблюдаются только на северо-западе марганцеворудного поля, в районе месторождения Блэк Рок.

В структурном отношении МПК расположено севернее железомарганцеворудного района Постмасбург и приурочено к синклинали Димотен, заполненной преимущественно лавами формации Онгелук и вышележащими отложениями формаций Хотазель и Моидраай (см. рис. 8.85). В верхнем палеозое (геологическое время прокару) в центральной части синклинали породы были сильно эродированы и заполнены отложениями формации Двайк (тиллиты), заполняющими, как считается, ледниковую

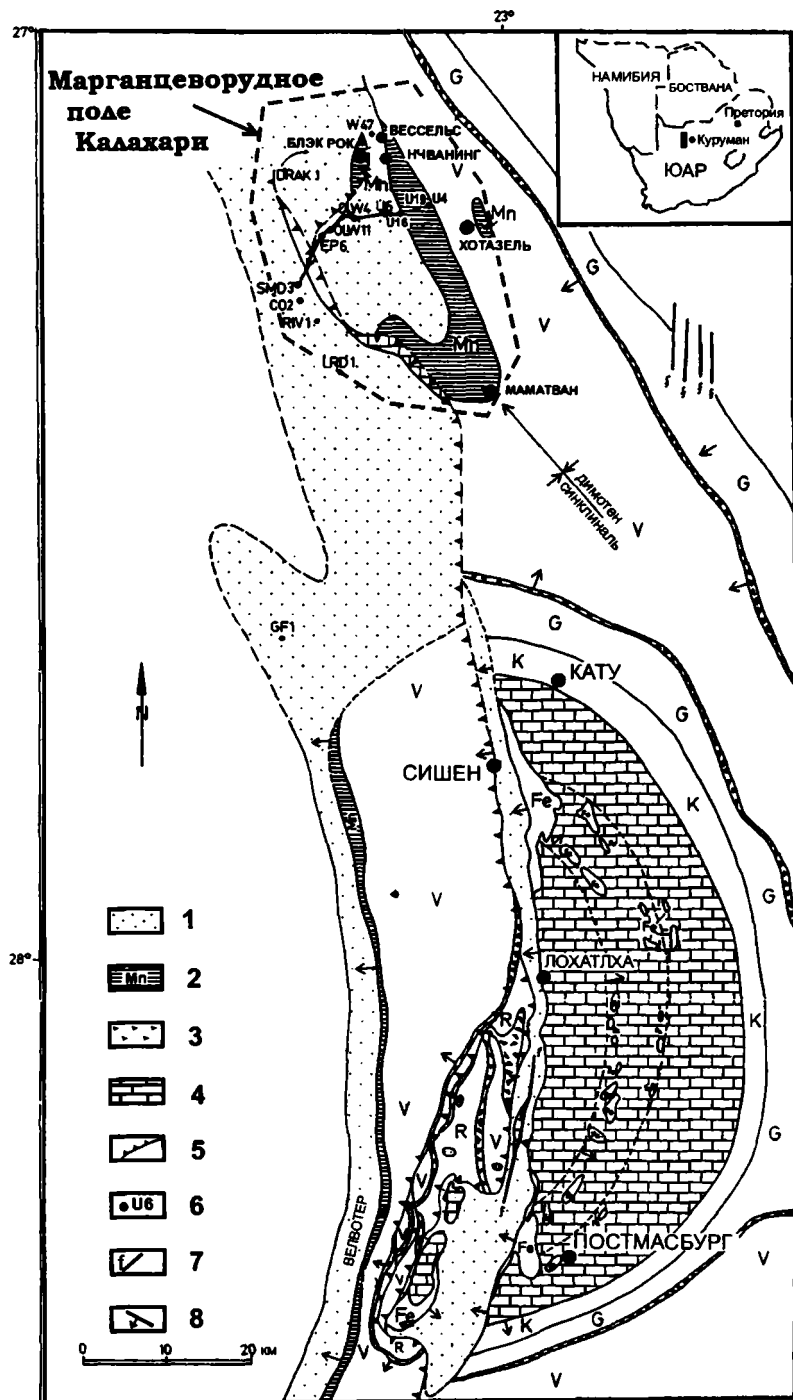


Рис. 8.85. Фрагмент палеогеологической карты-схемы района месторождений марганцеворудного поля Калахари и района Посмасбург (геологическое время про-Кару), западное погружение кратона Каапвааль [Beukes, Smit, 1987]. Интрузивные образования не показаны.

1-4 – отложения серии Трансвааль: 1 – формация Лукнов (базальные конгломераты, сланцы, кварциты, лавы андезитобазальтов), 2 – подгруппа Вёлватер (доломиты, сланцы, железо- и марганцеворудные формации), 3 – формация Макганье (диамиктиты), 4 – подгруппа Кампвельранд (карбонаты, редко сланцы); 5 – надвиг; 6 – скважины; 7 – разломы; 8 – направление падения пластов.

Буквами на схеме обозначены формации: V – Онгелук, лавы андезито-базальтов, R-N – отложения железорудных формаций: R – Нелани-Рионнекке, N – Нарагас-Дорагале-Паннетдже, G – Грикватаун, K – Курумман.

торговую долину. Все породы перекрываются молодыми отложениями формации Калахари (рис. 8.87).

Несмотря на относительно слабое проявление складчатых деформаций, отложения территории интенсивно дислоцированы разрывными нарушениями надвигового типа; в разрезах отмечаются многочисленные тектонические покровы, приводящие к повторению чередования пород, в том числе и рудной толщи (месторождение Блэк Рок, см. рис. 8.87 а; рис. 8.88).

Отложения формации Хотазель в пределах марганцеворудного поля, как уже отмечалось, залегают на лавах андезито-базальтов (пиллоулавах) формации Онгелук и согласно перекрываются комплексом терригенно-карбонатных пород формации Майдраай. Последняя представлена мощной толщей доломитов, доломитистых известняков, местами строматолитовых, переслаивающихся с карбонатизированными глинами, кремнистыми сланцами и местами лавами основного и среднего состава.

Наиболее полно строение пород формации Хотазель изучено на месторождениях марганцевых руд южной части марганцеворудного поля – месторождение Маматван (рис. 8.89) и месторождение Миддельплаатс (рис. 8.90) [Nel et al., 1986; Jennings, 1986]. В нижней части этой формации залегают слоистая толща гематит-кварцевых пород – железистая слоистая подформация BIF (Bandet Iron Formation). Она представлена переслаиванием красно- и сероцветных слоистых железистых силицитов с прослоями джеспилитов. Выше залегают толща железо-марганцевых лютитов, которая состоит из чередования пластов, в разной степени обогащенных различными минералами оксидов железа и марганца: гематитом, якобитом, браунитом, браунитом-2, гаусманитом, биксбитом и др. В составе этих горизонтов по разрезу толщи в переменном количестве присутствуют карбонатные минералы: родохрозит, манганокальцит и кутнагорит.

В зоне древнего гипергенеза, соответствующей коре выветривания геологического времени прокару (верхний палеозой), в составе пород присутствует пирролюзит и псиломелан, образующие скопления богатых руд.

Марганцевые руды МПК большинством исследователей относятся к стратиформным. Рудная толща в пределах его восточной части залегают под отложениями формации Калахари на глубине от 8–10 до 60–70 м, погружается на запад-юго-запад под углами от 5–8 до 10–15 градусов, а в пределах западной части поля глубина залегания может достигать порядка 800–1000 м, редко более. Рудный пласт разбит системой разломов северо-восточного простирания. В некоторых случаях к разломам приурочены дайки бостонитов.

Супер-группа	Группа	Под-группа	Формация	Литология	Примерная мощность (м)	
T R A N S V A A L	KAROO		KALAHARI		Калькреды, песок, мергель, глины	до 150
			DWYKA		Диамиктиты	до 650
	OLIFANTSHOEK	VOLOP	VERVATER		Серые кварциты	до 3500
			GLEN LION		Коричневатые кварциты	
			ELLIES RUS		Серые кварциты	
			FULLER		Коричневатые кварциты	
		HARTLEY		Андезитовые лавы	700	
		LUCKNOW		Пурпурные и белые кварциты	450	
		MAPEDY		Сланцы, кварциты, лавы. Базальные железосодержащие конгломераты.	150-200	
	POSTMASBURG	VOEL-VATER	MOODRAAI		Доломиты, сланцы	250
			HOTAZEL		Железо- и марганцеводные формации, лавы	
			ONGELUK		Андезитовые лавы	500-600 (до 900)
			MAKGANYENE		Диамиктиты	50-150
	C H A P	KOE-GAS	ROOINEKKE & NELANI		Железорудная формация, сланцы	240-600
		ASBES-HEUWELS	GRIQUATOWN		Железорудная формация, (обломочные текстуры)	200-300
			KURUMAN		Железорудная формация, (микрослоистые текстуры)	150-750
		CAMPBELLRAND	GAMOHAAN		Карбонаты, редко сланцы	1500- -1700
			KOGELBEEN			
			KLIPPAN			
			PAPKUIL			
			KLIFFONTEIN-HEUWEL			
			FAIRFIELD			
	REMILO	MONTEVILLE		Сланцы, кварциты, карбонаты	10-250	
LOKAMMONA						
BOOMPLAATS						
SCHMIDTDRIF	VRIBURG					

Рис. 8.86. Сводная стратиграфическая колонка района месторождений марганцевородного поля Калахари, по [Beukes, Smit, 1987; Gutzmer, Beukes, 1996; Preston, 2001].

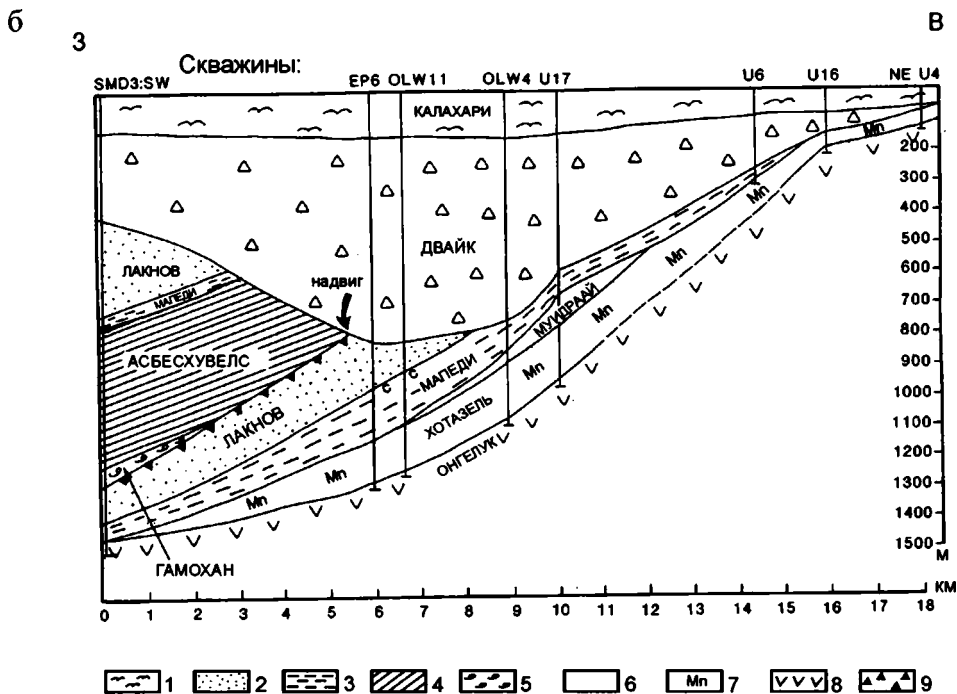
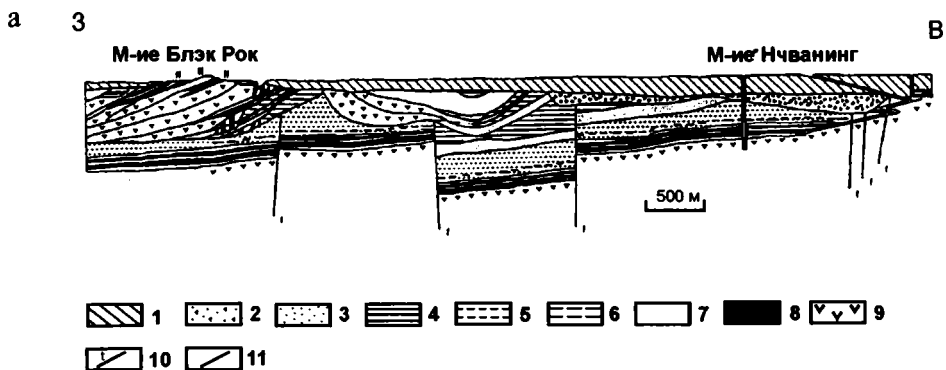


Рис. 8.87. Схематический геологический разрез марганцевородного поля Калахари.

а – северной части [Gutzmer, Beukes, 1995]: 1 – формация Калахари: песок, калькреты; 2 – формация Двайк: тиллиты; 3-6 – группа Олифантшоек: 3 – формация Лакнов, сланцы; 4 – формация Лакнов, кварциты; 5 – формация Мапеди, сланцы; 6 – формация Мапеди, кварциты; 7-8 – формация Хотазель: 7 – слоистые железистые сланцы; 8 – марганцевые руды; 9 – формация Онгелук: лавы андезито-базальтов; 10 – надвиги; 11 – разломы. б – центральной части [Beukes, Smit, 1987]: 1 – формация Калахари, песок, калькреты, 2 – формация Лакнов, сланцы, кварциты, 3 – формация Мапеди, сланцы, 4 – подгруппа Асбесхувелс, железистые кварциты, сланцы, 5 – формация Гамохан, карбонаты, сланцы, 6 – формация Муидрай, доломиты, сланцы, 7 – формация Хотазель, браунитовые лютиты, железистые сланцы, 8 – формация Онгелук, лавы андезито-базальтов, 9 – формация Двайк, тиллиты.

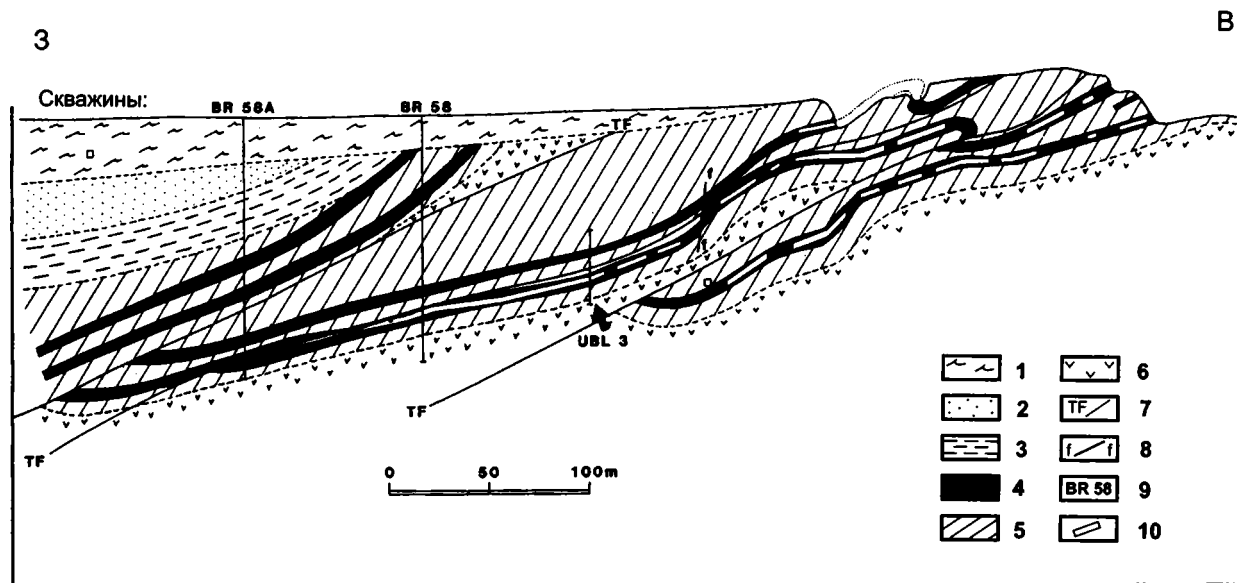


Рис. 8.88. Схема геологического строения рудного тела месторождения Блэк Рок (марганцеворудное поле Калахари, ЮАР) [Beukes, Smit, 1987].

1 – формация Калахари, песок, калькриты; 2 – формация Мапеди, кварциты; 3 – формация Мапеди, сланцы; 4 – формация Хотазель, марганцевые руды; 5 – формация Хотазель, железистые слоистые силициты; 6 – формация Онгелук, лавы андезито-базальтов; 7 – надвиги; 8 – разломы; 9 – буровые скважины; 10 – подземные выработки.

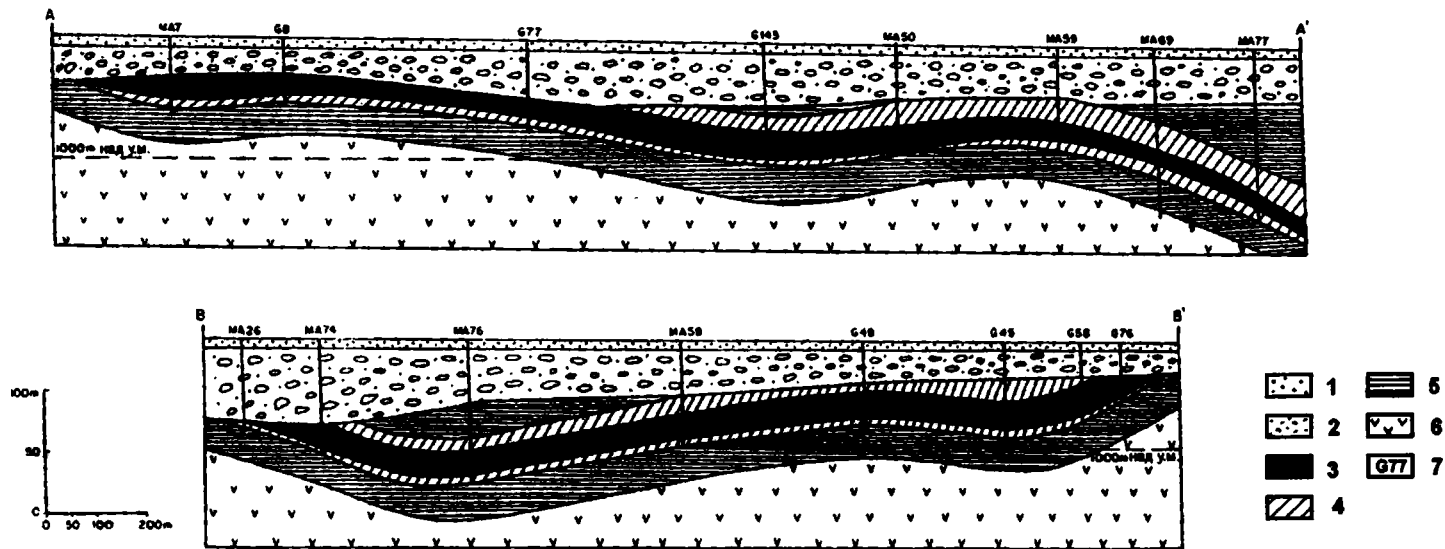


Рис. 8.89. Схематические геологические разрезы через месторождение Маматван (марганцевородное поле Калахари, ЮАР) [Nel et al., 1986].

А–А' – с юго-востока на северо-запад; В–В' – с юго-запада на северо-восток.

1 – формация Калахари, песок; 2 – формация Калахари, галька, песок, калькреды; 3-5 – формация Хотазель: 3 – верхняя марганцевородная толща, 4 – нижняя марганцевородная толща, 5 – слоистые железистые силициты; 6 – формация Онгелук, лавы андезито-базальтов; 7 – буровые скважины.

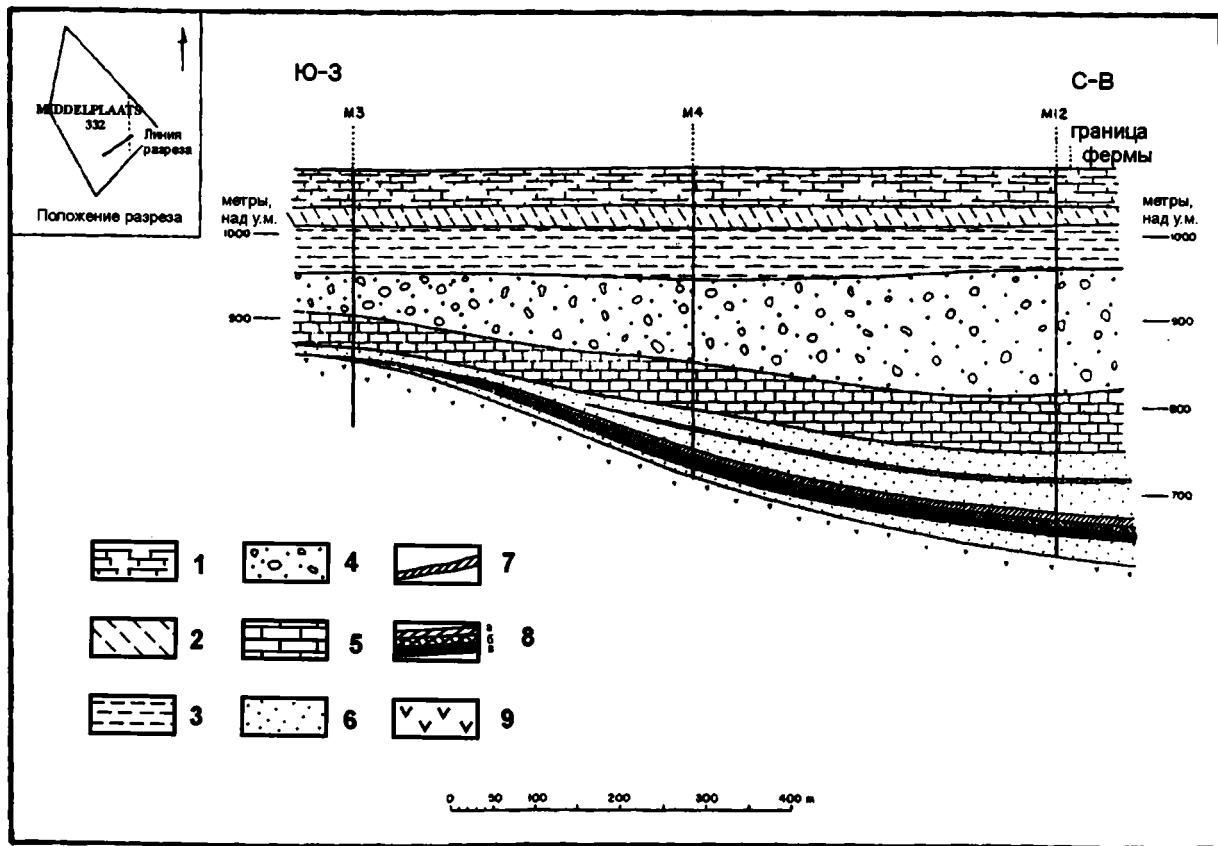


Рис. 8.90. Схематический геологический разрез через месторождение Миддельплаатс (марганцеворудное поле Калахари, ЮАР) [Jennings, 1986]. 1-3 – формация Калахари: 1 – кальклеты, 2 – красные глины, 3 – коричневые глины; 4 – формация Двайк, тиллиты; 5 – формация Моодраай, доломиты; 6-8 – формация Хотазель: 6 – слоистые железистые силициты, 7 – средний марганцеворудный горизонт, 8 – руды нижнего марганцеворудного горизонта (а – бедные, б – средние по качеству, в – богатые); 9 – формация Онгелук, лавы андезито-базальтов.

Наиболее близповерхностное залегание рудной толщи, где добыча марганцевых руд проводится (или проводилась, в выработанных карьерах) открытым способом, выявлено на нескольких участках: южное окончание рудного поля – одно из крупнейших месторождений в мире – месторождение Маматван; вдоль восточной границы марганцеворудного поля – месторождения Смарт и Перт, на севере – Блэк Рок, Вессельс и др.

В разрезе рудной пачки выделяется три рудных тела, которые наиболее полно представлены в районе месторождения Маматван: нижнее, среднее и верхнее. Однако экономически выгодным является только нижнее, которое и обрабатывается на месторождениях (фиг. 8.4, вклейка). В его строении по текстурным, минералогическим и химическим особенностям выделяется 11 горизонтов (снизу вверх): В, L, N, H, С, М, Z, Y, X, W и V [Nel et al., 1986; Gutzmer et al., 1997] (рис. 8.91). Максимальная мощность нижнего рудного тела достигает 45 м в пределах южной границы поля (месторождение Маматван) и уменьшается в северном направлении до 5 м на удалении около 35 км (месторождение Вессельс).

Среднее рудное тело маломощное (до 2 м) – экономически не рентабельное. Верхнее рудное тело достигает 5 м мощности и обрабатывается локально (месторождение Блэк Рок).

В целом породы рудной толщи в разной степени подверглись процессам метаморфизма, что и определило наличие нескольких промышленных типов богатых марганцевых и железо-марганцевых руд: вессельс, хотазель, якобитовые, маматван (исходные браунитовые лютиты) и гипергенные (развитые по исходным лютитам). Однако основные запасы марганца рассматриваемого бассейна (около 95–97%) заключены в рудах типа маматван.

Наименее измененные Mn-лютиты приурочены к южной и юго-восточной частям марганцеворудного поля (месторождения Миддельплаатс, Маматван, Смартт и Риссик), в то время как в северной (месторождение Глория) и в особенности северо-западной (месторождения Вессельс и Блэк Рок) частях рассматриваемого марганцеворудного бассейна отмечаются интенсивные преобразования исходных руд. Эти изменения носят метасоматический характер и приурочены, как правило, к тектоническим разломам [Beukes et al., 1995; Gutzmer, Beukes, 1995, 1996; Gutzmer et al., 1997]. Процессы метаморфизма привели к образованию богатых оксидных марганцевых руд с содержанием марганца в среднем более 44% (месторождения Блэк Рок, Вессельс, Глория и др.). Однако доля последних, как уже отмечалось, по марганцеворудному полю составляет не более 5% [Gutzmer, Beukes, 1995; Tsikos et al., 2003].

Процессы метаморфизма исходных браунитовых лютитов, интенсивно развитые в пределах северо-западной части марганцеворудного поля, привели к уменьшению исходной мощности марганцеворудной толщи (до 4–5 м) с одновременным увеличением содержания марганца (более 40%).

Типы руд. В генетическом отношении марганцевые руды месторождений марганцеворудного поля Калахари можно разделить на четыре типа: бедные, типа маматван (браунитовые лютиты), богатые, типа хотазель и вессельс (гидротермально измененные исходные лютиты) и гипергенно измененные (по исходным браунитовым лютитам маматван-типа) [Kleyenstuber, 1984; Nel et al., 1986; Gutzmer, Beukes, 1995; Beukes et al., 1995].

Руды маматван-типа, согласно распространенной точке зрения – первичные седиментационно-диагенетические с низким содержанием марганца. Они представляют собой карбонатсодержащие оксидные руды и сложены в основном браунитом, гаус-

Руды зоны гипергенеза (R)	Цикл	Мощн. (м)	Гориз. зонт	Литология	
	3		F	Пурпурно-красные гематитовые лютиты с ламинами розового и белого карбоната	Переходные слои
		4.2	V	Светло-серые массивные карбонатные манганолютиты с мелкими овоидами белого карбоната и тонкими карбонатными ламинами белого и розового цвета	
		2.2	W	Темно-серые и светло-серые полосчатые браунитовые лютиты с мелкими включениями белых и коричневых карбонатных овоидов	Верхняя зона низкачественных руд - 19.5 м
		3.8	X	Темно-серые браунитовые лютиты с прослоями, насыщенными белыми карбонатными овоидами Карбонатные нодулы коричневого и белого цвета	
		4.4	Y	Массивные от темно-серых до коричнево-серых браунитовые лютиты с белыми и коричневыми ламинами и овоидами карбонатного состава.	
	4.9	Z	Массивные темно-серые гематитосодержащие браунитовые лютиты с обильными включениями коричневых карбонатных овоидов различного размера и крупных зерен браунита и гематита		
	5.0	M	Темно-серые массивные браунитовые лютиты с крупными овоидами белого карбоната с включениями гаусманита	Центральная зона качественных руд - 19.7 м	
	5.5	C	Темно- и светло-серые полосчатые браунитовые лютиты с ламинами белого карбоната; обогащены мелкими карбонатными овоидами белого и коричневого цвета с незначительным количеством браунитовых овоидов		
	5.6	H	Неравномернослоистые гаусманитовые, браунитовые лютиты, представленные прослоями светло-серых браунитовых лютитов с мелкими коричневыми овоидами карбоната, чередующиеся с красно-коричневыми прослоями гаусманита; наблюдаются секущие контакты с прослоями браунитовых лютитов		
	3.6	N	Темно-серые браунитовые лютиты с прослоями, богатыми крупными овоидами карбонатов, чередующимися с прослоями, богатыми овоидами коричневого карбоната; отмечается незначительное количество овоидов браунита и ламин карбоната		
3.0	L	Пурпурно-серые браунитовые лютиты, обогащенные овоидами коричневого карбоната	Нижняя зона низкачественных руд - 6 м		
3.0	B	Светло-пурпурные яcobитовые и гематитовые лютиты с ламинами коричневого и розового карбоната и мелкими красно-коричневыми овоидами карбоната			
			O	Пурпурно-красные гематитовые лютиты с ламинами розового цвета	Переходные слои

Рис. 8.91. Литостратиграфическое расчленение рудного тела на месторождении Маматван [Nel et al., 1986; Preston, 2001].

манитом, кутнагоритом и манганокальцитом. Содержание Mn варьирует в пределах 20–40% при низких концентрациях Fe (4–6%); относительно высокие содержания CO_2 – 12–18% и CaO – 14–16%.

Руды вессельс-типа представляют собой продукт гидротермального изменения исходных руд типа маматван. Они сложены преимущественно браунитом-2, биксбитом и гаусманитом с незначительным содержанием кальцита. Содержания марганца варьируют от 38 до 51%, железа – от 9 до 20%, CaO – 4–6% и CO_2 – в пределах 1–3%.

Руды хотазель-типа сложены преимущественно биксбитом и гаусманитом и характеризуются содержанием марганца 44–46%, железа – 11–15%. Этот тип руд представляет собой комбинацию гипергенно- и гидротермально измененных исходных руд маматван-типа.

Гипергенно измененные руды представляют собой результат преобразования руд типа маматван. Они развиты в зоне древнего гипергенеза под отложениями формации Калахари. Руды содержат 54–60% Mn_2O_3 , 6–9% F_2O_3 и 7–12% SiO_2 .

Кроме этого в промышленном отношении выделяется еще один тип – яkobситовые руды, которые характеризуются низким отношением Mn/Fe. Эти руды развиты на некоторых участках рудного тела и характеризуют латеральные изменение исходных руд типа маматван.

Особенности микроскопического строения руд. В пределах марганцеворудного поля в составе руд и жильных выделений сегодня установлено не менее 135 минералов [Gutzmer, Beukes, 1996]. Однако наиболее распространенных среди них насчитывается несколько десятков рудных и нерудных минералов. Марганцевые руды представлены преимущественно минералами оксидов марганца и железа, реже – карбонатов марганца.

Установлено, что исходные браунитовые лютиты многократно подвергались различным региональным преобразованиям: позднедиагенетическим и низкотемпературным метаморфическим в фации зеленых сланцев [Kleyenstuber, 1984].

Выделяется 4 фазы преобразования марганцевых лютитов [Gutzmer et al., 1997]: а) Низкотемпературный региональный метаморфизм, выраженный в параллельно-слоистом метасоматическом преобразовании линзочек и овоидов кутнагорита и марганцевого кальцита в «зернистый» гаусманит с субметаллическим блеском. На этой стадии были образованы также партриджит, манганит и кальцит [Kleyenstuber, 1984]. Манганит в составе первичных руд (браунитовые лютиты) на месторождении не обнаружен; б) Обесцвечивание и редукция марганцевых руд в ассоциации с жилами пирит-карбонатного состава; в) Брекчирование и прожилкование в зонах разломов в ассоциации со спаритовой кальцит-доломитовой минерализацией и окислением окружающих марганцевых руд; г) Гипергенное изменение, характеризующееся развитием гетита в зонах разломов и калькретизацией на границе несогласия с формацией Калахари.

Гидротермальные преобразования марганцевых лютитов проходили неоднократно; выделяется несколько стадий (или «событий»): вессельс (ассоциации: шугилитовая кальцит-силикатная, богатая гаусманитом – рудная и жильная), маматван и смарт, которые сопровождалась выделением соответствующих минеральных парагенезисов [Gutzmer, Beukes, 1996].

Следует отметить, что, согласно минералогическим исследованиям Дж. Гутцмера с соавторами [Gutzmer et al., 1997], а также ряда предыдущих авторов [De Villiers, 1983; Kleyenstuber, 1984; Nel et al., 1986 и др.], во многих случаях оксиды марганца

(гаусманит, партриджегит, манганит, манганомелан, тодорокит и др.) замещают линзочки и овоиды карбонатов марганца. Особенно интенсивные преобразования такого типа отмечаются вдоль трещин и зон разломов.

Состав кутнагорита сильно варьирует – от идеального $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ к анкериту и доломиту. Марганцовистый кальцит в прожилках и овоидах неизменных браунитовых лютитов содержит до 13% MnO , менее 2% MgO и максимален 1.25 масс.% FeO [Gutzmer et al., 1997].

Характер взаимоотношений карбонатов, которые слагают овоиды и ламинны, с минералами оксидов марганца хорошо видны под оптическим микроскопом в шлифах в проходящих (фиг. 8.5 а, в, д, ж, вклейка) и отраженных (фиг. 8.5 б, г, е, з) лучах. Здесь при разных увеличениях можно наблюдать постепенное замещение оксидами марганца исходного карбонатного вещества овоидов и ламин.

Интересной особенностью карбонатов марганца месторождения Маматван является то, что в некоторых образцах в карбонатном веществе овоидов сохранились исходные микробиальные структуры. На рис. 8.92 отчетливо видны такие структуры в виде цепочек, которые представляют собой минерализованные (псевдоморфозы) пурпурные бактерии и нити цианобактерий [Zhegallo et al., 2000; Школьник и др., 2004]. Их наличие свидетельствует об исходном мелководном образовании осадка с последующей минерализацией бактериальных матов.

Геохимия изотопов. Для выяснения условий образования марганцевых лютитов описываемого месторождения проводились изотопные исследования. Основные результаты этих исследований изложены в работах Н. Бекса., Дж. Гутцмера, П. Престон, А. Тикоса и ряда других исследователей.

Наиболее полная характеристика изотопного состава углерода и кислорода исходных, не измененных последующими процессами преобразования браунитовых лютитов была получена П. Престон [Preston, 2001; <http://152.106.6.200:8080/dspace/bitstream/10210/1967/1/PaulaPreston.pdf>] для марганцевых руд маматван-типа на месторождении Маматван. Этим автором на месторождении были изучены карбонаты марганца (общая проба) из керна двух скважин (G552 и G558), которые характеризуют браунитовые лютиты всех горизонтов рудной толщи. Общий разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ для изученных проб составил от -13.5 до -6.4‰ (PDB), а $\delta^{18}\text{O}$ – от 15.2 до 20.3‰ (SMOW).

Результаты изотопных исследований позволили автору указанной работы выявить обратную корреляционную зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ – карбонаты с наиболее высокими значениями изотопного состава кислорода характеризуются наиболее низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$, и наоборот (рис. 8.93).

Можно полагать, что отмеченная закономерность представляет собой линию смешения карбонатного вещества из двух источников, имеющих разные изотопные характеристики. Очевидно, одним из них являются карбонаты марганца не измененных исходных браунитовых лютитов, для которых характерны наиболее низкие значения $\delta^{13}\text{C}$ и наиболее высокие – $\delta^{18}\text{O}$.

Другую группу карбонатного вещества с противоположными изотопными характеристиками представляют, по всей видимости, более поздние карбонаты, входящие в состав лютитов. Особенностью их изотопного состава служат высокие величины $\delta^{13}\text{C}$ и наиболее низкие $\delta^{18}\text{O}$. Можно полагать, что такие изотопные характеристики присущи карбонатному веществу, образованному на стадии регионального метаморфизма.

В работе П. Престон также показано, что характерной особенностью руд маматван-типа является обратная корреляционная зависимость изотопного состава углеро-

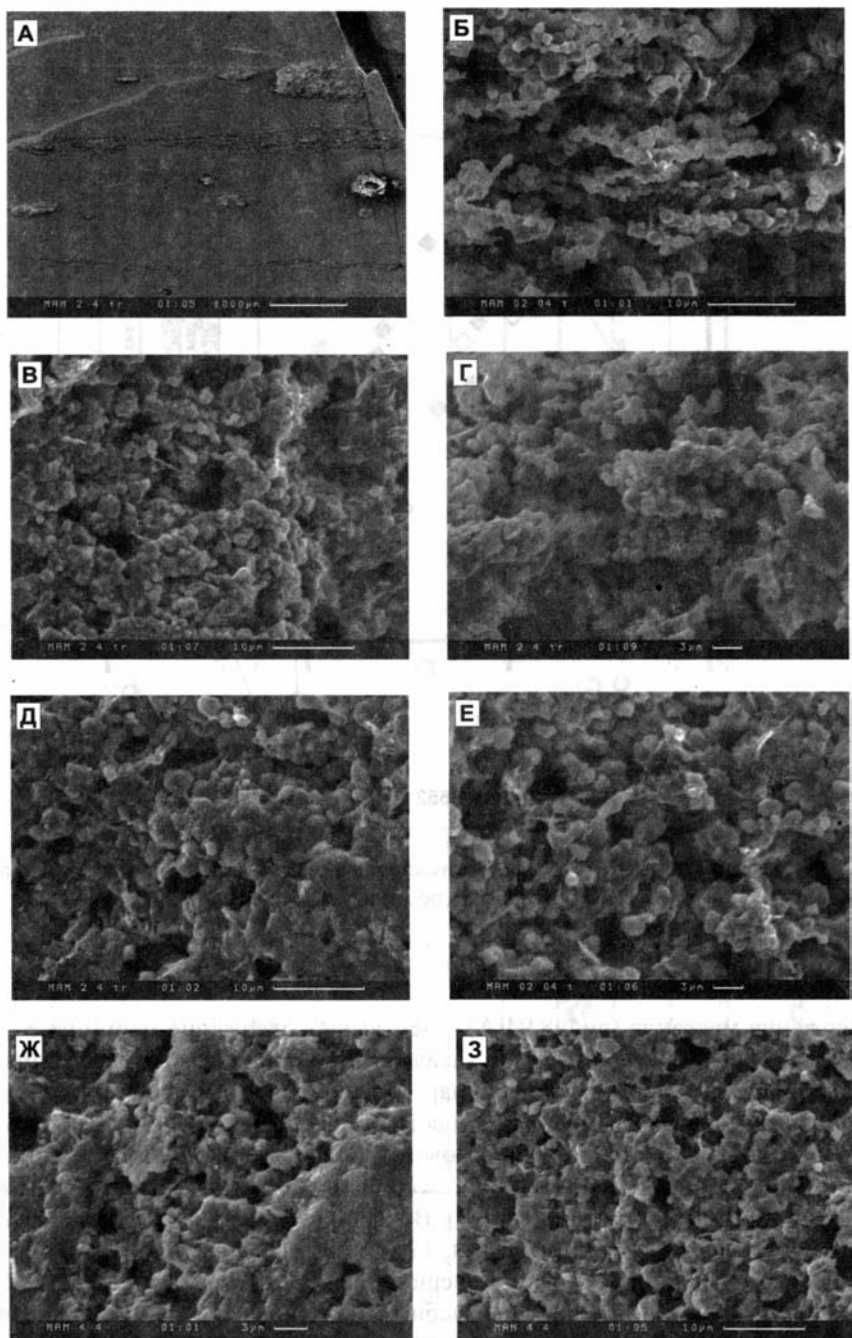


Рис. 8.92. Остаточные микробные структуры; микрофотографии обр. 2/04 под сканирующим электронным микроскопом при разных увеличениях (авт.: Жегалло Е.А., Школьник Е.Л.): А – общий вид образца, овальные выступы – овоиды карбонатов; Б-З – микробные остаточные структуры, разные участки образцов Mam-2/04 (Б-Е) и Mam-4/04 (Ж-З).

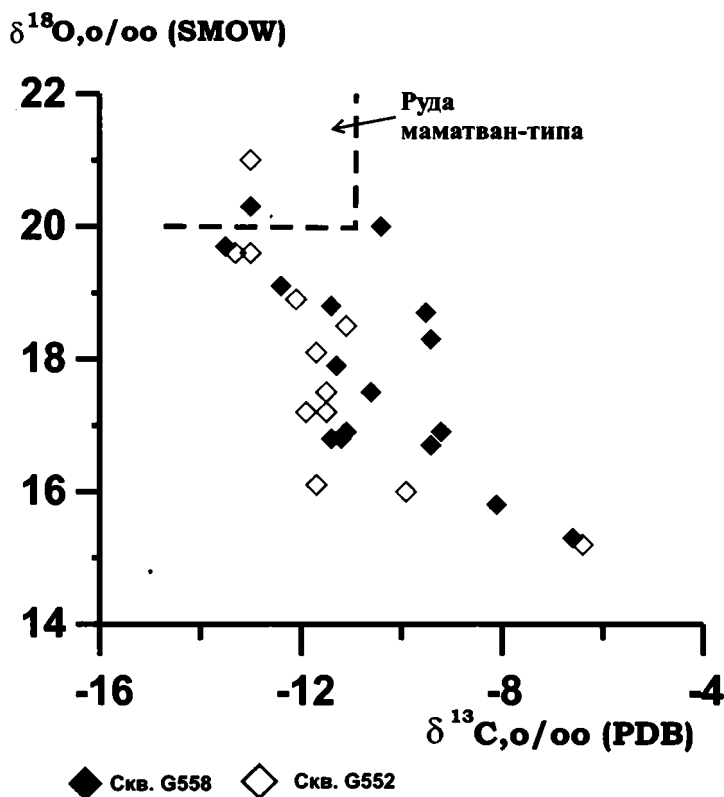


Рис. 8.93. Зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в марганцевых лютитах месторождения Маматван, марганцеворудное поле Калахари, ЮАР (составлено по данным [Preston, 2001]).

да и содержания марганца (рис. 8.94 А) – чем выше содержание марганца в породе, тем легче изотопный состав углерода. Такая закономерность наблюдается практически на всех известных месторождениях марганца континентов, связанных с комплексами осадочных пород; она характерна для месторождений Украины (Никопольское и Больше-Токмакское) [Кулешов, Домбровская, 1988], Мексики (Моланго) и Китая (Таодзянг) [Okita, Shanks III, 1988, 1992; Okita et al., 1988], Казахстана (Мангышлакское) [Кулешов, Домбровская, 1990, 1993], Венгрии (Уркут) [Polgari et al., 1991], Грузии (Чиатурское) [Кулешов, Домбровская, 1997 а, б], России (Усинское, Пайхойское, Безмошицкое) [Кулешов и др., 1991; Кулешов, Беляев, 1999; Кулешов, Быч, 2002] и ряда других месторождений. Эта закономерность обусловлена участием окисленного углерода органического вещества ($\text{C}_{\text{орг}}$) в процессе концентрации марганца, т.е. чем выше доля окисленного углерода органического происхождения в составе породы, тем выше содержание марганца.

Следует отметить также, что в разрезе рудной пачки месторождения Маматван не отмечается корреляции изотопного состава углерода и содержания марганца в зонах

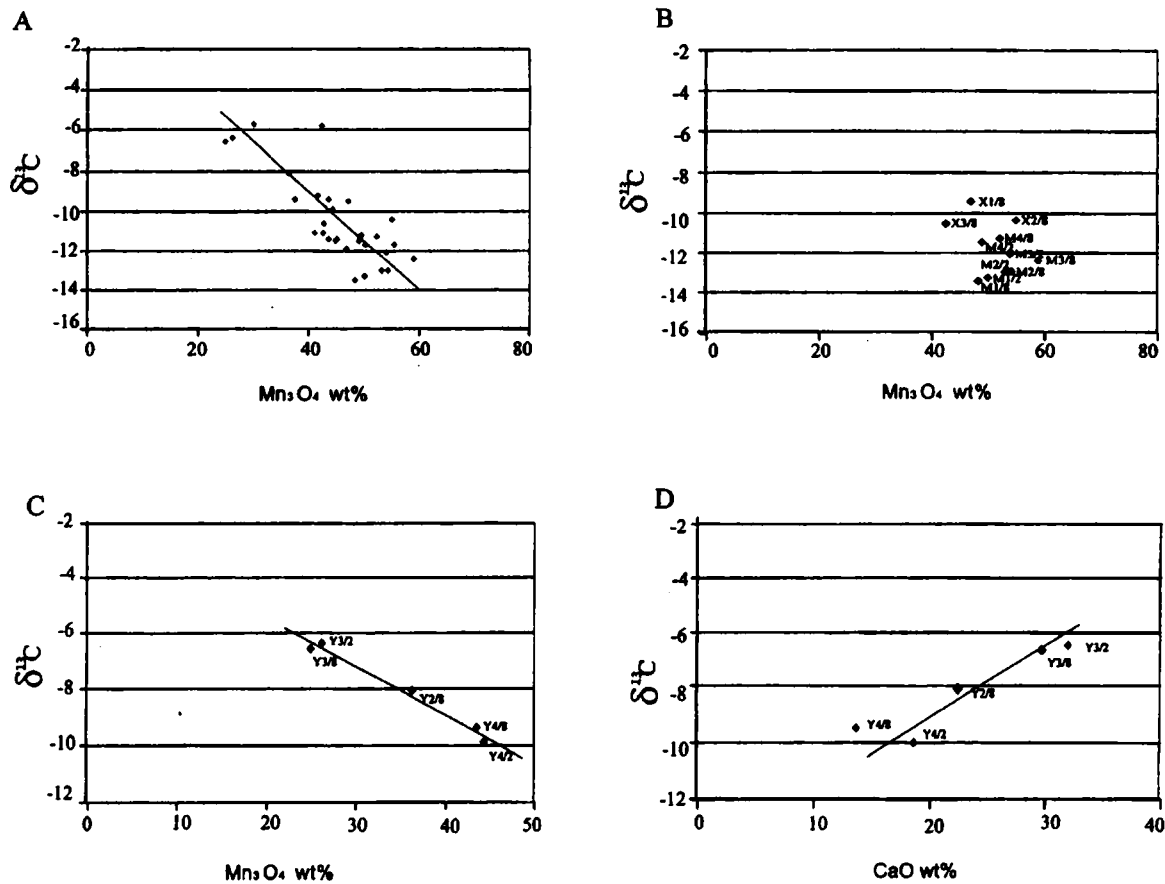


Рис. 8.94. Зависимость величин $\delta^{13}C$ и содержания Mn_2O_4 во всех рудных зонах, исключая гипергенно измененную (A); в богатой марганцем зоне X и M (B); в наиболее богатой карбонатами зоне Y (C); а также зависимость $\delta^{13}C$ от содержания CaO в зоне Y (D) (марганцеворудное поле Калахари, ЮАР) [Preston, 2001].

X и M (рис. 8.94 В). Эти зоны характеризуются наиболее высокими концентрациями марганца. При этом, для марганцевых руд зоны Y, которая характеризуется высокой карбонатностью, наблюдается прямая корреляция величин $\delta^{13}\text{C}$ с содержанием CaO : чем выше содержание кальция в породе, тем ниже содержание легкого изотопа ^{12}C (рис. 8.94 D).

При объяснении обратной зависимости изотопного состава углерода и содержания марганца в породе П. Престон [Preston, 2001] вслед за М. Полгари с соавторами [Polgari et al., 1991], изучавшими месторождение Уркут (Венгрия), придерживается точки зрения, согласно которой образование карбонатов марганца происходило в результате процессов редукции оксидов марганца при участии углерода органического вещества. Этот механизм ранее был предложен П. Окитой с соавторами для месторождений Мексики и Китая [Okita et al., 1988; Okita, Shanks, 1988, 1992]. Это же было неоднократно отмечено автором настоящей работы на ряде перечисленных выше месторождений.

Обратная зависимость изотопного состава углерода и кислорода, а также аналогичная зависимость величин $\delta^{18}\text{O}$ и содержания марганца в породе (рис. 8.95), по мнению П. Престон [Preston, 2001], отражают условия седиментации и раннего диагенеза.

Однако детальное рассмотрение характера распределения изотопного и элементного состава в марганцевых рудах месторождения Маматван позволяет полагать, что установленные изотопные закономерности для месторождения Маматван обусловлены иными причинами.

Следует вспомнить, что для руд месторождений олигоцен (месторождения Паратетиса: Никопольское, Чиатурское, Мангышлакское и др.) и палеозоя (Моланго, Уркут, Пайхойские, Безмошицкое и др.), как было раньше показано автором настоящей работы в ряде упомянутых выше публикаций, не наблюдается зависимости изотопного состава углерода и кислорода; величины $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатах марганца варьируют в узком диапазоне и соответствуют карбонатам раннедиагенетического происхождения. Поэтому обратная корреляционная зависимость изотопного состава углерода и кислорода в рудах маматван-типа обусловлена, что не вызывает сомнения, последующими (т.е. после образования собственно этих руд) процессами преобразования и новообразования карбонатного вещества.

С большой степенью уверенности можно полагать, что исходные, т.е. не измененные последующими процессами браунитовые лютиты (руды маматван-типа), характеризовались величинами изотопного состава углерода, близкими к $-14\text{...}-12\text{‰}$, а изотопного состава кислорода – не ниже $20\text{...}22\text{‰}$ (SMOW). Последующие (гидротермально?) метасоматические преобразования, по-видимому, этапа регионального метаморфизма, приводили к обогащению тяжелыми изотопами (^{13}C) углерода и, как правило, легкими изотопами кислорода (^{18}O). Об этом может свидетельствовать и отмеченная П. Престон [Preston, 2001] обратная закономерность содержания марганца в породе и изотопного состава кислорода – чем легче изотопный состав кислорода, т.е. чем более преобразована порода, тем ниже содержание марганца (см. рис. 8.95).

Другим типом вторичных изменений изотопного состава браунитовых лютитов являются преобразования исходных руд маматван-типа в приразломных зонах. Такая закономерность хорошо проиллюстрирована в работе Дж. Гутцмера с соавторами [Gutzmer et al., 1997]. Этими авторами на месторождении Маматван были детально изучены минералогия, геохимия, изотопный состав и процессы преобразования исходных седиментационных браунит-кутнагоритовых марганцевых руд – лютитов, по разрезам L1 и S1, пересекающим зоны разломов.

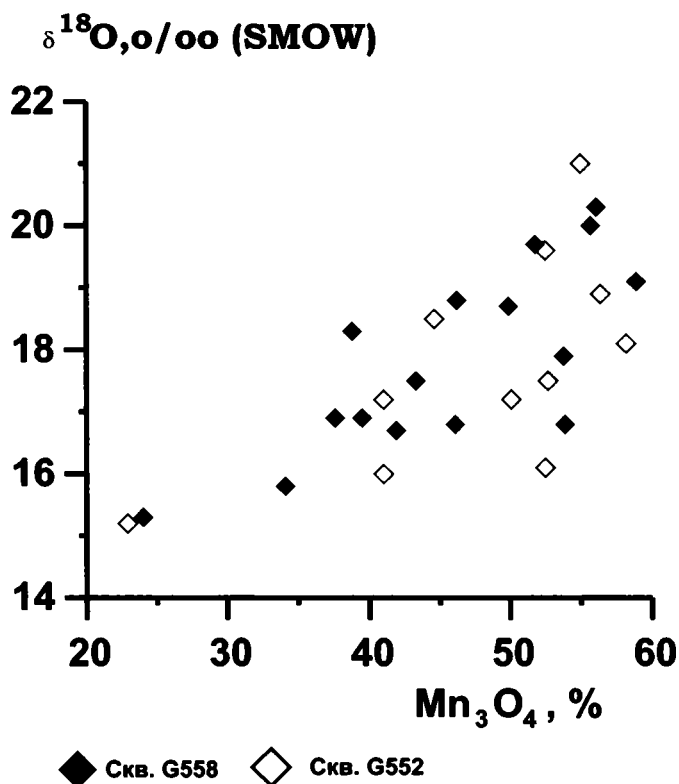


Рис. 8.95. Зависимость величин $\delta^{18}\text{O}$ и содержание Mn_3O_4 в марганцевых лютитах месторождения Маматван, марганцеворудное поле Калахари, ЮАР (составлено по данным [Preston, 2001]).

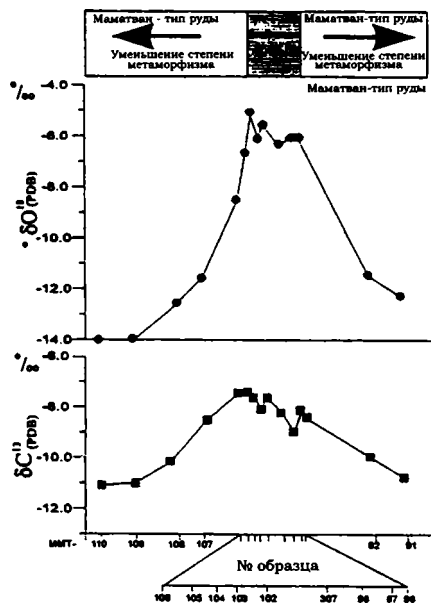
Неизмененные браунитовые лютиты из скважины M2 по изотопному составу углерода и кислорода оказались очень сходными с образцами по разрезам L1 (L2) и S1. Первичные карбонаты (кутнагорит) руд маматван-типа здесь, согласно мнению вышеназванных авторов, характеризуются изотопным составом: от -13.9 до -10.8 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и от -15.7 до -11.8‰ для $\delta^{18}\text{O}$, PDB (соответственно 15.1–19.0‰, SMOW).

Изотопный состав спаритового карбоната в-брекчии из зоны разлома более тяжелый. Например, для разреза L2 меняется от -9.0 до -5.7‰ и от -6.0 до -4.4‰, соответственно для углерода и кислорода (рис. 8.96).

Одним из возможных источников углекислоты с тяжелым изотопным составом углерода кроме карбонатов вмещающего разреза также могли служить калькриты из перекрывающих отложений формации Калахари, которые характеризуются более тяжелым изотопным составом: -6.0 и -4.3‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и -3.1 и -0.8‰ (PDB) для $\delta^{18}\text{O}$ по сравнению с рудами маматван-типа [Gutzmer et al., 1997] (см. рис.8.96).

А. Бургером [Burger, 1994] на месторождении Вессельс установлен широкий диапазон вариаций величин изотопного состава углерода и кислорода в разных типах руд (маматван-тип, вессельс-тип и вторичные браунитовые). Здесь в прожилках высокотемпературных богатых гаусманитом рудах вессельс-типа отмечаются наиболее лег-

А)



Б)

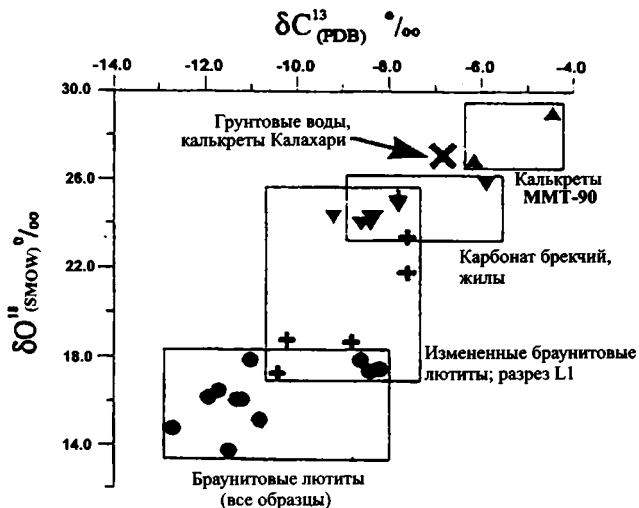


Рис. 8.96. Вариации изотопного состава углерода и кислорода по пересечению L1 (месторождение Маматван, ЮАР): А) в карбонатном веществе руд маматван-типа, измененных породах и вторичных карбонатах брекчий вкост простирания зоны разлома; Б) $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ в разных типах пород [Gutzmer et al., 1997].

кие значения $\delta^{18}\text{O}$ (до 16.5‰, SMOW). При этом в прожилках руд этого типа, богатых браунитом-2, значения $\delta^{18}\text{O}$ очень высокие – до 29.3‰ (SMOW).

Следует отметить, что для вторичных браунитовых руд на этом месторождении наблюдается прямая корреляционная зависимость изотопного состава углерода и кислорода (для 4-х проб!): от наиболее легких (проба ИМВ3: -22.3 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и 16.8‰ для $\delta^{18}\text{O}$, SMOW) до более тяжелых (проба ИМВ2: -7.9 ‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и 22.1‰ для $\delta^{18}\text{O}$, SMOW).

Аналогичные изменения изотопного состава можно наблюдать и на месторождении Маматван по линии разреза S1 [Gutzmer et al., 1997]. Эти изменения проходили при более высоких температурах и при участии флюидов с более легким изотопным составом кислорода по сравнению с аналогичными процессами вторичного преобразования и минерального новообразования.

Таким образом, приведенные выше изотопные данные позволяют заключить, что установленные закономерности в распределении изотопного состава в марганцевых (браунитовых) лютитах во многих случаях обусловлены более поздними процессами их преобразования, которые проходили, по-видимому, при разных температурах и под воздействием углекислотно-водных растворов, характеризовавшихся разным изотопным составом. Это хорошо согласуется с наблюдениями Дж. Гутцмера и соавторов [Gutzmer et al., 1997], которые выделяют, как уже отмечалось, четыре фазы (или этапа) постседиментационного преобразования браунитовых лютитов. Можно полагать, что в одном случае это были углекислотно-водные растворы, характеризующиеся высокими величинами $\delta^{13}\text{C}$ и низкими $\delta^{18}\text{O}$, а в другом – с тяжелым изотопным составом углерода (не ниже -6...-4‰, PDB) и кислорода (не ниже 27...28‰, SMOW), имеющие разный источник вещества. На месторождении Вессельс одна из генераций вторичных карбонатов во вторичных браунитовых рудах, как выше отмечалось, характеризуется низкими значениями изотопного состава и углерода, и кислорода.

Следует подчеркнуть, что наблюдаемые закономерности распределения изотопного состава углерода и кислорода по линии разреза S1 (месторождение Маматван) [Gutzmer et al., 1997] обусловлены практически полным преобразованием исходных лютитов, а не за счет присутствия вторичного кальцита (более позднего привноса в систему углекислоты). Это следует из того, что сосуществующие кутнагорит и кальцит, как правило, близки по изотопному составу (во всех случаях кальцит легче по кислороду не более чем на 1–2‰ по сравнению с кутнагоритом), что может свидетельствовать об их сингенетичности.

Следовательно, в изотопном отношении углекислотно-водная система момента образования и преобразования породы разреза по линии S1 была практически полностью гомогенизирована. Кальцит и кутнагорит были образованы (или преобразованы) одновременно (одна фаза образования или преобразования), а не являются разными генерациями.

Таким образом, преобразование исходных браунитовых лютитов было, по всей видимости, многократным (что подтверждает выводы предыдущих исследователей, изучавших минеральные ассоциации в пределах месторождения) и происходило при разных температурах под воздействием углекислотно-водных растворов, имевших разный источник вещества.

Генезис месторождения. Относительно происхождения исходных марганцевых руд (маматван-типа) марганцеворудного поля Калахари существуют разные точки зрения. Ранней, и наиболее распространенной, является представление об их исходно осадочном происхождении химическим путем в мелководных условиях [Boardman,

1964]. Сторонники этой точки зрения для объяснения способа формирования марганценосных осадков привлекают разные механизмы, в том числе и осаждение растворенного Mn, поступавшего с глубинными водами в мелководные области бассейна седиментации.

Согласно первому механизму – *трансгрессивно-регрессивной* модели, которая была разработана для фанерозойских отложений [Frakes, Bolton, 1984; Force, Cannon, 1988], формирование марганцеворудных отложений происходило в условиях меняющегося уровня моря, который определял положение границы распространения оксидов марганца в условиях шельфа. С. Нель с соавторами [Nel et al., 1986] в составе марганцеворудной толщи рассматриваемого бассейна на примере месторождения Маматван выделяют три горизонта, соответствующие трем трансгрессивно-регрессивным циклам (см. рис. 8.91).

Отложение марганцевых, так же как и железных, руд происходило в условиях меняющегося уровня моря, в результате чего «фокус» отложения оксидов и карбонатов марганца перемещался «вверх и вниз» в пределах зоны шельфа [Cornell, Shutte, 1995].

В данной схеме не находят своего места в составе разреза рудной толщи месторождения Калахари такие фации, как черные сланцы и песчаники. Наблюдаемые ныне взаимоотношения оксидов и карбонатов марганца в шлифах не свидетельствуют об их синхронном (сингенетическом) происхождении.

Согласно второму механизму – *апвеллинговая* модель, образование толщи оксидов марганца было обязано поступлению богатым марганцем глубинных океанических вод в окислительные условия шельфа [Cannon, Force, 1983].

Эта модель также не устраняет противоречия, вытекающие из специфики фациального состава отложений шельфа, в том числе и противоречия трансгрессивно-регрессивной модели.

Одновременно с рассмотренными выше бытует представление и об *вулканогенно-эксгальтивном* происхождении марганцевых руд. Эта модель в некоторых аспектах аналогична апвеллинговому механизму. Однако источником марганца в этом случае служили гидротермальные растворы вулканогенно-гидротермальной системы, выносившие этот элемент из толщи подстилающих андезитовых лав формации Онгелук в богатые кислородом придонные воды шельфа [Cornell, Shutte, 1995]. Накопление марганца происходило так же, как и в современных осадках гидротермально активных океанических областей, характеризующихся марганцеворудной спецификой (с осаждением оксидов марганца).

Эта модель в предложенном виде также имеет ряд недостатков и не выдерживает критики [Beukes, Gutzmer, 1996].

Разумеется, высказанные точки зрения основываются на определенных геологических и геохимических факторах, которых явно недостаточно, чтобы объяснить выявленные закономерности и особенности геологического строения, петрографии, минералогии, литологии и геохимии марганцевых руд и пород вмещающего разреза марганцеворудного бассейна Калахари.

Условия формирования марганцесодержащих пород, заключенных в комплексах осадочных (вулканогенно-осадочных) отложений, во многих случаях аналогичны или близки к условиям формирования пород вмещающего разреза. Поэтому для выяснения исходной природы марганцевого осадка (манганопролита, марганцевого лютига) рассматриваемого бассейна в качестве косвенных свидетельств могут служить представления об условиях образования подстилающих и перекрывающих пород, и

прежде всего карбонатных. Т.е. для нас важен тот «фон», на котором происходило накопление марганцевых и железомарганцевых пород формации хотазель.

Согласно исследованиям Н. Бюкса [Beukes, 1983], разрез пород раннего протерозоя супергруппы Трансвааль в провинции Северный Кейп, подстилающих породы группы постмасбург (включающие рудоносную пачку формации хотазель), представлен исходными мелководными отложениями карбонатной платформы и железорудной формации (общей мощностью около 2000 м) – шельфа, литорали и супралиторали эпиконтинентального водоема и водоема озерного типа.

Металлоносные породы формации хотазель, включающие пачки браунитовых лютитов, от нижележащих терригенно-карбонатных пород и отложений железорудных формаций постмасбург и чаап супергруппы Трансвааль отделена несогласно залегающими с ними диамиктитами формации макганье и вулканитами формации онгелук.

В то же время, разрез пород рудной формации хотазель согласно перекрывается толщей доломитов и сланцев формации моондраай. Последние, так же как и карбонаты нижележащего разреза, были образованы в мелководных условиях и включают тонкозернистые спаритовые микриты с интракластами водородслевых матов.

Исходно микробиальная природа (по-видимому, цианобактериальные маты), как нами установлено (см. рис. 8.92), присуща также и карбонатам включениям в браунитовых лютитовых рудной пачки. Это также свидетельствует о крайне мелководных условиях образования исходных пород (по-видимому, супратайдальные).

Нижезалегающие карбонатные породы формации Гамогаан и железорудной формации Куруман также были образованы в мелководных морских условиях. Об этом свидетельствуют результаты детального изучения петрографии, изотопного состава углерода в керогене и его распределение по разрезу, изотопного состава углерода и кислорода в известняках, доломите и сидерите, а также наличие микробиальных структур [Beukes et al., 1990].

Следовательно, реконструкции палеообстановок, в которых происходило накопления пород рассматриваемого разреза, свидетельствуют о крайне мелководных условиях образования как подстилающих и перекрывающих, так и собственно пород рудной пачки. В этом случае апвеллинговый механизм поступления рудного вещества в зону рудогенеза крайне маловероятен.

Следует отметить, что апвеллинговый механизм поступления марганца (как источник Mn) хотя и принимается многими исследователями в качестве основного при объяснении генезиса руд, до сих пор не принят единогласно и не подтвержден ни на одном из известных месторождений; носит сугубо теоретический характер. Этот механизм предполагает существование обширного и глубоководного морского бассейна (или океана), характеризующегося стагнированным, бескислородным режимом развития, с наличием, как правило, зоны сероводородного заражения и накоплением органического вещества (дающими начало формированию черносланцевых толщ). Убедительные геологические данные о существовании такого бассейна к западу от области накопления железо- и марганцеворудных пород в области западного погружения кратона Каапвааль до сих пор пока отсутствуют.

Кроме того, апвеллинговый механизм образования месторождений марганца предполагает поступление в зону разгрузки преимущественно растворенного марганца и не учитывает значительных концентраций железа, содержащегося в породах формации хотазель и самих рудах месторождений марганцеворудного поля Калахари, заключенного в породах этой формации.

Изотопные характеристики карбонатов (известняки, доломиты) из разрезов, подстилающих и перекрывающих рудную толщу формации хотазель, близки к «обычным», или нормально-осадочным, морским карбонатам фанерозоя. Так, доломиты нижележащей формации гамохан характеризуются значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -0.5 до -0.1% и $\delta^{18}\text{O}$ – от -5.9 до -3.9% , PDB (соответственно, от 24.9 до 26.9% , SMOW) [Beukes et al., 1990], а перекрывающих отложений формации моондраай – в пределах $0.5\ldots 0.6\%$ для $\delta^{13}\text{C}$ и $-2.1\ldots 0.1\%$, PDB (соответственно, $28.7\ldots 30.7\%$, SMOW) [Bau et al., 1999]. Это также свидетельствует об условиях образования морских карбонатов, близких к обычным для фанерозоя. Незначительное облегчение изотопного состава кислорода в карбонатах нижележащего разреза могут свидетельствовать либо о незначительном опреснении мелководного палеоводоёма, или о более высоких температурах карбонатообразования (по-видимому, имели место оба фактора).

Можно полагать, что такие же (или близкие) изотопные характеристики были присущи и исходному карбонатному веществу минерализованных бактериальных матов (по всей видимости, исходно кальцитового состава), остатки которых мы видим сегодня в виде овоидов и ламин в составе изученных нами марганцевых руд маматван-типа. Сейчас они (овоиды и ламины) сложены кутнагоритом и марганцевым кальцитом [Nel et al., 1986; Gutzmer, Beukes, 1996], что, по-видимому, является следствием прошедших процессов метасоматического преобразования исходных карбонатов (по-видимому – арагонит, кальцит, доломит) в марганцесодержащие. Соответственно, изотопные характеристики кутнагорита и Mn-кальцита для неизмененных браунитовых лютитов, как выше уже отмечалось, не являются первично седиментационными, вторичны и должны быть близкими к $-14\ldots -12\%$ для $\delta^{13}\text{C}$ и не ниже $20\ldots 22\%$ (SMOW) для $\delta^{18}\text{O}$. Аналогичные изотопные характеристики для марганцевых карбонатов неизмененных руд маматван-типа, как уже отмечалось, были предложены Дж. Гутцмером с соавторами [Gutzmer et al., 1997]: от -13.9 до -10.8% для $\delta^{13}\text{C}$ и от -15.7 до -11.8% для $\delta^{18}\text{O}$, PDB (соответственно $15.1\text{--}19.0\%$, SMOW).

Возвращаясь к вопросу об исходном составе манганопротолита, не очень ясно количественное соотношение в нем первичных карбонатов и оксидов марганца. Не подлежит сомнению, что значительный объем в исходном осадке занимали бактериальные маты, изначально представлявшие собой органическое вещество, которое впоследствии было минерализовано (как правило карбонатом кальция). Присутствие первичных осадочных (или гидротермально-осадочных) оксидов марганца в таких фациях (или литотипах) будет крайне ограниченным и определяться палеофациальными условиями.

Характерными особенностями условий седиментации, в которых развиваются цианобактериальные маты, как известно, являются экстремальные условия для органической жизни (ее «подавленность»), полу- или аридные условия, практически полное отсутствие терригенной примеси (супралитораль, приливно-отливная зона, полу- и изолированные мелководные морские бассейны и пр.). Привлечение известных механизмов поступления марганца (в форме оксидов) в такой осадок (материковый снос, апвеллинг, разгрузка подводных гидротерм, вулканический источник и др.) сталкиваются с рядом трудностей, которые в нашем случае трудно преодолить.

Такие же трудности возникают и при привлечении к объяснению (или пониманию) механизма образования вещества исходного манганопротолита в результате разгрузки рудоносных гидротерм в глубоководных условиях. Эти представления сегодня активно развиваются [Гаврилов, 1972; Bonatti et al., 1976; Crerar et al., 1982; Рой, 1986;

Flohr, Huebner, 1992; Варенцов и др., 1993; Старикова 2001 и др.] и широко привлекаются для объяснения генезиса многих месторождений и рудопроявлений марганца, развитых в областях с активным проявлением вулканической и гидротермальной деятельности (см. раздел 8.2).

Согласно этим представлениям, наглядно изложенным в работе [Брусницын и др., 2009], накопление рудоносного осадка происходит в зоне разгрузки гидротермальных растворов, циркулирующих как в толще подстилающих пород, так и изливавшихся на дно водоема. Предполагается, что так формировались характерные для Южного Урала зональные палеогидротермальные отложения с джасперитовым «ядром» и марганцевыми залежами на периферии [Брусницын и др., 2000, 2009; Старикова и др., 2004; Кулешов, Брусницын, 2005].

Марганцевые руды месторождений рудного поля Калахари существенно отличаются от южноуральских. Наличие минерализованных (кутнагорит, марганцовистый кальцит) остатков цианобактериальных нитей, свидетельствующих о мелководных условиях первичного осадка, морфологические особенности рудной залежи (протяженные пластовые тела выдержанной мощности по сравнению с «холмообразными» пригидротермальными постройками), а также изотопные особенности позволяют считать, что браунитовые лютиты месторождений бассейна Калахари имели иной механизм формирования, существенно отличавшийся от того, который был присущ гидротермально-осадочным месторождениям Францисканского [Hein, Koski, 1987] и Примагнитогорского бассейнов [Кулешов, Брусницын, 2005; Брусницын и др., 2009].

Преобладающее количество марганца (обычно в изоморфной смеси с железом) заключено в силикатных минералах, которые, как правило, вторичны по отношению к карбонатным и развиваются за счет последних. Поэтому можно полагать, что основная масса силикатных минералов марганца была образована в результате воздействия метасоматических растворов, обогащенных марганцем, кремнием и отчасти железом.

Конечно же, с этим предположением связан ряд вопросов, требующих соответствующего объяснения. Одним из них является вопрос об источнике как самих рудообразующих метасоматических (гидротермально-метасоматических?) флюидов, так и связанного с ними рудного вещества – марганца. Единственным и наиболее правдоподобным источником таких флюидов могут быть только растворы, пропитывавшие нижележащие вулканы андезитового состава формации Онгелук. Это предположение уже ранее было высказано [Cornell, Shutte, 1995]. Гидротермально-осадочный механизм формирования самих руд в предложенном варианте упомянутыми авторами был подвержен, как уже отмечалось, обстоятельной критике [Beukes, Gutzmer, 1996], является несостоятельным и требует дальнейшей доработки.

В данном случае можно полагать, что насыщенные рудными компонентами метасоматические флюиды проникали из подстилающих андезитовых лав в еще не литифицированный осадок и продвигались внутри пласта латерально (рис. 8.97). На этой стадии развития осадка метасоматические процессы приводили к преобразованию его вещественного состава, в том числе и к «омарганцеванию» – минерализованные карбонатами кальция и магния микробные маты замещались марганцовистым кальцитом и кутнагоритом. При этом во многих случаях также сохранялись исходные как биогенные, так и структурные и текстурные седиментационные признаки.

Не исключено также, что часть таких растворов могла достигать поверхности осадка, т.е. могло происходить «просачивание» таких растворов сквозь еще не литифицированный осадок и поступать в придонные воды мелководного палеоводоема,

ОСАДКИ: мелководные, биохемотренные, цианобактериальные маты; привнос терригенного материала резко ограничен

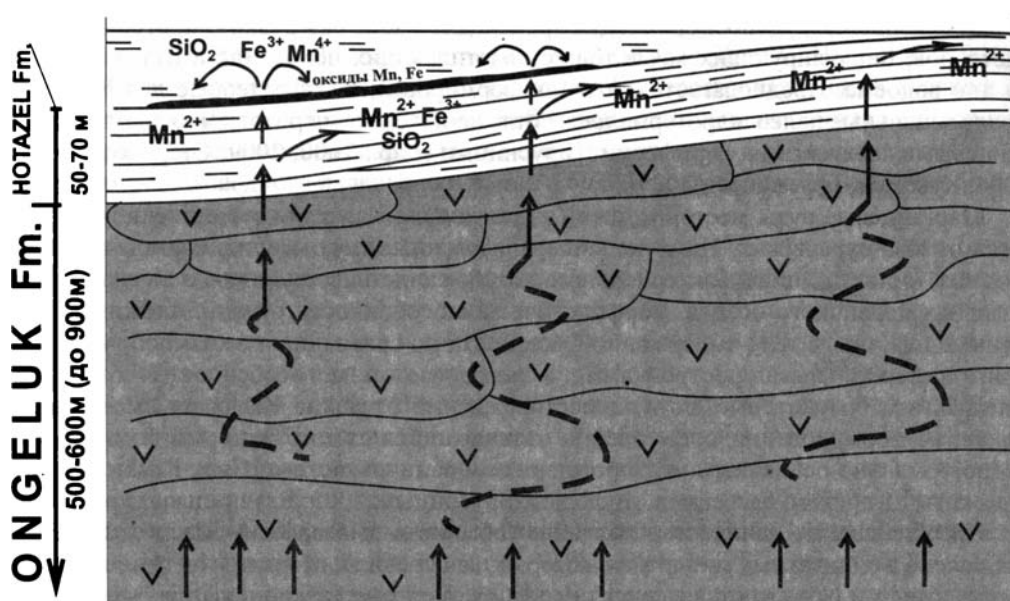


Рис. 8.97. Принципиальная схема формирования марганцевых пород и руд месторождений Калахари.

привносятся с собой растворенные (рудные и нерудные) компоненты. В этом случае происходило выпадение марганца (а также железа и кремния) в осадок в виде оксидов. Этот механизм поступления рудного вещества в осадок существенно отличается от рассмотренного выше примера гидротермальной разгрузки.

Масштабы этого процесса, механизм и физико-химические условия метасоматической переработки исходных пород пока проблематичны и требуют дальнейшего изучения. Здесь следует только отметить, что нам известны примеры метасоматически образованных, но не подвергшихся последующему метаморфизму руд марганца в форме карбонатов. Одним из них является Усинское месторождение марганца Кузнецкого Алатау (Россия, Кемеровская обл.) [Кулешов, Быч, 2002], ресурсы которого, без учета уничтоженной части месторождения в результате тектонических подвижек (опущенные или уничтоженные эрозией блоки), а также уничтоженной части месторождения в гипергенных условиях (левобережный и правобережный участки), значительно превышают 100 млн. тонн. В отличие от месторождений бассейна Калахари, процессам марганцеворудного метасоматоза здесь были подвергнуты хорошо проницаемые обломочные карбонатные породы околорифовых фаций раннего палеозоя.

При выяснении генезиса марганцевых руд месторождений Калахари важным является вопрос о механизме и условиях окисления исходных карбонатов марганца,

поскольку марганцевые лютиты в современном виде представлены преимущественно оксидами (браунит). Для перехода карбонатов марганца в оксидные формы, как известно, требуются условия с высокими значениями Eh [Гаррелс, Крайст, 1968]. Подобные условия могли возникнуть как при аэрации осадочной толщи, так и по ступлению в систему карбонатно-марганцевых пород богатых кислородом вадозных (метеорных) вод. Вероятность такого механизма для рассматриваемого разреза пород марганцеворудного поля Калахари не исключается, поскольку для мелководного бассейна седиментации, характерного для рассматриваемого бассейна, даже незначительные колебания уровня моря (или эвстатические движения суши) могли привести к реализации таких условий.

Согласно предложенному механизму формирования руд рассматриваемого месторождения, становятся понятны и объяснимы и изотопные данные для карбонатов марганца, слагающих овоиды и ламины неизменных браунитовых лютитов. Более легкие значения $d^{18}\text{O}$ (примерно на 8–10‰), присущие карбонатам марганцевых руд, могут отражать условия преобразования исходных минерализованных остатков микробильных матов метасоматическими растворами, воды которых (глубинные или метеорные) заведомо характеризовались более легким изотопным составом кислорода по сравнению с водой бассейна. Возможно также, что эти процессы протекали при более высоких температурах по сравнению с условиями образования перекрывающих и подстилающих мелководных, также биогенных карбонатов.

Изотопный состав углерода, без сомнения, указывает на участие в этом процессе окисленного углерода органического вещества (это хорошо описано в научной литературе).

После накопления первичного осадка (в том числе и манганопротолита) формации Хотазель в ходе дальнейшего геологического развития территории рассматриваемого бассейна и по мере накопления перекрывающих осадков, их погружения на глубину, породы претерпели процессы регионального метаморфизма в фации зеленых сланцев с образованием минерального парагенезиса, свойственного марганцевым (браунитовым) лютитам. Последующие метаморфические изменения этих пород детально описаны Н. Бюксом, Дж. Гутцмером с соавторами в ряде вышеупомянутых работ.

И наконец, следует также отметить, что генезис марганцевых (браунитовых) лютитов на месторождениях марганцеворудного бассейна Калахари не может рассматриваться в отрыве от представления об условиях образования железистых кварцитов формации хотазель, которые входят в состав рудной толщи и переслаиваются с браунитовыми лютитами по всей мощности разреза. Этому вопросу посвящена специальная работа Х. Тикоса с соавторами [Tsikos et al., 2003].

В упомянутой работе в пределах месторождений северной и южной частей марганцеворудного поля проведены детальные исследования изотопного состава кальцита, кутнагорита, доломита, анкерита, гематита, магнетита и кварца из разных типов пород железорудной формации (бедные и богатые карбонатом, содержащие Fe-Mn-карбонаты) и марганцевых руд. Результаты исследования позволили авторам заключить, что изотопные данные для кальцитов и анкеритов месторождений южной части марганцеворудного поля ($\delta^{13}\text{C} = -18...-4\%$; $\delta^{18}\text{O} = 12...20\%$) свидетельствуют о прошедших процессах диагенеза с участием углерода окисленного органического вещества, сопровождающегося редукцией железа высокой валентности.

Последующие процессы преобразования пород происходили под воздействием флюидов, проникавших как по тектоническим нарушениям, так и по зоне несогласия

на границе формаций Хотазель и Олифантшоек. Представление о контролирующем факторе разрывной тектоники в наложенных процессах преобразования марганцевых лютитов детально обосновано в ряде работ Дж. Гутцмера и Н. Бюкса с соавторами [Gutzmer, Beukes, 1995, 1997; Beukes et al., 1995; Gutzmer et al., 1997 и др.].

Таким образом, изучение внутреннего строения рудного вещества (петрографическое, SEM), а также обзор публикаций по марганцеворудному полю Калахари, касающихся, главным образом, геохимии стабильных изотопов углерода и кислорода карбонатов, кварца и оксидов железа из разных типов пород рудной толщи ниже-протерозойской формации Хотазель, позволяет по-новому понять некоторые аспекты первичного генезиса браунитовых лютитов (руды типа маматван).

Внутреннее строение марганцевых руд (характер взаимоотношений карбонатных и оксидных минералов марганца, наличие микробиальных текстур) и особенности их изотопного состава позволяют предположить, что источником марганца служили метасоматические растворы, «пропитывавшие» исходные биогенно-осадочные (преимущественно бактериально-матового происхождения) отложения мелководного раннепротерозойского палеобассейна. Эти растворы привносили в систему исходного, еще, по-видимому, не литифицированного осадка рудные компоненты (главным образом марганец, железо) и кремний.

Не исключается также, что часть таких растворов могла просачиваться и на дно палеоводоема, и поставлять в исходный осадок оксиды марганца. По всей видимости, источником марганца служили нижележащие лавы андезитового состава формации Онгелук.

8.3.2. Улутелякское месторождение марганца

Особенности геологического строения. Улутелякское месторождение марганца расположено в восточной части Восточно-Европейской платформы, в 95 км на восток-северо-восток от г. Уфы и в 14 км к западу от г. Аша (Башкортостан) и относится к мелким. Его запасы и ресурсы разными авторами оцениваются по-разному; оцененные запасы руд по разным кондициям составляют от 11.3 до 20–25 млн. тонн при ресурсах и металлогеническом потенциале от 50 до 500 млн. тонн и более [Магадеев и др., 1997; Чебан, Гареев, 1997; Марганцевые..., 1999; Михайлов, 1992; Жариков, 2000]. Месторождение представлено преимущественно карбонатными марганецсодержащими породами и бедными марганцевыми рудами с незначительным количеством оксидно-карбонатных и оксидных руд. Это месторождение с момента открытия (1936–1940 г.г.) изучалось рядом исследователей [Хабаров, 1944; Бетехтин, 1946; Херасков, 1951; Варенцов, 1962б; Макушин, 1970 и др.]. В настоящее время оно достаточно хорошо разведано буровыми работами (картировочными, поисковыми и геолого-разведочными, 1967–1970 г.г.) и карьерными выработками. На основании этих работ установлены основные закономерности геологического строения месторождения, минеральный, химический состав марганецсодержащих и марганцевых пород и руд, их генетические особенности и распространение [Саркисян, 1945; Грибов, 1972а, б, 1974, 1978, 1982; Макушин, 1970, 1972, 1975; Мизенс, 1979 и др.]. Однако происхождение месторождения и источник самого рудного вещества до сих пор остаются неясными.

В геологическом отношении Улутелякское месторождение марганца приурочено к юго-восточному окончанию Верхнекамской впадины, разделяющей Башкирский и

Татарский своды. От Предуральского прогиба оно отделено Рязано-Охлебининским валом субмеридионального простирания.

В структурном отношении это месторождение располагается в области северного замыкания Предуральской (Бельской) депрессии вблизи тектонического контакта с более древними образованиями Каратауского структурного комплекса. Центральная часть марганцевородного месторождения (поля) находится в ядре Казаякской антиклинали, которое сложено породами артинского и кунгурского ярусов нижней перми (рис. 8.98).

Марганцевое оруденение приурочено к филипповскому горизонту кунгурского яруса ($P_1kg fl$), который на площади месторождения с несогласием залегает на подстилающих карбонатах артинского яруса [Макушин, 1970] и представлен породами улутелякской свиты (в состав улутелякской свиты входит комплекс верхнеартинско-нижнекунгурских отложений нижней перми, залегающих в основании галогенной формации и представленных ритмичным переслаиванием двух сульфатных и двух карбонатных пачек), имеющей пологое залегание (не превышает 5°) с падением на юго-запад (рис. 8.99) [Макушин, 1970, 1975; Грибов, 1982].

В основании разреза филипповского горизонта улутелякской свиты залегают ангидритовые породы ($P_1kg fl$) мощностью 35–40 м, которые вверх по разрезу сменяются карбонатными (известняки, мергели) марганцовистыми породами ($P_1kg fl_2$) мощностью до 5.3 м. Выше залегает толща ангидритовых пород ($P_1kg fl_3$) мощностью до 50 м. Завершается разрез рудовмещающей толщи пластом марганцовистых известняков ($P_1kg fl_4$) мощностью до 8 м.

Карбонатные марганецсодержащие породы филипповского горизонта в различной степени битуминизированы; в ряде случаев они содержат флюоритовую минерализацию [Марганцевые..., 1999].

Филипповские отложения без видимого перерыва перекрываются ангидритами и гипсами иренского горизонта кунгурского яруса мощностью до 25 м.

Промышленное марганцевое оруденение приурочено к глинисто-известковым (мергелистым) слоям филипповского горизонта ($P_1kg fl_2$ и $P_1kg fl_3$). Причем наибольшие содержания марганца отмечаются в верхнем горизонте (5.5–8.2% по сравнению с нижним – 2–4%) [Макушин, 1975].

В строении марганцево-карбонатных горизонтов выделяются по три ритма, которые начинаются с тонкослоистых мергелей и глинисто-известковых доломитов. Вверх по разрезу они сменяются слоистыми комковатыми глинистыми известняками и заканчиваются слоистыми оолитовыми известняками. Мощность ритмов – от 1.6 до 3.0 м.

Максимальное омарганцевание характерно для глинистых известняков средней части ритмов, причем в первом из них отмечаются наибольшие концентрации марганца. Карбонаты марганца представлены марганцовистым кальцитом, марганцовистым доломитом, кальциевым родохрозитом и магниевом-марганцево-кальциевым карбонатом [Грибов, 19726, 1978].

Последующие процессы карсто- и корообразования в мезо- и кайнозойское время привели к выщелачиванию гипсов и карбонатов и как следствие – к деформации рудных пластов. Гипергенное преобразование (выщелачивание и окисление) марганецсодержащих карбонатов привело к появлению вторичных оксидов марганца, которые заполняют карстовые полости и образуют наиболее ценные в промышленном отношении вторичные оксидные руды (см. рис. 8.99).

Среди вторичных минералов марганца установлены вернадит и псиломелан [Грибов, 19726].

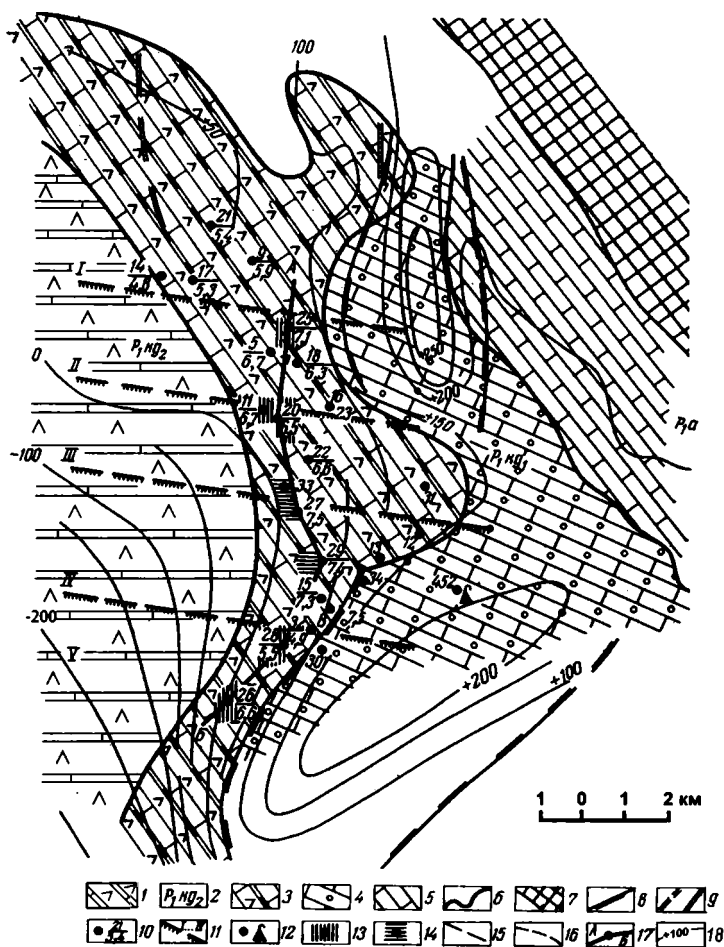


Рис. 8.98. Структурно-геологическая карта Улутелякской марганцеворудной зоны Прикаратауского рудного узла ([Макушин, 1970; 1975] с изменениями).

1 – площадь распространения известняково-мергельно-доломито-ангидритовых фаций кунгурского яруса (безрудные пачки); 2 – отложения иренской свиты (P_1k_2); 3 – марганценозные отложения улутелякской свиты; 4 – зона трансгрессивного налегания карбонатных пачек улутелякской свиты на артинские отложения (P_1k_1); 5 – известняки артинского яруса (P_1a); 6 – геологические границы; 7 – Каратауский мегантиклинорий; 8 – контуры локальных конседиментационных структур улутелякского времени; контур положительной конседиментационной структуры позднеулутелякского времени; 10 – поисковые скважины 1968–1970 гг. (числитель – номер скважины, знаменатель – мощность (м) верхнего рудного горизонта); 11 – границы структурно-фациальных блоков и их номера; 12 – поисковые скважины 1967 г. с выбросом углеводородных газов; 13–14 – скважины, вскрывшие алабандиновую минерализацию: 13 – слабую, 14 – интенсивную; 15–16 – зона максимальных содержания марганца по рудным горизонтам: 15 – нижнему, 16 – верхнему; 17 – линия разрезов; 18 – стратозигипсы кровли артинских отложений.

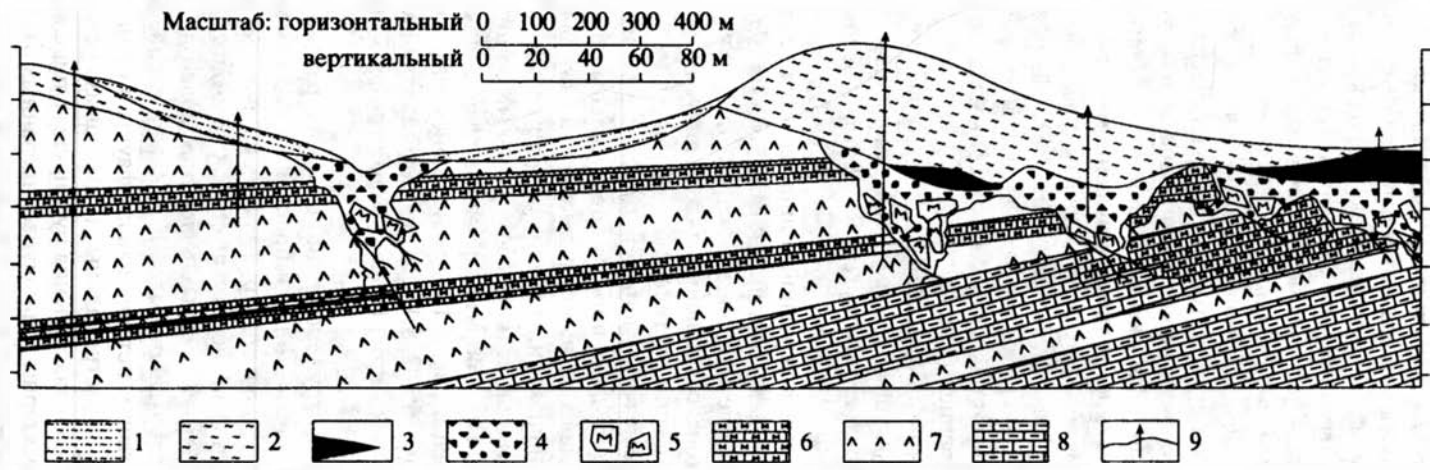


Рис. 8.99. Типовой геологический разрез Улутеляжского рудного поля (по [Михайлов, 2001]).

1 – делювиальные и аллювиальные суглинки и супеси ($Q_{2,4}$); 2 – покровные лёссовидные суглинки и супеси с гравием в основании (N_2-Q); 3 – порошковые и плотные окремненные марганцевые руды (Pg_3-N_1); 4 – делювиальные щелнистые окисленные марганцевые руды; 5 – полуокисленные глыбово-щелнистые руды кепрока и карстовых депрессий (K-Pg); 6 – марганцовистые известняки; 7 – гипсы, ангидриты; 8 – известняки, мергели; 9 – скважины.

Результаты литологических и изотопных исследований. С целью выяснения условий образования марганцевых пород и руд были изучены литологические особенности и изотопный состав углерода и кислорода пород как из самой рудоносной толщи, представленной прослоями оксидных марганцевых руд и безрудными глинисто-карбонатными пропластками, так и из подстилающих и перекрывающих безрудных карбонатов (так называемые «плитняки»).

Литологические особенности. С помощью оптического микроскопа изучались в основном карбонатные прослои рудного горизонта, практически не содержащие оксидов марганца и перекрывающие карбонаты (так называемой «толстой плиты»). В изученных породах везде были обнаружены органические остатки. Однако их наибольшее содержание приурочено к верхнему окисленному карбонатному горизонту рудной толщи. Среди них присутствуют остатки фораминифер семейств *Nodosaridae* и *Nemigordiopsidae* (определения Э.Я. Левена, ГИН РАН), а также неопределимые остатки крупных фораминифер-фузулин, гастропод и остракод (фиг. 8.6, вклейка; рис. 8.100). Кроме этого, присутствуют онколиты с характерным микроорганогенным (водородослевым) внутренним строением (фиг. 8.7 а, б, вклейка).

Мелкие обломки карбонатного вещества обычно микробиально корродированы (циано- и архибактериями, кальцимикробами, микромицеллами и др.). В изученных образцах практически полностью отсутствует примесь обломочного материала (кварц, полевые шпаты и др.).

Характерной особенностью пород рудной толщи является неоднородность химического состава: содержание железа, марганца и кальция в пределах одного образца существенно меняются даже на незначительном расстоянии между изученными точками (данные микроанализатора, совмещенного со сканирующим микроскопом, рис. 8.101). Повсеместно отмечается присутствие кремнезема.

Результаты микроскопического изучения под оптическим и сканирующим микроскопами позволяют заключить, что породы представлены материалом алевритопелитовой и отчасти тонко-мелкопесчаной размерности, который в значительной степени подвергся раскристаллизации. В составе пород кроме упомянутых редких обломков неопределимых остатков мелкой макрофауны (по-видимому, гастропод и двустворок), микрофауны (главным образом фораминифер) и других органических остатков (см. фиг. 8.6, вклейка и рис. 8.100) также присутствуют многочисленные микробиальные структуры (рис. 8.102, 8.103 а-д), представляющие собой минерализованные остатки бактериальных матов. Редко отмечаются фрамбоиды пирита (рис. 8.103 е-з).

Следует отметить, что не обнаружено принципиальной разницы в строении и составе органических остатков, заключенных в прослоях оксидных и карбонатных пород как внутри рудной толщи, так и в перекрывающих и подстилающих известняках.

Таким образом, существенно карбонатный состав безрудных прослоев, мелкая размерность обломков карбонатов (от сотых и десятых долей до первых миллиметров), отсутствие примеси терригенного материала (кварца, полевых шпатов и др.), присутствие единичных остатков угнетенной макрофауны и обилие микробиальных образований свидетельствуют об экстремальных (стрессовых) условиях развития органической жизни и режима осадконакопления рудоносных толщ в пермском бассейне. Такие условия обычно характерны для полуизолированных бассейнов типа сабхи, где преобладает биохемогенное накопление отложений в условиях сухого и теплого (семиаридного и аридного) климата с интенсивным испарением и активным развити-

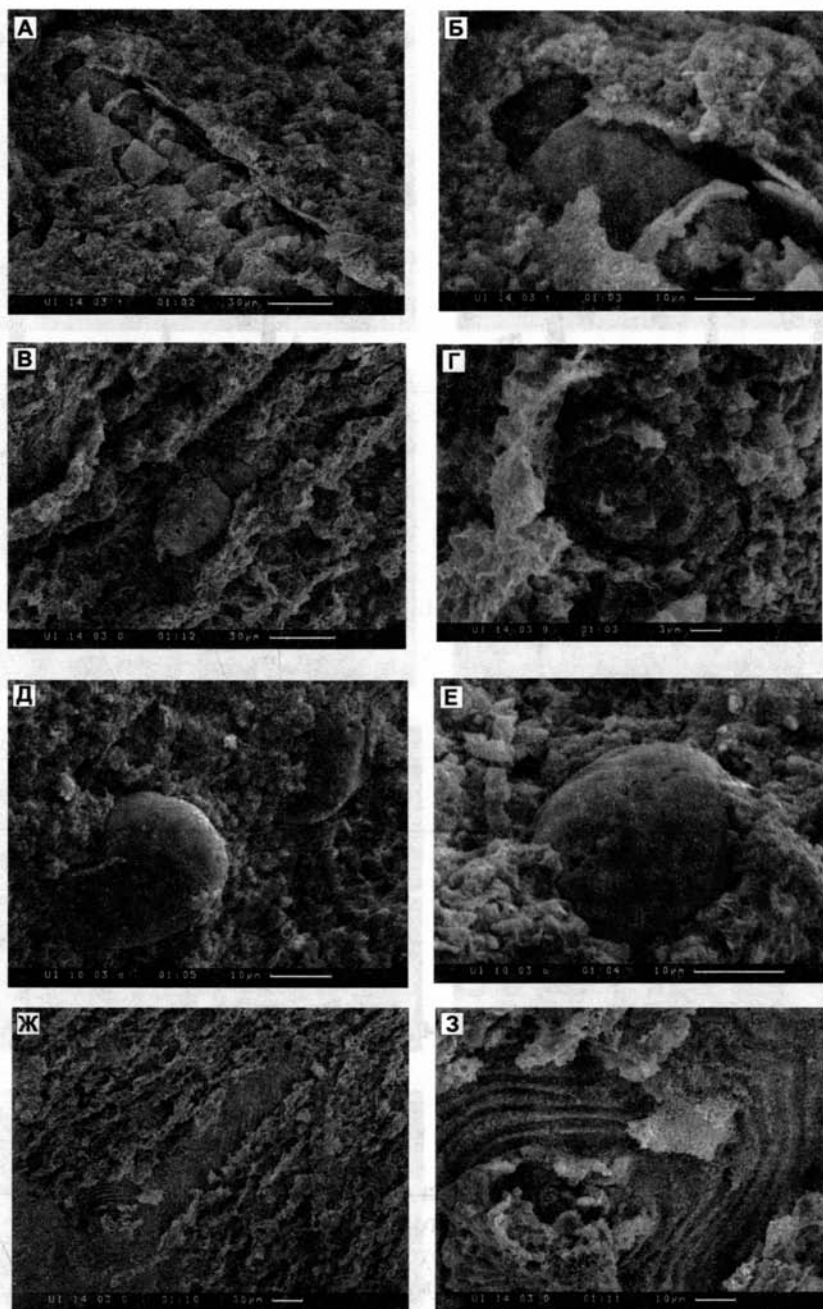


Рис. 8.100. Органогенные остатки в карбонатных (А-Г) и окисно-карбонатных (Д-З) марганцевых породах (СЭМ, авторы: Жегалло Е.А., Школьник Э.Я.).

А-Г – обр. 14а/03: А – Остаток крупной фузулиниды; Б – то же, увеличено; В – остаток мелкой фузулиниды; Г – поперечный срез фораминиферы; Д, Е – обр.10/03, остатки фораминифер; Ж, З – обр. 14/03, остатки растительного детрита при разных увеличениях.

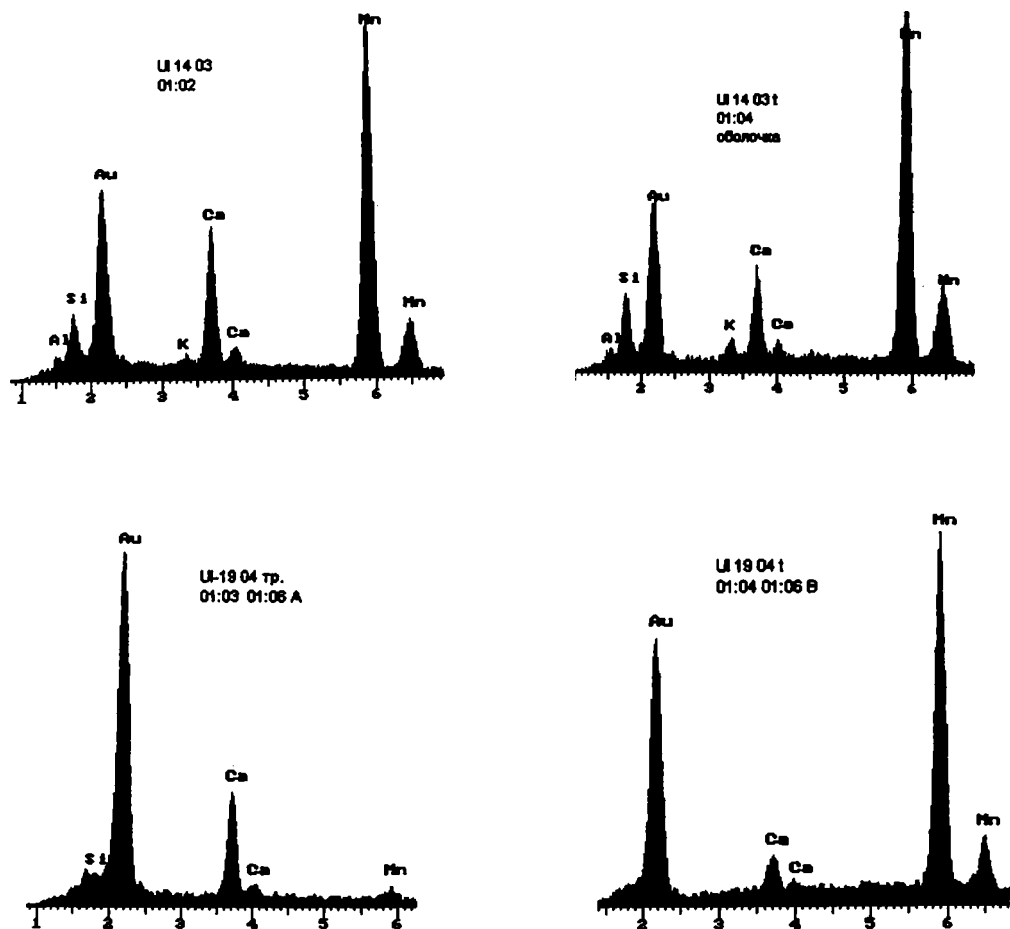


Рис. 8.101. Точечный химический состав проб 14/03 и 19/03 (данные микроанализатора, совмещенного со сканирующим микроскопом).

ем бактериальных матов. Материковый снос при таких условиях резко ограничен в силу слабой расчлененности окружающего рельефа.

Оксиды марганца в пределах рудной толщи представляют собой результат окисления марганецсодержащих карбонатов (марганцевый кальцит и доломит, возможно манганокальцит) в гипергенных условиях. Их распределение в породе неравномерное, что обусловлено первичной неоднородностью осадка, как органической (микробной, водорослевой и др.) природой исходного матрикса (см. фиг. 8.6, 8.7; фиг. 8.8 а-е, вклейка), так и его «микрокомковатой» текстурой (фиг. 8.8 ж, з, вклейка). Во многих случаях аналогичное распределение в породе характерно и для алабандина (см. фиг. 8.6 е) [Грибов, 1972а].

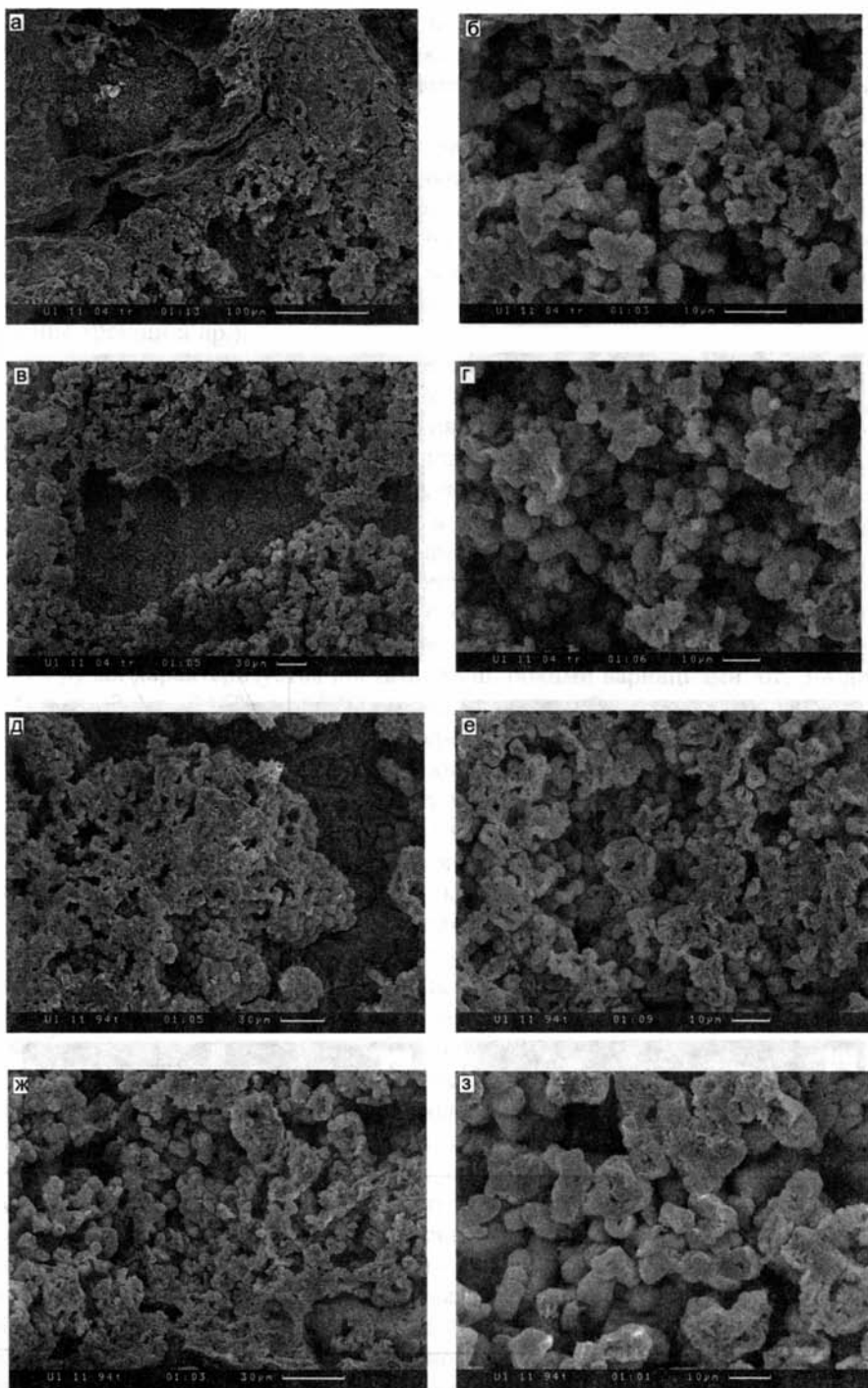


Рис. 8.102. Минерализованные микробиальные остатки в карбонатных породах; все фото – разные участки образца 11/04 при разных увеличениях (СЭМ, авторы: Жегалло Е.А., Школьник Э.Я.).

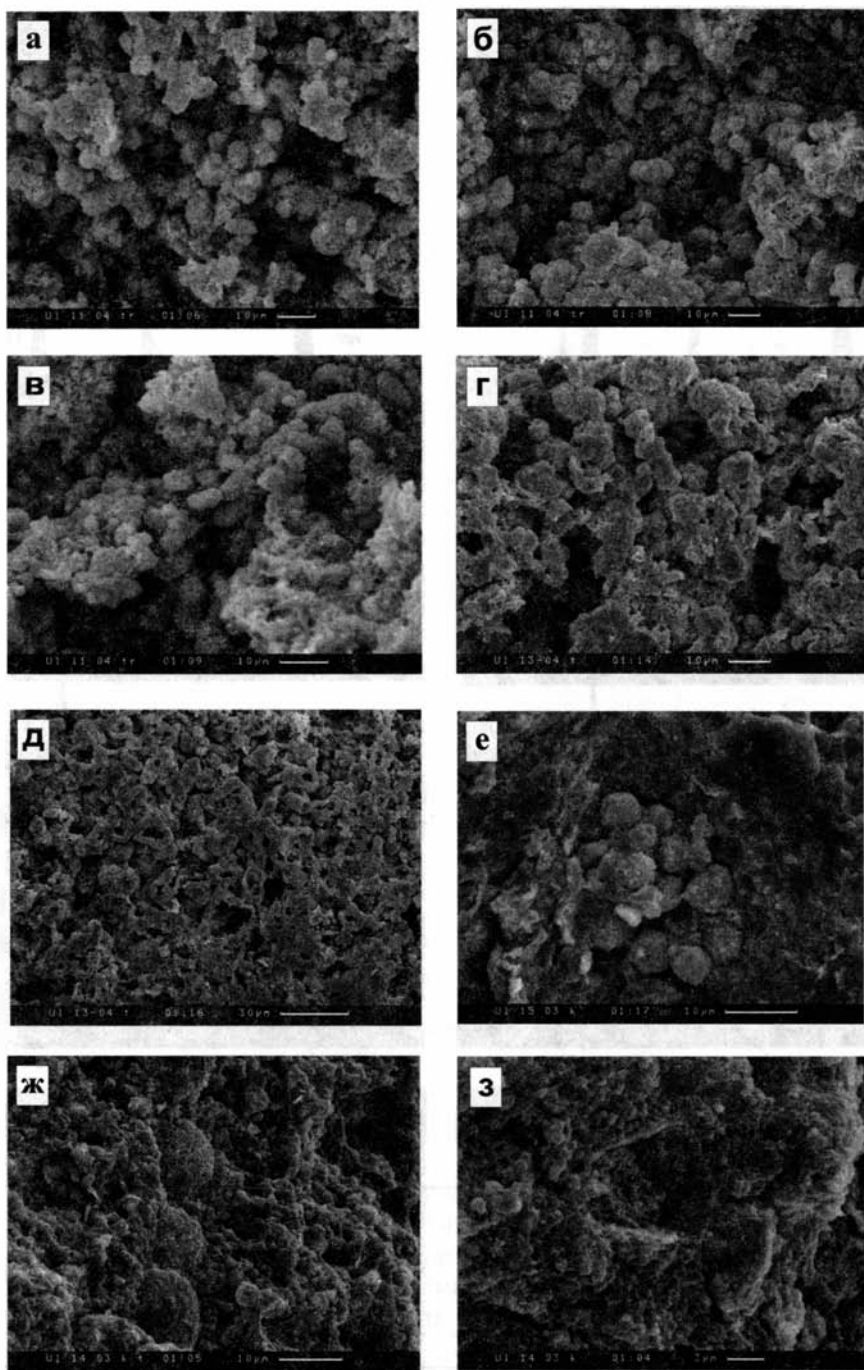


Рис. 8.103. Минерализованные микробиальные остатки (а-д) и выделения (фрамбонды) пирита (е-з) в карбонатных породах (СЭМ, фото Жегалло Е.А. и Школьник Э.Я.).
а-в – обр. 11/04; г, д – обр. 13/04; е – обр. 15/03; ж, з – обр. 14/03.

Следует отметить, что в перекрывающих известняках «толстой плиты» в близрасположенных к рудной пачке участках также отмечается омарганцевание и битумизация, которые приурочены к «межзерновому» пространству «микрокомков» (фиг. 8.9, вклейка).

Тонкие прожилки вторичного, по-видимому гипергенного, кальцита в шлифах отмечаются крайне редко (единичные наблюдения).

Изотопный состав углерода и кислорода. Для изотопных исследований из северного и южного карьеров отбирались пробы карбонатных и оксидно-карбонатных пород, уже подвергшихся гипергенным изменениям (содержат оксиды марганца). При этом исключались образцы, содержащие вторичный гипергенный кальцит (натечный, заполнение трещин и др.).

Полученные изотопные данные приведены в табл. 8.24 и показаны на рис. 8.104 и фиг. 8.10 (вклейка). Из них следует, что величины изотопного состава углерода и кислорода в целом варьируют в широком интервале. При этом наиболее высокие $\delta^{13}\text{C}$ (2.8–4.5‰) характерны для карбонатов подстилающих и перекрывающих «плитняков». Такие значения существенно выше, чем в обычных морских карбонатах, и характерны для карбонатов, образованных в мелководных полуизолированных континентальных бассейнах в семиаридных и аридных условиях.

Изотопный состав серы ангидритов верхней толщи (ангидритовый карьер; значения $\delta^{34}\text{S}$ составляют 14.3 и 14.5‰) характерен для сульфатов этого возраста.

Изотопный состав углерода и кислорода карбонатного вещества в оксидно-карбонатных рудах характеризуется достаточно широкими вариациями: от -3.8 до 3.3‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и от 22.0 до 29.6‰ для $\delta^{18}\text{O}$; т.е. они в целом обогащены легкими изотопами углерода и кислорода по сравнению с перекрывающими и подстилающими «плитняками» и безрудными мергелистыми прослоями рудной пачки (северный карьер). При этом существует прямая зависимость между величинами $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ – пробы с наиболее тяжелым изотопным составом углерода характеризуются и наиболее высокими величинами $\delta^{18}\text{O}$, и наоборот (см. рис. 8.104 и фиг. 8.10). В область с тяжелым изотопным составом попадают не только карбонаты подстилающих и перекрывающих «плитняков» и безрудных карбонатных прослоев северного карьера, но и часть оксидно-карбонатных проб рудного горизонта южного карьера.

Наблюдаемые наиболее легкие значения изотопного состава и углерода, и кислорода марганцевых карбонатов обусловлены, вероятно, присутствием позднего (аутигенного) карбоната, образование которого связано с поступлением в систему исходной осадочной породы пропитывающих растворов, которые заключали в себе некоторое количество CO_2 и характеризовались как более легким изотопным составом кислорода воды, так и углерода растворенной углекислоты (область «А» на графике рис. 8.104).

Каково же происхождение этих растворов?

Прежде всего облегчение изотопного состава исходных карбонатов могло происходить под воздействием современных почвенных и инфильтрационных вод метеорного генезиса. Этот процесс мы видим сегодня – за 1–2 года поверхности оксидно-карбонатных пород, вскрытых в карьерах, покрываются коркой оксидов марганца и натечками гипергенного кальцита. Примесь такого кальцита в составе пробы также может обусловить наблюдаемую нами закономерность в распределении величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$.

Однако этот механизм при объяснении установленной закономерности в данном случае можно исключить по следующим причинам. Во-первых, изученные нами пробы, согласно визуальным и микроскопическим наблюдениям, практически не со-

Таблица 8.24

**Изотопный состав углерода, кислорода и серы в породах Улутелякского
месторождения марганца.**

№ п.п.	№ анализа	№ образца	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
Карьер «Северный»					
1	5218	9/03	Подстилающие карбонаты («нижний плитняк»); кальцит.	2.8	29.2
2	5220	11/03	Глыба карбонатно-окисной породы (руды): прослой тонкослоистой окисно-карбонатной породы в 0,30 м выше основания глыбы; кальцит	3.7	28.8
3	5221	12/03	Выше на 0.55 м, глинисто-мергелистый прослой; кальцит	2.7	28.0
4	5222	13/03	Выше на 0.25 м, карбонатно-окисная порода; кальцит	2.9	29.7
5	5223	14/03	Выше на 0.50 м, оолитовая окисно-карбонатная порода; кальцит.	-3.8	22.3
6	5224	15/03	Перекрывающий карбонат («толстая плита»); кальцит	3.1	29.5
7	5225	16/03	То же	4.5	29.9
8	5227	18/03	«	4.4	29.7
9	5228	19/03	«	4.4	30.0
Карьер «Южный». Отдельный блок окисно-карбонатной марганцевой руды					
10	5411	2/04	Редкооолитовая слоистая окисно-карбонатная порода, в 20 см ниже верхней кромки «блока»; манганокальцит	-0.7	23.1
11	5412	3/04	То же, ниже в 10 см; манганокальцит	2.5	28.7
12	5414	5/04	То же, с участками рыхлых оксидов марганца и кристаллами вторичного кальцита; манганокальцит	3.3	29.4
13	5416	7/04	Существенно глинистый тонкослоистый прослой с оксидами марганца, ниже в 25 см; манганокальцит	1.2	26.9
14	5417	8/04	Тонкослоистая окисно-карбонатная порода, ниже в 15 см; манганокальцит	2.3	27.8
15	5418	9/04	Глинистый прослой, ниже в 30 см; манганокальцит	-2.4	24.2
16	5419	10/04	Горизонт тонкослоистых окисно-карбонатных пород, ниже в 20 см; манганокальцит	-0.1	26.1
17	5420	11а/04	Слоистая мелкооолитовая окисно-карбонатная порода; ниже в 30 см, окисленный прослой, манганокальцит.	3.0	29.7
18		116/04	То же, неокисленный прослой; манганокальцит	1.6	28.2
19	5421	12/04	Окисленная мелкооолитовая карбонатная порода; ниже в 35 см; манганокальцит.	-1.1	27.6

Таблица 8.24 (окончание)

№ п.п.	№ анализа	№ образца	Характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)
20	5422	13/04	Грубослоистая окисно-карбонатная порода, ниже в 30 см, основание глыбы; манганокальцит	-0.3	22.5
21	5426	17/04	Карбонат отдельной глыбы окисдно-карбонатной руды, ниже в 20 м; манганокальцит	4.1	29.6
22	5428	19/04	То же, в 25 м ниже; манганокальцит	-1.9	22.0
Ангидритовый карьер				$\delta^{34}\text{S}$, ‰	
23		1/03	Ангидрит, дно карьера, у уреза воды		14.5
24		5/03	Ангидрит, стенка карьера, выше на 10.5 м		14.3

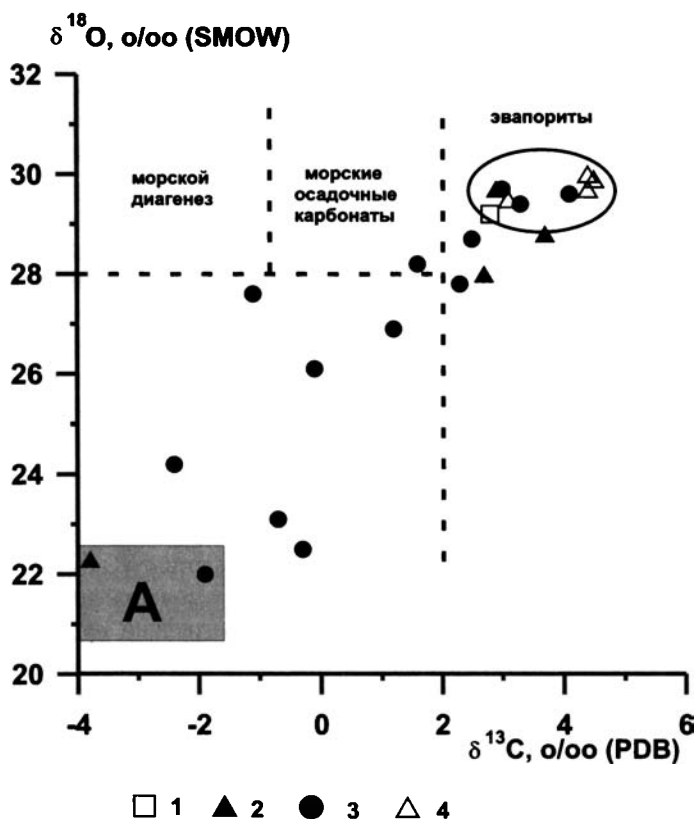


Рис. 8.104. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в породах Улутеляжского месторождения марганца.

Область А – предполагаемый источник изотопно легкой углекислоты.

1 – подстилающий «плитняк» (северный карьер); 2 – блок окисдно-карбонатной марганцевой руды северного карьера; 3 – блок окисдно-карбонатной марганцевой руды южного карьера; 4 – перекрывающий «плитняк» (северный карьер).

держат примеси вторичного кальцита. Во-вторых, кальцит (первая порция CO_2 при двухступенчатом разложении проб в ортофосфорной кислоте) во всех образцах по изотопному составу близок (или находится в изотопном равновесии) с труднорастворимым карбонатом (манганокальцитом, марганцовистым доломитом) этой же пробы. В-третьих, соотношение кальцит/марганцовистый карбонат в изученных пробах варьирует от 1:1 до 1:8, при этом не отмечается никакой зависимости в распределении значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ от величины этого отношения. Если бы наблюдаемое облегчение изотопного состава изученных марганцевых и марганцовистых карбонатов было связано с присутствием вторичного (гипергенного) кальцита, то мы вправе были бы ожидать прямую зависимость степени облегчения изотопного состава с его количеством.

В какой-то степени о первичности установленной закономерности может свидетельствовать также и неравномерность распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ по разрезу (см. фиг. 8.10).

Следовательно, наблюдаемое облегчение изотопного состава углерода и кислорода в изученных марганцевых и марганцовистых карбонатах обязано другому процессу и произошло раньше современного (палеоген-четвертичного, возможно, мезозойского) преобразования в гипергенных условиях (хотя полностью исключить присутствие гипергенного кальцита сложно).

Природа преобразующих метасоматических растворов и механизм такого преобразования недостаточно ясны. Можно полагать, что такие воды тесно связаны с нефтяными, которые характеризуются повышенными концентрациями марганца, легким изотопным составом углерода и кислорода и имеют элизионное происхождение. Это преобразование происходило, по-видимому, на наноуровне, без перекристаллизации исходных пород и, следовательно, без изменения изотопно-кислородного фона исходных пород. В шлифах мы не видим обособленных фаз вторичного карбоната.

Привлечение механизмов кинетического разделения изотопов при декарбонатизации, объясняющих более легкие значения изотопного состава углерода марганецсодержащих карбонатов, предполагающих вынос из системы тяжелого изотопа углерода ^{13}C вместе с углекислотой, не подтверждается геологическими данными и их обсуждение не рассматривается.

О генезисе марганцевых пород и руд. Относительно происхождения первичных марганцевых и марганецсодержащих пород Улутелякского месторождения существуют разные точки зрения. Наиболее распространенными являются представления о седиментационно-диагенетическом их генезисе. По мнению А.А. Макушина [1970], формирование марганцевых отложений происходило в соленой и солоноватоводной морской лагуне в периоды небольших местных трансгрессий на фоне общей (прогрессирующей) деградации моря (регрессивный этап развития региона, по [Грибов, 1982]). Источником марганца служил терригенный материал, поступавший с палеосуши, располагавшейся в пределах современного массива Каратау.

По представлениям Е.М. Грибова [1972б], образование пород улутелякской свиты, в которой локализованы марганецсодержащие карбонаты Улутелякского месторождения, происходило на регрессивном этапе развития района в полузамкнутом морском бассейне в условиях аридного климата при ограниченном привносе терригенного материала и пресных вод с Урала. Образование прослоев марганецсодержащих карбонатов происходило в периоды кратковременных морских трансгрессий с севера, что приводило к некоторому снижению солености вод. Более резкое опреснение вод бассейна на площади Улутелякского месторождения связано с усилившимся

ся притоком пресных вод с Уральской суши, обусловленным, вероятно, некоторым увлажнением климата области питания, что привело к накоплению вслед за сульфатными породами известняков и известково-доломитовых мергелей, в том числе и марганецсодержащих.

Следует отметить, что в рамках седиментационно-диагенетической концепции невозможно объяснить все имеющиеся в настоящее время геологические, минералогические и геохимические данные по Улутелякскому месторождению. Поэтому привлекаются и другие механизмы образования марганцевых пород, и прежде всего связанные с разгрузкой обогащенных марганцем аноксических вод зон сероводородного заражения [Макушин, 1975; Иванов, Петровский, 1998; Голота, 2000]. Механизм разгрузки таких вод также не может полностью объяснить установленные на месторождении закономерности распространения исходных марганцевых отложений в разрезе пород эвапоритовой формации.

Выяснение генезиса марганцевых руд тесно связано с решением вопроса об источнике самого марганца. Основываясь на имеющихся литературных сведениях и полученных нами данных, трудно согласиться с бытующими представлениями об осадочно-диагенетическом происхождении руд и источнике марганца за счет терригенного сноса с палеосуши, располагавшейся в пределах современного массива Каратау [Макушин, 1970; Грибов, 1972б]. Одним из основных фактов, которые противоречат существующим представлениям, является отсутствие терригенной примеси (алевроитовой, песчаной и более крупных фракций) в составе как рудной толщи, так и перекрывающих ее отложений.

Кроме этого, условия карбонатакопления в пермском бассейне были таковыми, что первоначально микробиальным путем (минерализованные бактериальные маты) накапливался только карбонат кальция. Развитие органической жизни происходило в экстремальных (стрессовых) условиях, при которых макрофауна имела резко угнетенные (мелкие) формы; их остатки представлены карбонатом кальция. Исходных седиментационно-диагенетических оксидов марганца и железа, которые характерны для известных месторождений марганца, таких как Чиатурское, Никопольское, Мангышлакское и др., и которые обычно присутствуют в виде оолитов и цемента обломков терригенных пород, в строении Улутелякского месторождения до сих пор не известно.

Принципиально иная точка зрения о генезисе месторождений марганца, приуроченных к толщам осадочных пород, связана с катагенетическими процессами. Возможность катагенетического марганцевого рудообразования в элизионных бассейнах применительно к Мангышлакскому и Лабинскому месторождениям была высказана В.Н. Холодовым, В.И. Дворовым и Е.А. Соколовой. Однако обычные катагенные, в том числе и элизионные процессы, не связанные с фазами нефтеобразования, по-видимому, не способны обеспечить достаточные концентрации компонентов, необходимых для образования рудных, в частности марганцевых, месторождений. Согласно распространенной точке зрения [Парагенезис..., 1990], лишь нефтяные воды, содержащие большие количества углекислоты, метана, сероводорода и других агрессивных компонентов, вероятно, могли выщелачивать из вмещающих пород и переносить в зоны разгрузки большие массы рудных элементов. Этот механизм поступления марганца показан на примере некоторых месторождений марганца [Павлов, Домбровская, 1993].

Предположение об участии нефтяных вод в образовании марганцевых карбонатов применительно к Улутелякскому месторождению высказал Б.М. Михайлов. По представлениям этого автора, механизм образования марганецсодержащих карбонатов

был достаточно сложным: образование манганокальцита и манганодолomite, а также алабандина, возможно, «имело место в позднем диагенезе в илах аноксидных западин пермского бассейна, куда могли просачиваться нефтяные воды из нижележащих нефтяных месторождений» [Михайлов, 2001, стр. 10]. При этом здесь же отмечается, что «к поверхности в составе нефтяных вод поступал двухвалентный марганец, первоначально, по-видимому, содержащийся в водах раннепермского бассейна». Также отмечается, что формирование карбонатного кепрока на породах карбонатно-сульфатной толщи при участии нефтяных вод с «десульфатизацией ангидритов и гипсов» происходило в мезозое и палеогене.

По всей видимости, имеющиеся в нашем распоряжении геологические, литологические, минералогические, геохимические и изотопные данные позволяют придерживаться представлений о катагенетическом (постраннедиагенетическом) происхождении марганцевых и марганецсодержащих карбонатов Улутелякского месторождения. В рамках этих представлений, марганец поступал в первичные карбонатные и карбонатно-глинистые осадки вместе с нефтяными водами элизионного генезиса. С ними привносилась также изотопно легкая растворенная углекислота, что во многих случаях привело к изменению изотопного состава исходного карбонатного матрикса. Пути миграции таких вод, по нашему мнению, определялись гипсометрическим положением кровли сульфатных пачек улутелякской свиты, в целом повторяющим строение стратогипсы кровли артинских отложений (см. рис. 8.98).

Следует отметить, что образование алабандина по отношению к марганцевым карбонатам происходило позже – сульфид марганца замещает зерна наиболее богатых марганцем карбонатов на стадии эпигенеза [Грибов, 1972а]. Источником серы в этом процессе являлся сероводород, образовывавшийся в результате сульфат-редукции ангидритов и гипсов вмещающего разреза. Углеводороды, необходимые для восстановления сульфатов, поступали в осадки, по-видимому, также с нефтяными водами.

Таким образом, можно полагать, что исходный карбонатный осадок (преимущественно минерализованные бактериальные маты разной текстуры, в том числе и оолитовые, с незначительной примесью терригенного материала и редкими мелкими остатками макрофауны) претерпел многократные процессы преобразования как в раннем диагенезе, когда еще не была утрачена связь придонных и иловых вод, так и позже, в позднем диагенезе (на разных этапах катагенеза или эпигенеза). Постраннедиагенетические преобразования происходили, по-видимому, в результате поступления в систему нефтяных вод (растворов). Причем метасоматические преобразования исходного осадка происходили на наноуровне и не приводили к перекристаллизации вещества.

Внедрение таких вод (растворов) было многоактным; на ранних этапах эти воды были марганецсодержащими, что приводило к обогащению исходных кальцитов и доломитов марганцем (метасоматоз). С привносом в систему углеводородов, преимущественно на завершающих этапах, связаны процессы сульфат-редукции и образование одного из наиболее поздних эпигенетических минералов – алабандина.

Многоактность образования минеральных фаз в породах Улутелякского месторождения неоднократно отмечалась Е.М. Грибовым, А.А. Макушиным и Б.М. Михайловым в упоминавшихся выше работах.

Оксиды марганца в породах Улутелякского месторождения вторичны. При незначительном их содержании в породе они занимают как «межзерновые» пространства, так представлены и натечными и землистыми, «порошковатыми» выделениями. В ок-

сидных рудах можно отметить послынное омарганцевание, наследующее исходную микробиально-органогенную текстуру. При этом в шлифах отмечаются участки, где органогенные остатки не затронуты этими процессами.

Таким образом, результаты микроскопического и изотопно-геохимического исследований позволяют выявить некоторые характерные особенности условий образования карбонатного вещества, вмещающего оксиды марганца.

Прежде всего, как установлено предыдущими исследователями [Макушин, 1970; Грибов, 1972а, б и др.] и также подтверждено и результатами наших работ, карбонатные породы, вмещающие рудное вещество, были накоплены в мелководном полуизолированном бассейне в условиях семиаридного и аридного климата. Это позволило ряду исследователей [Хмелевский, 1968; Макушин, 1970; Грибов, 1972а, б; Хмелевский, Янчук, 1990] выделить самостоятельную марганценосную карбонатно-гипсовую формацию аридного типа.

Образование «исходных» карбонатных марганецсодержащих и марганцевых минералов вторично и связано, по-видимому, с разгрузкой нефтяных вод элизионного генезиса, внедрившихся в сульфатно-карбонатную толщу эвапоритовой формации нижней перми. С этими растворами привносился и двухвалентный марганец. Изначально рудовмещающие отложения были представлены органогенными (преимущественно минерализованными микробиальными) карбонатами кальция и в меньшей степени магнезия, с незначительной терригенной (возможно ооловой) примесью.

Предположение о существовании в крайне мелководном кунгурском палеобассейне бескислородной зоны с сероводородным заражением и с повышенными концентрациями марганца, который был привнесен с окружающей пенеуплензированной суши, по крайней мере для изученных пород, не подтверждается фактическими данными.

8.3.3. Карбонаты марганца рудопроявлений Пай-Хоя

Геологическое положение. В соответствии с последними представлениями [Термальский..., 1989], в районе распространения рудопроявлений и мелких месторождений марганцевых пород и руд Пай-Хоя выделяются три крупные структуры – Карская и Каротоихинская впадины, разделенные Пайхойским поднятием. Границы этих структур проходят по высокоамплитудным надвигам, плоскости смещения которых в основном падают на северо-восток (рис. 8.105). Одновременно данный регион входит в структуры более высокого ранга и занимает северную часть Предуральского краевого прогиба и южную часть Пайхойско-Новоземельской складчатой области. В пределах Пайхойского поднятия развиты палеозойские отложения Карской структурно-фациальной зоны, представленные глубоководными ассоциациями пород и образующие в современном структурном плане Карский аллохтон.

Карбонатные марганцевые руды на Пай-Хое приурочены к верхнепалеозойским отложениям Карской сланцевой структурно-фациальной зоны [Юдович, Кетрис, 1981; Юдович и др., 1981, 1987]. Здесь отложения палеозоя начиная с низов ордовика и кончая пермью образуют непрерывный разрез, который представлен чередованием карбонатных, кремнистых и песчано-глинистых отложений с преобладанием песчаных фаций в верхах и низах разреза [Елисеев и др., 1984, 1986; Осадочные..., 1984] и включает многочисленные горизонты карбонатных конкреций [Беляев, Юдович, 1983].

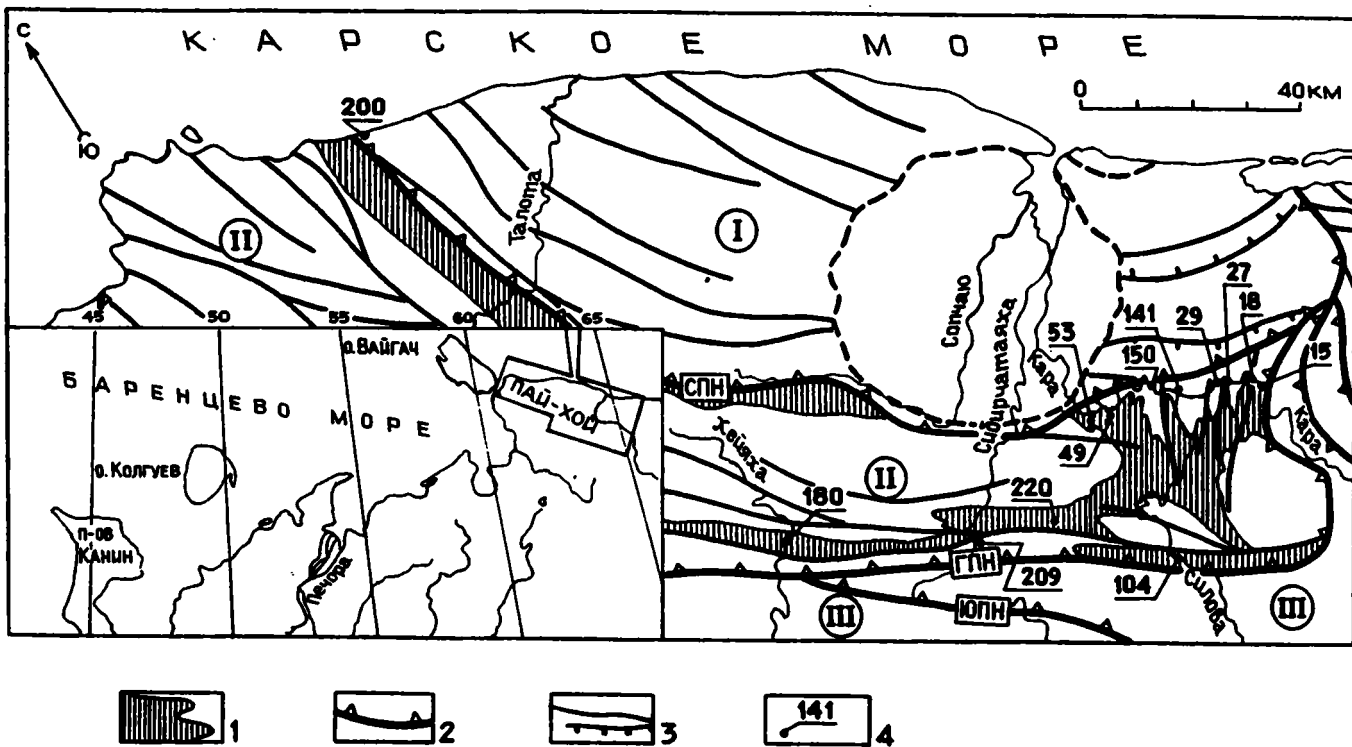


Рис. 8.105. Схематическая структурно-тектоническая карта района исследований.

На врезке – географическое положение Пай-Хоя. Тектоническое районирование дано по В.В. Юдину [Термальный..., 1989].

I – Карская впадина; II – Пайхойское поднятие, Карский сланцевый аллохтон; III – Припайхойская зона Коротайхинской впадины. Основные шарьяжи и надвиги: ГПН – Главный Пайхойский, ЮПН – Южнопайхойский, СПН – Северопайхойский.

1 – площади развития девонских отложений; 2-3 – шарьяжи и надвиги: 2 – основные, 3 – второстепенные; 4 – номера изученных обнажений (в номере образца в табл. 8.25 и 8.26 соответствуют первой цифре в числителе пробы).

Марганцевое оруденение приурочено в основном к трем стратиграфическим уровням: C_2-P_1 , $D_3^2-C_1^1$ и D_2 [Юдович, Кетрис, 1981; Юдович и др., 1981, 1987; Рогов, Галицкая, 1983, 1984; Рогов и др., 1988], и проявлено в виде конкреций и конкреционных (или конкрециодных), реже пластовых образований.

Согласно имеющимся представлениям, образование карбонатных марганцевых руд считается седиментационно-диагенетическим [Юдович, Кетрис, 1981; Юдович и др., 1981; Елисеев и др., 1984]. Эта точка зрения сегодня является господствующей и хорошо согласуется с современными представлениями, согласно которым карбонатные конкреции в осадочных бассейнах образуются, главным образом, в толще ила на стадиях раннего и значительно реже – позднего диагенеза [Зарицкий, 1959, 1970; Seibold, 1962; Македонов, 1970; Македонов, Зарицкий, 1977; Зарицкий Македонов, 1985]. Считается, что на более поздних, постдиагенетических (катагенетических) стадиях геологической жизни осадка конкрециеобразования, за редким исключением, практически не происходит.

В.С. Роговым и Э.И. Галицкой [1983] высказано предположение о гидротермально-осадочным происхождении марганцевых карбонатных конкреций Пай-Хоя. Наши исследования [Беляев, Кулешов, 1994] позволили сделать заключение об их полигенной природе, что примиряет обе точки зрения. Нами были изучены как собственно Мп-содержащие карбонатные конкреции и стяжения, отобранные из отложений D_2-P_1 , так и более поздние гидротермально-метасоматические образования – карбонаты из секущих жил, вторичный карбонат наложенной карбонатизации и кальцит из миндалин в базальтах. Привлечен также имеющийся литературный материал по изотопному составу нерудных постседиментационных карбонатных пород Пай-Хоя.

Конкреционные и пластовые марганецсодержащие карбонаты в отложениях C_2-P_1 . Рудовмещающая толща представлена двумя типами разрезов. Первый – это выделенная ранее А.С. Микляевым с соавторами (1973 г.) трехчленная толща (пачки «а», «в», «с») углеродистых глинистых и кремнистых сланцев $C_{2,3}$. Она включает многочисленными маломощными пласти марганцовистых доломитовых известняков и марганцовистые конкреции. Позднее А.Д. Петровский [Петровский, Иванов, 1987], а затем В.С. Рогов и др. [Рогов, Галицкая, 1983; 1984; Рогов и др., 1988] в верхней части пачки «с» обнаружили аммониты, указывающие, что она не древнее раннеартинского возраста. Исследователи допускали, что пачки «в» и «с» охватывают диапазон от московского яруса среднего карбона до артинского яруса ранней перми. Последующие находки (А.А. Беляев) смешанного комплекса конодонтов среднего–позднего карбона и раннего асселя в средней части пачки «в» подтвердили эти представления.

Второй тип разреза представлен флишоидной толщей глинистых и известково-глинистых сланцев, относимых ранее М.А. Масловым (1970 г.), а затем А.С. Микляевым (1973 г.) к нижнепермским отложениям. В нижней части эта толща представлена ритмичным переслаиванием глинистых и известково-глинистых сланцев с многочисленными горизонтами марганцовистых карбонатов [Рогов, Галицкая, 1984; Рогов и др., 1988; Юдович и др., 1987]. Выделенные конодонты и находки аммонитов в верхней части этой толщи позволили определить ее среднесакмарский возраст. Таким образом, оказалось, что марганцовистые карбонаты, в основном конкреционной природы, залегают как в черносланцевых средне-позднекаменноугольных отложениях, так и в раннепермских, но представленных двумя типами разрезов. Контакт между этими отложениями повсеместно тектонический.

Конкреционные и пластовые руды D_{fm}-C₁t. Этот марганценосный уровень известен еще с 1930-х годов. С ним связаны все известные проявления окисных марганцевых руд. Он представлен переслаиванием железистых яшмовидных силицитов, марганцовистых известняков, железистых слюдисто-известково-кремнистых сланцев, часто с амфиболом. Марганцевая минерализация связана с тонко-микрослоистыми карбонатно-кремнистыми ритмами, образующими пачки мощностью от 0,1 до 5 м. Но чаще это линзовидные или округлые конкреции «толщиной» 2–5 мм, которые в диаметре в сечении слоя по простиранию достигают 2.5–3 м.

Возраст этого рудоносного интервала хорошо датируется многочисленными находками конодонтов. Наиболее интенсивная минерализация приурочена к позднефаменским отложениям.

Конкреционные руды D₂. Этот рудоносный уровень приурочен основном к верхней части разреза падейской свиты карского типа. Представлен разнообразным набором конкреций и образует несколько хорошо выраженных горизонтов. Находки конодонтов датируют горизонт как позднеживетский–раннефранский. При этом следует отметить, что мелкие слабомарганцовистые конкреции обнаружены и гораздо ниже по разрезу, где выделены конодонты позднего эмса. В связи с недостаточной стратиграфической изученностью среднедевонских отложений рудоносный интервал пока условно принимается в объеме эйфельского и живетского ярусов.

Кроме этого, для сравнения были изучены отдельные образцы кальцита из секущих жил различного состава, а также карбонат измененных более поздними процессами карбонатных и карбонатно-кремнистых пород и рассланцованных миндалекаменных базальтов мадагавожского комплекса, имеющего предположительно позднедевонский возраст.

Минералогический состав марганцовистых карбонатов. Комплексное (химическое, рентгеновское, ИК-спектроскопическое) изучение карбонатных фаз карбонатных пород и руд позволяет диагностировать большой набор рудообразующих минералов [Юдович и др., 1981, 1998; Юдович, Кетрис, 1981].

Родохрозит представлен марганцевым карбонатом, с теми или иными количествами Са и Fe, изоморфно замещающих Mn. Соответственно можно выделить железисто-кальциевую и железистую разновидности, характеризующиеся специфическими рефлексами на дифрактограммах и полосами поглощения на ИК-спектрограммах. Во многих случаях устанавливаются цинксодержащие родохрозиты. Например, в образце Ка57/1026, представляющем собой крупную зональную конкрецию из черных кремнистых сланцев [Юдович и др., 1998], доминирует железистый родохрозит с незначительной примесью Mn-кальцита (основной рефлекс на рентгенограмме соответствует межплоскостному расстоянию 2.82Å). Расчетная формула близка к $(\text{Mn}_{0,76}\text{Fe}_{0,14}\text{Ca}_{0,09}\text{Mg}_{0,01})\text{CO}_3$.

Олигониты, реже – манганосидериты – почти всегда с заметными содержаниями Mg и с примесью Са. Например, для образца кремнисто-карбонатной конкреции №1487 из углеродистых аргиллитов [Юдович и др., 1998] расчетная формула оказалась следующей: $(\text{Mn}_{0,36}\text{Fe}_{0,32}\text{Ca}_{0,17}\text{Mg}_{0,15})\text{CO}_3$. Наиболее интенсивные рефлексы на рентгеновских дифрактограммах соответствуют межплоскостным расстояниям 2.80 и 2.90Å

Манганоделомиты характеризуются доломитовой структурой с примесью Mn и незначительно Fe, изоморфно замещающих Mg.

Широко распространены также манганокальциты и марганцовистые кальциты.

Изотопные данные и их обсуждение. Все полученные изотопные данные приведены в табл. 8.25 и показаны на рис. 8.106. Из них следует, что карбонатные Mn-содержащие стяжения характеризуются общим широким пределом вариаций изотопного состава углерода и кислорода, который составляет от -12.1 до 0.8‰ для $\delta^{13}\text{C}$ и от 19.5 до 27.8‰ для $\delta^{18}\text{O}$. Причем на фоне такого широкого спектра изотопных отношений отдельные группы Mn-карбонатов, приуроченные к отложениям разного стратиграфического уровня, имеют собственные изотопные характеристики и на графике рис. 8.106 образуют самостоятельные поля. В некоторых случаях эти поля частично перекрываются. Так, карбонаты марганца, приуроченные к отложениям C_{2-3} - P_1 возраста характеризуются величинами изотопного состава углерода от -12.1 до -4.8‰, а кислорода – от 22.3 до 26.1‰; приуроченные к отложениям D_3 - C_1 возраста – от -4.8 до 0.8‰ и от 23.1 до 27.5‰, соответственно; и наконец, Mn-карбонаты, залегающие в D_2 отложениях – от -9.7 до -5.1‰ и от 19.5 до 27.8‰, соответственно.

Установленные закономерности распределения изотопных отношений в изученных стяжениях позволяют видеть, что наибольшие отличия в изотопном составе углерода и кислорода присущи Mn-карбонатам из отложений D_3 - C_1 . Они занимают область наиболее высоких значений изотопного состава углерода и кислорода. Mn-карбонаты из среднедевонских и средне-верхнекаменноугольных–нижнепермских отложений по изотопным характеристикам углерода и кислорода в целом близки между собой.

Полученные изотопные данные для рассматриваемых марганцевых и марганецосодержащих карбонатов Пай-Хоя в целом близки к таковым для рассмотренных выше олигоценовых руд известных месторождений Украины (Никопольское, Больше-Токмакское), Грузии (Чиатурское, Квирильское) и Казахстана (Мангышлакское), а также аналогичных рудам Безмошицкого проявления на Предтиманье. В то же время, в пайхойских Mn-породах в изотопных отношениях как по углероду, так и по кислороду имеются некоторые отличия, обусловленные генетическими причинами.

Наибольший разброс изотопных отношений наблюдается в секущих жилах и карбонатах более поздних (эпигенетических) генераций. Так, изотопный состав углерода в карбонатно-кварцевых жилах меняется в пределах -10.8...-5.3‰ и соответствует в целом Mn-карбонатам из отложений C_{2-3} - P_1 и D_2 возрастов. Карбонат миндалекаменных базальтов и карбонатизированный фтанит характеризуются наиболее высокими величинами $\delta^{13}\text{C}$: от -1.9 до -0.3‰ для первых и 1.9‰ для последнего.

Таким образом, можно видеть, что изученные безрудные и Mn-карбонаты Карской структурно-фациальной зоны Пай-Хоя характеризуются широким разбросом изотопных отношений углерода и кислорода. Это свидетельствует о разных условиях образования и разных источниках их вещества. На рис. 8.106 видно, что в целом по изотопным характеристикам они занимают области наиболее низких отношений как по углероду, так и по кислороду, по сравнению с карбонатами морского нормально-осадочного и диагенетического происхождения.

Углерод. Марганецсодержащие и марганцевые карбонаты Пай-Хоя по изотопному составу углерода перекрывают достаточно широкий интервал, характерный для карбонатов разных генетических групп углеродистого вещества земной коры. Пробы с наиболее тяжелым изотопным составом попадает в область значений $\delta^{13}\text{C}$, свойственных карбонатам нормально-осадочного морского происхождения. Таким изотопным составом характеризуются руды из D_3 - C_1 отложений и вторичный карбонат фтанита.

Конкреции из отложений среднедевонского и верхнекаменноугольно-нижнепермского возраста, а также кальциты из миндалекаменных базальтов и секущих жил ха-

Таблица 8.25

**Изотопный и химический составы марганецсодержащих карбонатных конкреций
и конкрециидов Карской зоны Пай-Хоя**

Номер анализа	Номер образца	н.о.	CO ₂	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	δ ¹³ C, ‰ [PDB]	δ ¹⁸ O, ‰ [SMOW]
Седиментационные и омарганцованные карбонаты C ₂₋₃ -P ₁										
2301	141/807	43.18	23.78	26.92	1.49	1.26	1.44	0.55	-4.8	23.1
2302	141/808*	-	3.36	2.37	2.17	1.88	3.52	0.94	-6.8	22.3
2303	41/813	5.44	43.47	29.75	17.39	1.91	1.36	0.25	-8.6	24.7
2304	150/877	64.10	14.10	14.39	1.50	1.60	0.63	-	-7.0	23.9
2305	150/887*	-	28.60	21.56	7.61	4.88	3.30	4.52	-8.2	22.9
2306	150/889	29.74	26.86	20.47	2.77	5.08	5.26	0.57	-8.0	24.2
2307	150/898	4.52	40.58	29.47	16.06	2.11	1.52	0.15	-11.3	26.1
2308	150/900	6.04	39.65	28.35	16.01	1.86	1.25	0.32	-11.7	25.5
2309	150/901	7.56	38.53	27.79	14.48	1.84	2.61	0.41	-9.4	23.1
2311	150/885*	-	10.40	7.98	3.33	2.7	4.31	0.93	-7.0	23.1
Седиментационные и конкреционные марганецсодержащие карбонаты D ₃ fm-C ₁ t										
2313	29/145	11.90	37.55	39.93	2.30	5.47	0.09	-	-1.8	27.5
2314	27/128	22.36	33.53	30.22	5.14	5.84	1.55	-	-0.4	26.5
2315	49/326	85.28	4.73	0.73	0.99	3.51	0.29	4.91	-4.8	24.4
2316	49/327*	-	8.45	6.75	1.21	4.70	6.78	2.22	-4.4	23.1
2317	104/393	9.84	36.83	32.15	2.98	12.92	1.95	1.12	-2.4	25.6
2318	104/396*	-	29.83	28.39	1.81	8.76	1.54	0.99	0	26.4
2319	104/402	15.48	36.83	40.68	0.94	5.24	0.19	0.07	-0.5	25.5
2320	180/1086	8.24	37.75	29.18	5.67	16.24	-	-	-0.7	24.3
2322	180/1089	48.14	21.03	17.71	2.65	6.08	-	-	-0.4	25.9
2323	180/1097*	-	18.36	16.91	2.93	5.18	4.30	-	0.8	25.5
2324	180/1096	50.02	19.22	14.45	2.18	7.70	0.06	-	-0.5	23.7
2325	180/1092	35.26	27.50	28.09	1.50	6.56	-	-	-0.8	25.0
Конкреционные карбонаты марганца D ₂ ef-gv										
2342	15/75	66.84	0.41	0.74	0.04	0.50	0.05	-7.1	19.7	
2343	15/75-2	21.44	29.55	31.75	0.71	8.5	3.52	0.51	-9.7	22.8
2344	15/75-3	41.34	22.48	24.12	1.06	5.3	1.87	0.41	-8.3	19.5
2345	15/75-4	19.16	29.88	28.79	1.42	11.3	2.95	1.41	-8.4	21.1
2346	15/75-5	36.82	24.70	18.46	1.59	15.2	1.8	0.05	-5.7	22.7
2347	15/75-6	47.86	17.25	16.24	2.83	4.7	2.73	2.02	-6.6	19.8
2348	15/75-7	55.94	14.43	14.52	1.77	3.1	2.59	1.33	-6.8	19.9
2349	15/75-8	35.42	24.90	25.59	1.42	6.0	1.58	1.40	-6.8	19.8
2350	15/77-1	27.96	25.12	21.27	1.96	11.4	2.59	4.57	-5.1	27.8
2351	15/77-5	37.92	19.59	16.82	2.49	6.9	1.58	7.25	-5.4	23.6
2353	15/78-2	24.64	23.93	14.84	1.78	18.7	3.88	5.79	-7.3	24.7
2354	15/78-3	19.48	20.35	6.18	2.31	19.4	10.78	12.07	-8.9	25.3
2355	15/78-4	25.72	23.22	13.84	2.13	18.2	2.44	6.57	-5.4	24.8
2352	15/77-6	68.24	9.28	9.15	0.71	3.3	0.93	3.02	-4.4	18.4

Таблица 8.25 (окончание)

Карбонаты поздних генераций										
Номер анализа	Номер образца	н.о.	CO ₂	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	δ ¹³ C, ‰ [PDB]	δ ¹⁸ O, ‰ [SMOW]
2326	220/1492a	44.9	22.70	25.87	0.78	0.03	1.98	-	-0.2	22.8
2326a	220/1501	30.58	30.23	36.34	0.83	0.11	0.78	0.16	-1.9	22.3
2328	18/53	32.42	16.92	1.66	0.39	16.50	13.16	13.07	-9.0	21.1
2330	27/1273	25.90	30.95	20.47	8.74	8.24	0.03	3.66	1.9	20.8
2336	53/370	1.12	39.85	53.11	0.31	0.04	-	0.09	-10.4	15.2
2337	18/54a	27.18	24.6	2.33	-	16.40	24.31	1.10	-4.2	17.4
2338	53/367	93.76	2.50	2.83	-	0.01	0.37	0.07	-10.8	18.1
2339	53/369	20.74	32.30	41.49	0.68	0.09	1.02	0.03	-5.3	20.3
2341	209/1470	0.46	43.91	55.48	0.08	0.02	0.03	-	0.2	25.5

Химические анализы выполнены в химической лаборатории ИГ Коми НЦ УрО РАН.

* Данные силикатных анализов. Прочерк – данные отсутствуют.

141/807 – известняк кремнисто-слюдистый, сланцевый, 0,3 м; 141/808 – сланец карбонатно-кремнистый, 0,1 м; 141/813 – доломит слабокремнистый, мегаконкреция; 150/877 – силицит известковый с пиритом, 0,1–0,2 м; 150/885 – сланец карбонатно-кремнистый, 3,3 м; 150/887 – известняк доломитовый спикуро-радиоляриевый, конкреция; 150/889 – известняк кремнистый, конкреция; 150/898 – известняк доломитовый, 1,0–1,5 м; 150/900, 150/901 – доломит кремнистый, мегаконкреция; 150/902 – фосфорит углеродисто-кремнистый; 27/128 – известняк серый комковато-детритовый, 1,8 м; 29/145 – известняк серый мелкодетритовый, 0,4 м; 49/326 – силицит железистый с амфиболом, 0,15 м; 49/327 – силицит железистый известковый, 2,0 м; 104/393 – известняк слабоглинистый, 0,1 м; 104/396 – известняк кремнистый светло-серый, 0,05–0,1 м; 104/402 – известняк белый, кремнистый, 0,3–0,5 м; 180/1086 – известняк комковато-детритовый, 0,7 м; 180/1089 – известняк микрозернистый, слонистый, 0,8 м; 180/1092 – силицит известковый железистый, 1,9 м; 180/1096 – сланец карбонатно-кремнистый с амфиболом, 0,25 м; 180/1097 – сланец карбонатно-кремнистый с амфиболом, 0,35 м; 15/75 – радиоларит углеродистый, вмещающий конкреционный горизонт, 5,6–6,0 м; 15/75-2 – 15/75-8 – карбонатные железисто-марганцевые конкреции диаметром до 0,1–0,2 м; 15/77-1, 15/77-5, 15/77-6 – карбонатные железисто-марганцевые конкреционные линзы; 15/78-2 – 15/78-4 – карбонатные железомарганцевые округлые конкреции диаметром до 0,3 м; 18/54a – выщелоченная кремнисто-карбонатная темно-бурая порода, обломок в милоните; 53/367, 53/369, 53/370 – кварц-карбонатная жила в песчаниках D₂; 27/1273 – выщелоченная кремнисто-карбонатная черно-бурая порода; 209/1470 – карбонатная жила с тектонической штриховкой в зоне послыного срыва, C₁v; 220/1492a, 220/1510 – рассланцованный миндалекаменный базальт, D₃fnp-C₁t.

характеризуются более легким изотопным составом и попадают в область значений, свойственных карбонатам диагенетического и катагенетического (эпигенетического) происхождения. Низкие значения δ¹³C обусловлены присутствием в их составе изотопно-легкого окисленного углерода органического происхождения.

Легким изотопным составом углерода (значения δ¹³C варьируют от -14...-12 до -8... -6‰) характеризуется также углекислота глубинного происхождения [Галимов, 1968; Кулешов, 1986a], которая – как вариант, могла поступать в бассейн седиментации по глубинным разломам из зон верхней мантии в периоды тектонической и магматической активизации региона. Эту точку зрения как несостоятельную автор исключает из дальнейших рассуждений.

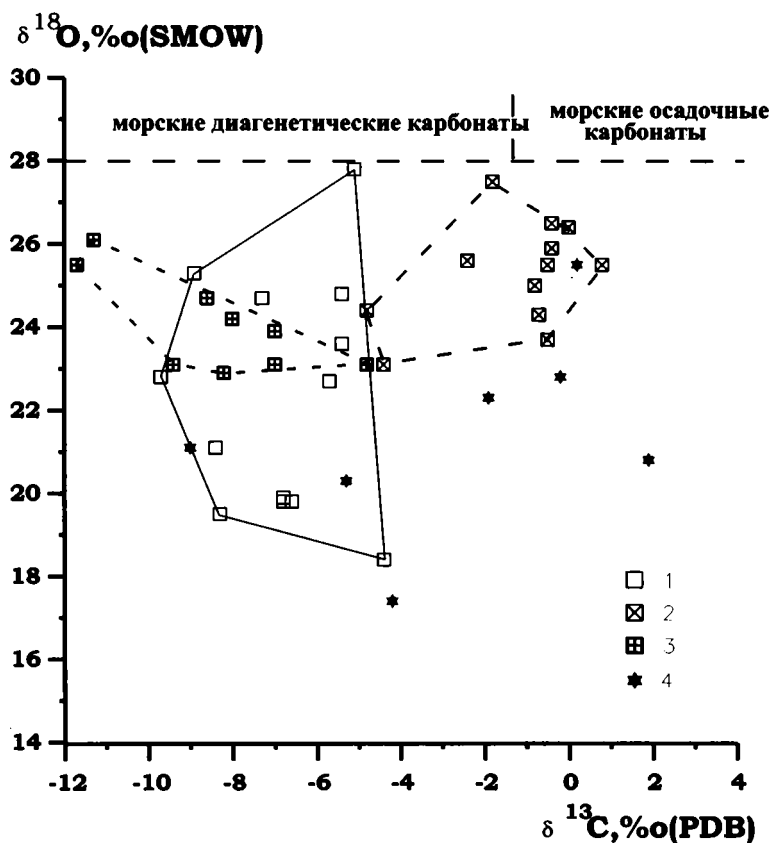


Рис. 8.106. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных марганецсодержащих стяжениях Карской структурно-фациальной зоны Пай-Хоя.

1 – конкреционные, залегающие в отложениях D_2 ; 2 – конкреционные, залегающие в отложениях D_3-C_1 ; 3 – конкреционные и пластовые, залегающие в отложениях $C_{2,3}-P_1$; 4 – карбонаты поздних генераций.

Изотопный состав углерода в изученных рудах Пай-Хоя по сравнению с олигоценовыми Mn-рудами Грузии, Украины и Казахстана и др. рассмотренных примеров в целом характеризуются более узким пределом вариаций в области более высоких величин изотопного состава углерода. Так, как было показано выше, для никопольских руд значения $\delta^{13}\text{C}$ варьируют в пределах -24.6‰ ... -4.9‰ , в чиатурских – от -34.5 до -7.3‰ , в мангышлакских – от -32.9 до -4.7‰ . Эти данные свидетельствуют о том, что в процессе рудообразования на Пай-Хое роль органического углерода была существенно ниже по сравнению с его ролью в олигоценовых рудах.

Кислород. Изотопный состав кислорода в изученных конкрециях и более поздних карбонатных образованиях Пай-Хоя характеризуется легким изотопным составом, и в своей основной массе существенно легче по сравнению с морскими осадочными и карбонатами морского диагенетического происхождения (см. рис. 8.106). Это позволяет говорить о том, что значительная часть рассматриваемых Mn-содержащих

карбонатов в момент образования не находилась в изотопно-кислородном равновесии с растворенным бикарбонатом морской воды и отлагалась, по всей видимости, в условиях позднего диагенеза или на стадии катагенеза, когда был нарушен изотопно-кислородный обмен с придонными водами палеобассейна.

Изученные Mn-содержащие конкреции по изотопному составу кислорода в целом отличаются также от упомянутых марганцевых руд олигоценного возраста. Эти отличия могут свидетельствовать о разных условиях их формирования.

Существенных отличий в изотопном составе кислорода между изученными группами карбонатного вещества Карской зоны Пай-Хоя не отмечается. Однако все же можно отметить, что карбонаты Mn, залегающие в отложениях D₂, характеризуются более широким спектром вариаций величин $\delta^{18}\text{O}$.

Если полагать, что формирование Mn-руд происходило при участии воды морского генезиса ($\delta^{18}\text{O} = 0$), и ориентироваться на средний предел вариаций $\delta^{18}\text{O}$ в рудах, равный 22–26‰, тогда температуры карбонатообразования должны быть повышенными и составлять 40–70°C. При этом карбонаты с более низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$ должны были отлагаться при более высоких температурах.

Карбонатное вещество карбонатно-кварцевых жил по сравнению с рудными стяжениями в целом обогащено легкими изотопами ¹⁶O, что может быть следствием более высоких температур их образования. В то же время карбонат фтанита и рассеянный карбонат миндалекаменных базальтов по изотопному составу кислорода в целом не отличаются от карбонатно-марганцевых стяжений.

Обогащение изученных карбонатных рудных стяжений и поздних карбонатов легкими изотопами кислорода также может быть следствием опреснения бассейна седиментации или участием в процессе их формирования воды метеорного генезиса. На наш взгляд, это не подтверждается геологическими наблюдениями и мы эту возможность полностью исключаем из наших дальнейших рассуждений.

Происхождение карбонатных марганцевых пород и руд Пай-Хоя. Полученные экспериментальные данные по изотопному составу углерода и кислорода Mn-карбонатов из средне-верхнепалеозойских отложений Карской зоны позволяют утверждать, что процесс марганцевого рудогенеза в верхнепалеозойском Карском палеобассейне протекал совершенно иначе, чем аналогичный процесс в осадочно-породных бассейнах при формировании осадочно-диагенетических карбонатов марганца.

Имеющиеся изотопные данные свидетельствуют о том, что собственно осадочных карбонатов марганца до сих пор не обнаружено не только на Пай-Хое, но и на всех ранее изученных нами марганцевых месторождениях. Поэтому, предложенная Д.С. Сапожниковым [1967] гипотеза хемогенного осаждения марганцевых карбонатов из морской воды в условиях разгрузки на мелководье восходящих потоков глубинных вод (апвеллинг) сегодня требует соответствующих корректив. В связи с этим, высказанная Е.Г. Платоновым с соавторами [1992] точка зрения об исходно осадочном происхождении месторождений Mn-руд Пай-Хоя и Новой Земли, на наш взгляд, также является несостоятельной. Эти авторы на основе анализа геологического развития Пайхойско-Новоземельского региона в среднем–позднем палеозое, на анализе фациальной зональности верхнекаменноугольно-сакмарских отложений Южного острова Новой Земли, острова Колгуев и Тимано-Печорской области, а также на основе сравнительного анализа Пайхойско-Новоземельского и Черноморского бассейнов сделали смелое заключение о едином механизме формирования Mn-руд этих двух марганцевых бассейнов. Генетические выводы этих авторов не подтверждаются не только

нашими изотопными данными, но и полевыми геологическими наблюдениями. Конкреционная морфология Мп-карбонатов, как справедливо отмечали Я.Э. Юдович с соавторами [1981], свидетельствует о постседиментационном их образовании.

Прежде чем приступить к обсуждению вопроса, на какой же стадии геологической жизни осадка происходило формирование рудных концентраций Мп в виде различного рода конкреций и стяжений и каковы их источники марганца, обратимся к имеющимся литологическим и геохимическим данным для рудовмещающих отложений этого района.

Результаты детального изучения литологии, геохимии и минералогии палеозойских отложений Карской структурно-фациальной зоны Пай-Хоя, в совокупности с результатами определения индекса окраски конодонтов, степени графитизации органического вещества и размерности ультракристаллитов кварца в силицитах, позволили сделать заключение об интенсивной высокотемпературной (до 350–400°C) эпигенетической переработке этих отложений и существенной роли процессов складчатости и динамометаморфизма в формировании минеральных ассоциаций в изученных породах [Термальный эпигенез..., 1989; Осадочные..., 1984].

Не менее информативными в этом отношении оказались также и изотопные данные по углероду и кислороду, полученные ранее Н.В. Сухановым с соавторами [Беляев и др. 1983; Юдович, Суханов, 1984]. Они изучили различные карбонатные породы сланцевой (карской) зоны Пай-Хоя, карбонатное вещество из различных углеродистых силицитов (фтаниты, кремни, яшмоиды, кремнистые сланцы и др.) и конкреций разного состава (карбонатные, кремнисто-карбонатные, пирит-кальцит-кремнистые и др.) широкого возрастного интервала – от силура до нижней перми.

Изотопные данные хорошо согласуются с результатами последующих литолого-геохимических исследований. Показано, что в кремнистых слабодоломитистых известняках нижнекаменноугольного возраста (пробы 10а, 10п, 10э) значения $\delta^{13}\text{C}$ (-1,5...-1,7‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (27,1...29,8‰), соответствуют нормально-осадочным морским карбонатам. Изотопный состав кальцитовых безрудных стяжений в изученных разрезах палеозоя повсеместно характеризуются низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (-10,5...-6,6‰) и $\delta^{18}\text{O}$ (19,0...23,3‰), что свидетельствует об их постседиментационном и постдиагенетическом происхождении.

Одной из характерных черт карбонатных отложений палеозоя Карской структурно-фациальной зоны Пай-Хоя является наличие в их разрезе наряду с пластовыми нормально-осадочными морскими карбонатами также и изотопно аномальных карбонатных толщ, представленных разными литолого-петрографическими типами: слоистыми, пятнистыми и глазковыми, содержащими разные количества кальцита, доломита и кремнистого вещества. Низкие значения изотопного состава углерода (до -30‰) и кислорода (до 21,4‰) свидетельствуют о том, что они имеют более позднее происхождение и образованы (в некоторых случаях, возможно, преобразованы) на стадии катагенеза осадочных пород бассейна. Причем их формирование происходило, по-видимому, при повышенных температурах и активном участии изотопно легкой углекислоты, образованной в процессе окисления органического вещества, в том числе и углеводородов нефтяного ряда.

Таким образом, в пределах Карской структурно-фациальной зоны в палеозойских отложениях изотопным исследованиям подверглись практически все генетические типы и разновидности карбонатного вещества, в том числе и Мп-содержащие и Мп-рудные стяжения. Изотопные данные позволяют считать, что формирование карбо-

натного вещества происходило в самых различных условиях на всем протяжении геологической жизни осадочно-породного бассейна – начиная с момента образования собственно осадочных карбонатов (т.е. изотопно равновесных с растворенным бикарбонатом морской воды), перераспределения и новообразования конкреционных карбонатных выделений на стадиях, по-видимому, незначительно – диагенеза и, главным образом – катагенеза, и кончая наложенной карбонатизацией в результате последующей гидротермальной переработки палеозойских отложений. Существенная роль в формировании карбонатных пластовых пород принадлежит также процессам метасоматического образования мраморовидных известняков и «глазковых» доломитовых известняков фаменского и серпуховского ярусов.

Сказанное выше хорошо иллюстрируется графиком рис. 8.107, составленным по изотопным данным упомянутых работ [Беляев и др., 1983; Юдович, Суханов, 1984]. На нем видно, что изученные безрудные карбонаты имеют разную природу и в ко-

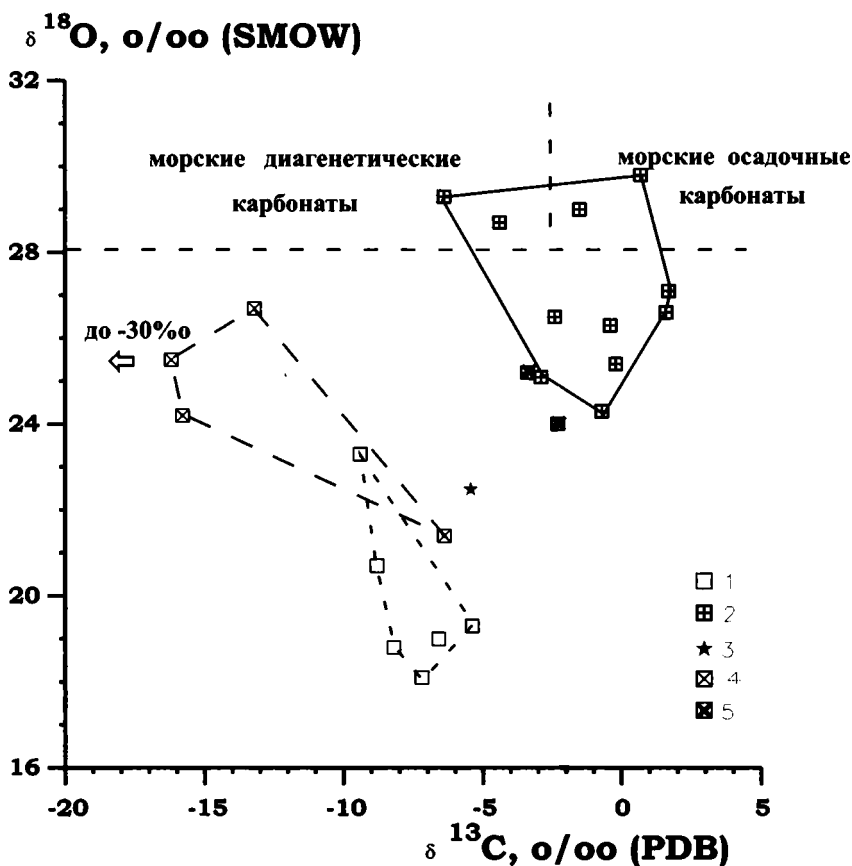


Рис. 8.107. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в безрудных карбонатных породах Карской зоны Пай-Хоя (составлено по [Беляев и др., 1983; Юдович, Суханов, 1984]).

1 – конкреции разного состава; 2 – пластовые карбонатные породы; 3 – сланцы углеродистые; 4 – мраморовидные и «пятнистые» карбонаты; 5 – карбонатно-кремнистые породы.

ординатах $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ образуют самостоятельные поля. Причем основное количество изученных карбонатов имеет постседиментационное происхождение.

Результаты геохимических исследований позволили выявить в целом повышенные содержания Mn в палеозойских отложениях. Марганценосность по разрезу и литологическим типам пород распределена неравномерно. Наибольшие концентрации Mn выявлены, главным образом, в конкрециях и силицитах, реже – в карбонатах верхнего палеозоя и приурочены к определенным стратиграфическим уровням [Юдович и др., 1981]. Отмеченное обстоятельство и имеющиеся изотопные данные позволяют считать, что процесс марганцерудного образования в палеозойских отложениях Пай-Хоя связан не только с конкрециообразованием, а проходил гораздо шире и обязан процессам разного типа карбонатообразования в условиях катагенеза и приурочен к определенным этапам (или стадиям) карбонатизации палеозойских отложений, носившей циклический (пульсационный) характер. Очевидно, поступающие катагенные растворы характеризовались разным химическим составом, отличались по содержаниям рудных и нерудных компонентов, содержали уголекислоту разного генезиса и, естественно, изотопного состава. Все это нашло свое отражение в химическом и изотопном составе изученных карбонатов. Марганцевое оруднение приурочено только к некоторым из этапов поступления катагенных растворов.

Образование марганецсодержащих карбонатных стяжений было связано только с некоторыми (не менее трех) этапами конкрециообразования. Это нашло свое отражение в характере распределения величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. На графике рис. 8.107 уголекислота этих образований образует соответствующие поля. Это же можно видеть и на рис. 8.108, где показана зависимость распределения величин изотопного состава углерода и содержания Mn (см. табл. 8.25) в изученных пробах. Из этого графика следует, что марганцеворудные карбонаты, приуроченные к отложениям C_{2-3} - P_1 возраста, были образованы из растворов, характеризующихся наиболее низкими содержаниями Mn. Рудообразующие растворы, приведшие к формированию рудных карбонатов в среднедевонских и верхнедевонско-нижнекаменноугольных отложениях, несли с собой значительные концентрации марганца, но отличались друг от друга источниками уголекислоты. Для первых из них уголекислота была заимствована целиком из морских осадочных карбонатов. В уголекислоте карбонатов из среднедевонских отложений заметная роль принадлежит окисленному органическому веществу, хотя основную долю составляет также переотложенная уголекислота осадочного генезиса.

Наиболее сложными в изучении генезиса Mn-карбонатов изучаемого района является выяснение вопросов источника Mn и природы рудоносных растворов. На основании полученных изотопных данных и по аналогии с некоторыми генерациями марганцевых руд Чиатурского и Квирильского месторождений можно полагать, что основная часть изученных карбонатов марганца на Пай-Хое (главным образом D_2 и C_{2-3} - P_1) была образована на стадии катагенеза в результате разгрузки элизионных вод в мелководных частях бассейна.

Отличительной особенностью пайхойских руд от чиатурских и квирильских является большая степень участия уголекислоты осадочных карбонатов в формировании изотопного состава CO_2 катагенных растворов. Типичных раннедиагенетических конкреционных карбонатов в палеозойских отложениях Пай-Хоя мы сегодня не отмечаем. Если они и были, то, по всей видимости, претерпели интенсивное более позднее преобразование на стадии катагенеза и потеряли изотопные метки своей исходной раннедиагенетической природы.

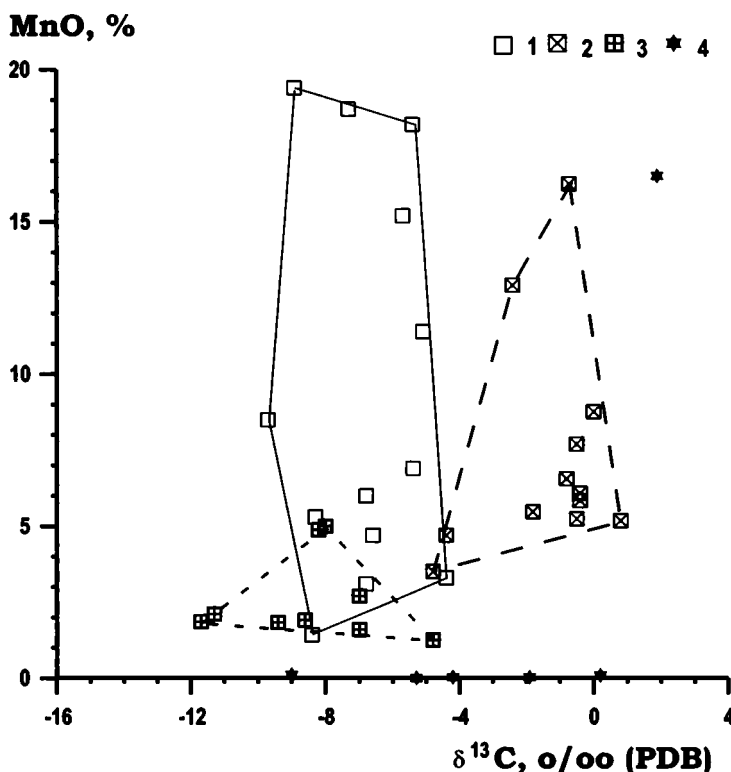


Рис. 8.108. Зависимость изотопного состава углерода и содержаний Mn в карбонатных марганцевых рудах Пай-Хоя.

1 – конкреционные, залегающие в отложениях D₂; 2 – конкреционные, залегающие в отложениях D₃-C₁; 3 – конкреционные и пластовые, залегающие в отложениях C_{2,3}-P₁; 4 – карбонаты поздних генераций.

Карбонатные конкреции из отложений D₃-C₁ по своему происхождению, по-видимому, отличаются от вышерассмотренных и могут представлять собой самостоятельный тип Mn-рудных карбонатов. По изотопному составу углерода они существенно отличаются от всех нами ранее изученных руд других месторождений и характеризуются наиболее тяжелым изотопным составом, свойственным морским осадочным карбонатам. Углекислота окисленного органического вещества в их составе практически отсутствует. Приуроченность этих руд к наиболее глубоководным фациям палеобассейна, широкое распространение во вмещающих отложениях разнообразных хемогенных силицитов, а также тяжелый изотопный состав углерода позволяют считать, что их образование не связано с элизийными водами зон нефтегазовой генерации и представляет собой особый этап карбонатного конкреционного минералообразования на стадии катагенеза осадочных пород бассейна. По всей видимости, их формирование происходило на начальных этапах формирования элизийных вод и представляет наиболее раннюю и более высокотемпературную стадию элизийного катагенеза (по В.Н. Холодову [1982а, б]).

Одной из отличительных особенностей палеозойских отложений Пай-Хоя также являются повышенные содержания в них многих рудных и нерудных элементов: Cu, Zn, Ni, As, Pb, Ba, Sr, Pb и др., вплоть до образования самостоятельных месторождений баритов, фосфоритов и других полезных ископаемых [Осадочные..., 1984; Юдович и др., 1981 и др.]. С этими процессами могут быть связаны, по всей видимости, и промышленные концентрации многих рудных и нерудных полезных ископаемых (Mn, Al, Ba, фосфориты и др.).

Значительные концентрации многих малых элементов, как уже отмечалось, входят также в кристаллическую решетку карбонатных минералов, что отразилось в их названиях (например, цинкистый родохрозит). Повышенные содержания этих элементов дают весомые основания считать источником изучаемых марганцевых руд глубинные флюиды [Рогов, Галицкая, 1983, 1984]. Мы придерживаемся иной точки зрения и считаем, что обогащение преобразующих растворов указанными элементами может происходить в толще самого осадка и в особенности – под воздействием агрессивных нефтяных вод [Парагенезис..., 1990].

Таким образом, процесс марганцевого рудогенеза в отложениях Пай-Хоя происходил совершенно иначе, чем в марганцеворудных бассейнах при формировании осадочно-диагенетических карбонатов марганца (Украина, Грузия, Казахстан). Изучение изотопного состава углерода и кислорода в разных типах карбонатных пород, в том числе и марганцеворудных (пласты, конкреции, конкрецииды и др.) [Юдович, 1983; Беляев, Юдович, 1983], выполненные на основе как наших, так и литературных данных, позволяют заключить, что в палеозойских терригенно-карбонатных и углистых кремнисто-глинистых отложениях Пай-Хоя широко проходили процессы постседиментационного карбонатообразования. Наибольшая интенсивность этого процесса проявлена на постранидиагенетической (катагенетической) стадии геологической жизни отложений бассейна седиментации, когда уже была утрачена связь илового осадка с придонными водами палеобассейна. Карбонатное новообразование протекало под влиянием катагенных вод и продуктов метаморфизма органического вещества. Собственно морские осадочные и диагенетические карбонаты в составе палеозойских пород изученного района имеют резко подчиненное значение.

Постседиментационное (главным образом катагенетическое) конкреционное карбонатообразование происходило пульсационно (циклически) за счет разгрузки катагенных углекислотных растворов разных генераций, пришедших в движение в результате тектонической активизации района. Это отразилось на изотопном составе углерода и кислорода отлагающихся карбонатов. В координатах $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ разные генерации карбонатов образуют собственные «изотопные» поля. Некоторые этапы конкреционного карбонатообразования характеризовались повышенной марганценосностью, которая в некоторых случаях обусловила образование рудных скоплений марганца.

8.3.4. Месторождения рифовых фаций

Отдельную группу среди эпигенетических (катагенетических) месторождений марганца занимают месторождения, образованные в результате метасоматического замещения кальция марганцем в карбонатных отложениях рифовых и околорифовых фаций. Типичным представителем таких месторождений могут служить Усинское месторождение (Кузнецкий Алатау, Россия), серия месторождений Китая и некоторые

пункты марганцеворудной минерализации в других районах, где эти процессы отчетливо проявлены.

Усинское месторождение марганца расположено в пределах западного склона Кузнецкого Алатау в районе среднего течения р. Уса. В этом регионе открыто большое количество мелких месторождений и проявлений марганцевых руд, которые приурочены к разным марганценосным стратиграфическим уровням [Быч и др., 1975; Миртов, Тарасова, 1980]. Усинское месторождение залегает в породах раннекембрийского возраста.

Общие сведения геологического положения и вещественный состав руд. Геологическое строение, минералогия и геохимия рудного вещества и вмещающих его отложений Усинского месторождения в настоящее время хорошо изучены [Радугин, 1941; Мухин, 1940; Бетехтин, 1946; Додин, 1947; Гецева, 1947; Соколова, 1960, 1961; Варенцов, 1961, 1962а; Ходак и др., 1966; Рахманов, Ерощев-Шак, 1966 и др.].

В структурном отношении район месторождения приурочен к крупной синклинальной складке субмеридионального простирания, осложненной складками более мелкого порядка. Крылья складки сложены отложениями рифея и венда. В центральной части развиты отложения кембрия и девона. К осевой части структуры приурочена зона Белоусинского глубинного разлома, которая на современном эрозионном срезе проявляется серией крупных субпараллельных нарушений С-З простирания и сопровождающих их поперечных и диагональных дизъюнктивов С-В простирания. С юга синклинальная структура срезается кибрасским разломом, по которому нижекембрийские и девонские отложения сопрягаются с ниже-среднерифейской толщей. В восточной части района распространены породы муртинской габбро-диабазовой интрузии и тумуяской интрузии граносиенитов.

Месторождение по условиям залегания и орографическому положению разделяется на три участка: правобережное, левобережное и рудные поля, которые разделены разрывными нарушениями. Южная часть месторождения по отношению к залежам правобережного участка залегает в опущенном тектоническом блоке.

В пределах всего месторождения марганценозные отложения осложнены складками небольшой амплитуды, которые разбиты серией тектонических нарушений.

Наиболее изученной в геологическом отношении является северная часть правобережного участка. Здесь выявлено западное крыло крупной синклинальной структуры, осложненное серией флексуобразных перегибов и нарушений различного характера и амплитуды (рис. 8.109). Восточное крыло ее срезано восточной зоной разлома, по которой отложения рудоносной толщи контактируют с известняками усинской свиты нижнего кембрия.

В западной части рудного поля наблюдается синклинальная складка, надвинутая на западное крыло описанной выше синклинали. Падение нормальное, угол 75–80°.

В пределах месторождения наблюдаются многочисленные зоны надвигов с бороздами скольжения, зоны милонитов и катаклазитов и тектонических брекчий. В некоторых случаях (северо-западная часть правобережного участка) картируются надвиги в виде мелких чешуй (рис. 8.110).

Рудовмещающие породы Усинского месторождения карбонатных марганцевых руд приурочены к отложениям нижнего кембрия и по возрасту соотносятся с устькундатской свитой Кузнецкого Алатау. В стратиграфическом отношении соответствуют алданскому ярусу в почти полном его объеме [Тарасова, Миртов, 1971; Тарасова и др, 1973, 1974; Миртова, 1981].

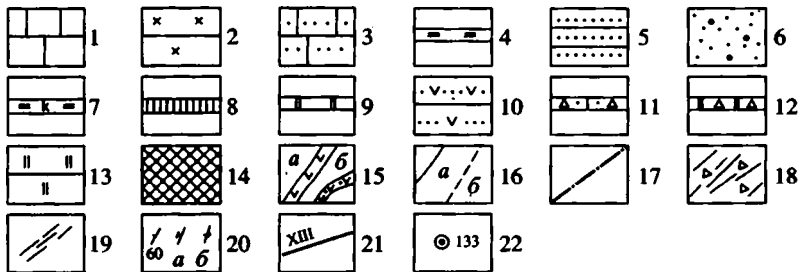
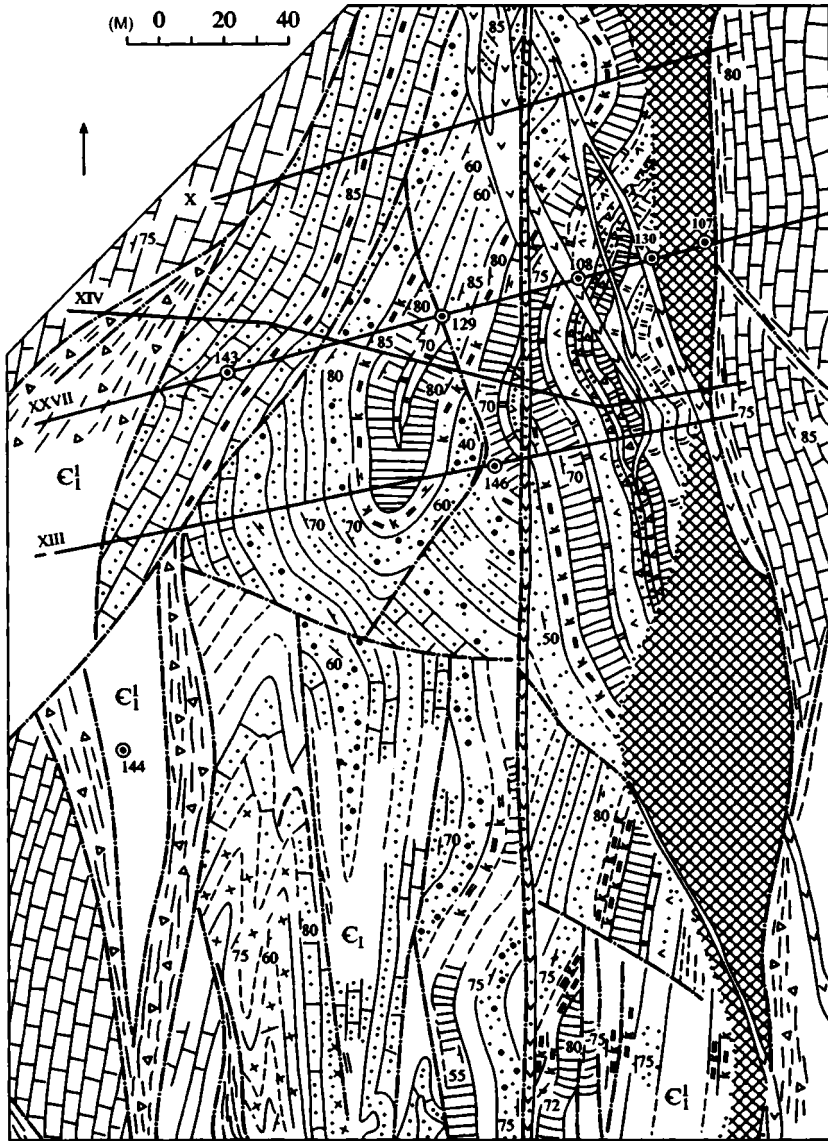


Рис. 8.109. Схема геологического строения северной части Правобережного участка Усинского месторождения марганца (составлена Тарасовой С.М., Миртовым Ю.В., Быч А.Ф. и др.).

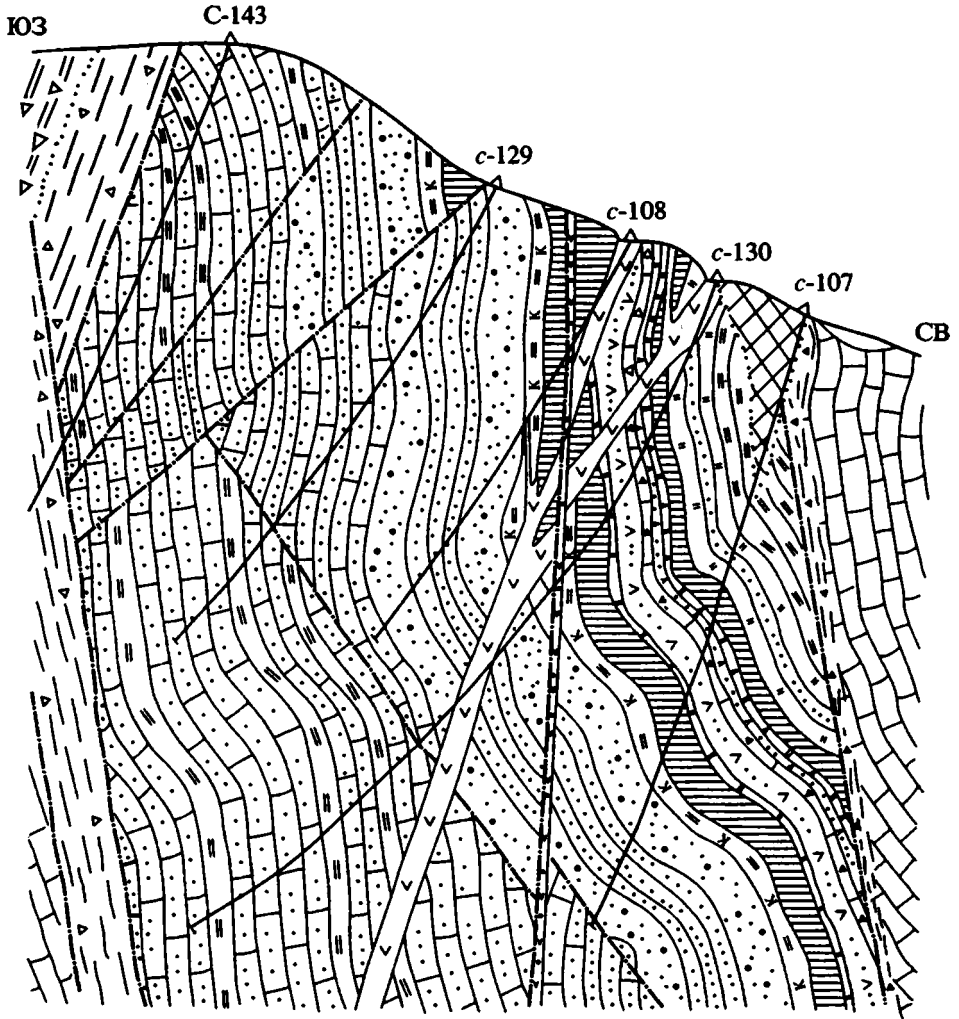
1 – усинская свита; известняки светло-серые, неяснослоистые, археоциатовые, эпифитоновые с редкими прослоями онколитовых разностей и известняковых брекчий. 2–13 – рудоносная толща (усть-кундатская свита): 2 – спонголиты слоистые с прослоями обломочных известняков и примесью пирокластического материала; 3 – известняковые и родохрозит-известняковые песчаники и алевролиты ритмичнослоистые с прослоями спонголитов; 4 – известняково-родохрозитовые алевролиты с прослоями родохрозит-известняковых песчаников; известняково-родохрозитовые песчаники ритмичнослоистые с прослоями родохрозит-известняковых разностей (10–15% Mn); 6 – сферолито-обломочные родохрозитовые руды (ритмичнослоистые родохрозитовые песчаники, гравелиты, алевролиты) с прослоями микрослоистых хлорит-родохрозитовых руд (более 20% Mn); 7 – тонкое переслаивание пестроцветных кремней, известняковых гравелитов и брекчий, родохрозитовых туфопесчаников и туфоалевролитов; 8 – хлорит-родохрозитовые руды, зеленовато-серые, с прослоями и линзами родохрозитовых гравелитов (более 20% Mn); 9 – переслаивание обломочных известняков и слюдисто-сульфидно-хлоритовых сланцев по псаммитовым и пепловым туфам; 10 – переслаивание родохрозитовых туфоалевролитов, туфопесчаников и хлорит-родохрозитовых руд; 11 – мелкообломочные известняки, зеленовато-серые, с прослоями известняковых брекчий и туфосланцев; 12 – известняковые гравелиты, светло-серые, с прослоями зеленых и вишневых туфосланцев; 13 – родохрозит-известняковые алевролиты, черные, с прослоями светло-серых обломочных известняков; 14 – зона окисления, пирролизит-псиломелановые руды; 15 – дайковые породы: а) основного, б) щелочного состава; 16 – границы пачек: а) прослаженные, б) предполагаемые; 17 – разрывные нарушения; 18 – тектонические брекчии; 19 – зоны дробления; 20 – элементы залегания: а) нормальное, б) опрокинутое; 21 – разведочная линия и ее номер; 22 – разведочная скважина и ее номер.

Рудовмещающая толща в районе месторождения согласно налегает на отложения верхнего венда, которые представлены тонкослоистыми строматолитовыми известняками с прослоями обломочных мраморовидных доломитов с включениями многочисленных слоев и линзочек черных кремней.

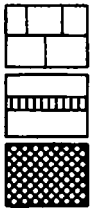
Отложения нижнего кембрия в районе месторождения расчленяются на две толщи: нижнюю и верхнюю. Нижняя толща является рудоносной и также расчленяется на две пачки – нижнюю подрудную и верхнюю рудную [Миртова, 1983]. Нижняя пачка начинается с переходной от вендских отложений пачки смешанного доломит-известкового состава – темно-серые тонкоритмичнослоистые мелкообломочные известняки (мелкозернистые песчаники и алевролиты), содержащие примесь обломочков пелитоморфного доломита и прослой черного микрозернистого, иногда доломитистого известняка. Часто отмечаются прослой (до 2 см) черных кремней. Мощность ритмов 3–7 см. Иногда встречаются прослой фосфоритов, мелкообломочных доломитов-известковых гравелитов.

Выше идут темно-серые ритмичнослоистые обломочные известняки (песчаники, алевролиты) с незначительной (1–5%) примесью пирокластического материала (плагноклаз, вулканическое стекло) с прослоями черных спонголитов. Мощность этих отложений составляет около 9 м.

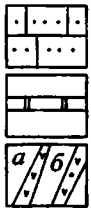
Подрудный горизонт представлен тонкоритмичнослоистыми обломочными слабомарганцовистыми (1–5% Mn) известняками (родохрозит-известковые брекчии с базальным темно-серым кремнисто-известковым цементом, черные известково-родохрозитовые алевролиты и песчаники с прослоями черных кремней, серых обломочных известняков с маломощными прослоями спонголитов и пирокластике) с прослоями спонголитов и бедных карбонатных марганцевых руд (5–13% Mn). Общая мощность подрудного горизонта составляет более 140 м.



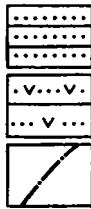
10 0 10 20 30 40 50 (M)



1



2



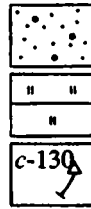
3



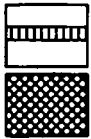
4



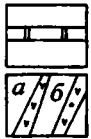
5



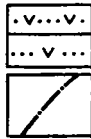
6



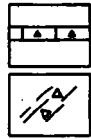
7



8



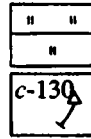
9



10



11



12



13



14



15



16



17



18

Рис. 8.110. Геологический разрез по разведочной линии XVII Правобережного участка Усинского месторождения марганцевых руд (составлена С.М. Тарасовой, Ю.В. Миртовым, А.Ф. Бычком и др.). 1 – светло-серые известняки, эпифитоновые, органогенно-обломочные, водорослево-строматолитовые и др. (усинская свита); 2-12 – рудоносная толща: 2 – ритмичнослоистые известняковые и родохрозит-известняковые песчаники и алевролиты с прослоями спонголитов; 3 – ритмичнослоистые известняково-родохрозитовые песчаники с прослоями родохрозит-известняковых песчаников (10-20% Mn); 4 – тонкое переслаивание пестроцветных кремней, известняковых гравелитов и брекчий, родохрозитовых туфопесчаников и туфоалевролитов; 5 – известняково-родохрозитовые алевролиты с прослоями родохрозит-известняковых песчаников (10-15% Mn); 6 – ритмичнослоистые сферолито-обломочные родохрозитовые руды с прослоями микрослоистых хлорит-родохрозитовых гравелитов; 7 – микрослоистые хлорит-родохрозитовые руды с прослоями родохрозитовых гравелитов; 8 – переслаивание обломочных известняков и слюдисто-сульфидно-хлоритовых сланцев по псаммитовым и пепловым туфам; 9 – переслаивание родохрозитовых туфоалевролитов, туфопесчаников и хлорит-родохрозитовых руд; 10 – мелкообломочные зеленовато-серые известняки с прослоями известняковых брекчий и туфосланцев; 11 – светло-серые известняковые гравелиты с прослоями зеленых и вишневых туфосланцев; 12 – черные родохрозит-известняковые алевролиты с прослоями светло-серых обломочных известняков; 13 – зона окисления, пиролюзит-псиломелановые руды; 14 – дайки: а) диабазов, б) сиенитов; 15 – разрывные нарушения; 16 – тектонические брекчии; 17 – зоны милонитизации; 18 – скважина и ее номер.

Рудная пачка вмещает 10 пластов карбонатных и хлорит-карбонатных марганцевых руд мощностью от 2.5 до 14 м, разделенных междурудными прослоями мощностью от 2 до 5–6 м. Руды ритмичнослоистые, преимущественно обломочные и обломочно-сферолитовые, реже сферолитовые и пелитоморфные. По составу среди них выделяются родохрозитовые, известняково-родохрозитовые и хлорит-родохрозитовые рудности [Миртова, 1983]. Данные химического состава руд приведены в табл. 8.26.

Родохрозитовые руды представлены серыми и темно-серыми (до черных) родохрозитовыми алевролитами и песчаниками (с редкими прослоями гравелитов в основании ритмов) с разной структурой (пелитоморфной, микрозернистой, сферолитовой, микросферолитовой, обломочной). Иногда руды целиком слагаются родохрозитовыми сферолитами и их обломками. Редко встречаются обломки фосфорита микросугстковой и комковатой текстуры и примесь пирокластического материала. Иногда фосфориты образуют тонкие слои и линзочки. Родохрозитовые руды слагают самостоятельные пласты, но встречаются и в виде прослоев в пластах хлорит-карбонатных руд. Отмечается тонкая примесь сульфидов. Содержание Mn в родохрозитовых рудах свыше 20%.

Известняково-родохрозитовые руды – темно-серые до черных, также являются обломочными (обломки песчано-алевритовой размерности) и по текстурным особенностям аналогичны родохрозитовым. В составе обломков в значительном количестве присутствуют известняки, часто фитогенные (фиг. 8.11 а, б, вклейка) и археоциатовые (фиг. 8.11 в, г). Цемент манганокальцитовый или кальцитовый, реже родохрозитовый или кремнистый. Содержание марганца в породе зависит от количества известковых обломков и варьирует от 10 до 20%.

Хлорит-родохрозитовые руды представлены ритмичным переслаиванием темно-серых, черных и розовато-серых родохрозитовых руд разной структуры (обломочной, обломочно-сферолитовой, микросферолитовой, пелитоморфной) с хлоритовыми и родохрозит-хлоритовыми слоями зеленого и зеленовато-серого цвета. Эти руды

Таблица 8.26

Химический состав пород и марганцевых руд правобережного участка Усинского месторождения (Кузнецкий Алатау)

N ан.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MnO ₂	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	Cr ₂ O ₃	NiO	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	CO ₂	Сумма
2060	6.06	0.05	1.60	0.24	0.13	2.19	0.32	1.04	46.26	0.03	0.08	0.22	0.08	0.27	0.08	0.14		40.80	99.59
2065	2.48	0.03	1.08	0.07	0.26	2.81	0.65	2.26	47.26	0.09	0.02	0.18	0.07	0.29	0.08	0.01	0.13	42.20	99.97
2066	4.62	0.02	0.99	0.76	0.12	5.81	0.65	1.96	43.46	0.09	0.03	0.13	0.04	0.29	0.07	0.28	0.08	40.80	100.20
2067	5.47	0.02	1.16	0.32	0.85	4.14	0.54	1.65	45.42	0.07	0.05	0.13	0.09	0.28	0.05	0.85	0.14	39.60	100.10
2068	11.09	0.02	0.83	0.75	0.23	4.94	0.43	10.08	32.59	0.07	0.01	0.12	0.10	0.2	0.06	0.01	0.14	38.40	100.07
2069	8.26	0.09	2.31	0.37	0.44	1.28	0.43	2.27	45.46	0.09	0.03	0.35	0.34	0.32	0.07	0.65	0.10	37.15	100.01
2070	5.24	0.03	1.01	0.24	0.26	7.15	0.65	0.83	42.84	0.07	0.02	0.11	0.06	0.48	0.14	0.32	0.09	40.20	99.72
2071	4.75	0.02	0.77	1.86	0.62	30.40		2.31	21.16	0.15	0.01	0.09	0.03	0.38	0.13	0.32	0.20	37.05	100.25
2072	17.00	0.07	1.65	2.86	7.10	26.98		6.75	12.19	0.23	0.03	0.12	0.03		0.04	2.88	0.22	22.80	100.95
2073	12.09	0.04	1.20	2.27	2.65	35.00		4.34	11.03	0.22	0.02	0.11	0.02	0.35	0.22	2.03	0.21	27.05	98.96
2074	7.15	0.03	1.13	1.59	0.14	18.27	0.97	2.77	32.20	0.11	0.02	0.16	0.07	0.15	0.04	1.35	0.28	34.15	100.58
2075	91.93	0.01	0.40	0.48		1.57	1.08	0.23	2.280	0.01	0.15	0.06	0.03		0.03		0.21	2.25	100.72
2076	3.79	0.02	0.92	0.99	0.12	9.02	0.87	2.70	40.16	0.07	0.09	0.13	0.08	0.13	0.03	0.4	0.14	38.95	98.61
2077	6.44	0.02	0.64	1.72	1.65	45.22		1.70	7.98	0.13	0.09	0.13	0.04	0.05	0.10	0.61	0.18	33.35	100.05
2078	12.31	0.08	2.26	1.1	1.13	12.00		5.41	29.33	0.09	0.05	0.17	0.30	0.17	0.09	0.66	0.21	34.80	100.16
2079	10.99	0.26	4.43	1.04	0.57	5.19	0.65	2.59	36.17	0.29	0.13	0.70	1.51	0.23	0.07	0.95	0.22	33.55	99.54
2080	34.53	0.34	5.98	2.55	3.45	7.00		3.59	18.84	0.57	0.20	1.35	2.33	0.03	0.07	3.07	0.80	15.80	100.50
2083	34.51	0.33	5.13	2.4	7.56	19.05		9.20	3.24	0.34	0.37	0.68	0.85		0.11	5.16	1.34	9.25	99.52
2084	27.28	0.59	5.14	2.19	7.00	9.51		11.16	15.30	0.38	0.09	0.37	0.43	0.01	0.07	4.21	0.80	15.05	99.58
2085	12.72	0.04	0.80	0.99	4.02	50.76		2.42	3.29	0.23	0.05	0.08	0.01		0.05	1.64		22.85	99.95
2086	4.19	0.05	1.37	0.14	1.23	4.75	0.97	1.55	44.65	0.07	0.08	0.14	0.12	0.24	0.07		0.09	38.80	98.51
2089	1.86	0.05	1.09	1.21	3.60	32.13		4.39	13.03	0.26	0.07	0.13	0.04	0.01	0.07	2.02	0.08	28.65	98.69
2090	13.36	0.04	1.13	1.65	2.36	40.00		3.51	6.08	0.19	0.06	0.17	0.18		0.08	1.09	0.47	28.50	98.87
2091	14.23	0.05	1.20	2.11	4.39	39.65		4.18	4.88	0.25	0.05	0.17	0.09		0.06	1.17	0.28	26.50	99.26

Анализы выполнены в химической лаборатории ГИН РАН. Аналитик – М.И. Степанец.

наиболее обогащены фосфатом и сульфидами, присутствующими в виде тонких слойков. Сульфиды образуют также гнездовидную вкрапленность и обильную тонкорассеянную примесь. Содержание марганца составляет 17–25%.

Силикатные руды встречаются довольно редко и в небольшом количестве. Они образуют узкие (0.2–0.5 м) зоны вдоль экзоконтактов даек. Породы красновато-бурые, мелкозернистые, часто порфировой структуры. Их основная масса сложена мелкозернистыми агрегатами родонита, бустамита с обильной примесью стилипномелана. Порфировые вкрапленники (до 1 см величиной) выполнены крупными зёрнами аскинита и бустамита.

Окисленные руды в пределах месторождения распространены широко. Они развиты в основном в зонах окисления и приурочены к крупным тектоническим разломам. Руды представлены псиломелановыми, пиролюзитовыми и вернадитовыми разновидностями.

Межрудные прослои сложены ритмичнослоистыми родохрозит-известняковыми песчаниками и алевролитами, брекчиями фитогенных и археоциатовых известняков с карбонатно-кремнистым цементом, яшмовидными пестроцветными кремнями, псаммитовыми и пепловыми туфами основного состава.

Неполная (наблюдаемая) мощность рудного горизонта, согласно данным геолого-разведочных работ, составляет 102.5 м. Суммарная мощность подрудного и рудного горизонтов в пределах правобережного рудного поля – около 250 м.

Таким образом, для рудоносной толщи в целом характерен темно-серый до черного цвет пород, тонкая ритмичная слоистость, мелкообломочный, существенно карбонатный состав пород, обилие прослоев кремней и спонголитов и постоянная туфогенная примесь в породах и рудах. Обращает на себя внимание отсутствие даже незначительной примеси алюмосиликатного терригенного материала и обилие органических остатков (планктонные формы, археоциаты).

Отложения рудоносной пачки согласно перекрываются толщиной светло-серых и серых известняков усинской свиты. В пределах месторождения отложения этой свиты представлены мощной толщиной линзовиднослоистых водорослевых (эпифитоновых) и археоциатовых известняков с прослоями обломочных известняков. В основании свита содержит переходный горизонт, представленный чередованием водорослево-археоциатовых и строматолито-онколитовых известняков, известняковых гравелитов и брекчий с прослоями фосфорит-сульфидных сланцев и туфосланцев. Переходный горизонт характеризуется присутствием слойков и обломков фосфорита, наличием примеси пирокластического материала и редких прослойков марганцевистых пород.

Для изотопных исследований был отобран каменный материал всех разновидностей карбонатных марганцевых руд и марганецсодержащих карбонатных пород, развитых в пределах наиболее изученной части месторождения – непосредственно из канав разведочных профилей X, XIII и XIV северной части правобережного участка, а также из кернового материала некоторых скважин из левобережного участка месторождения. Непосредственные контакты рудной толщи с карбонатными породами усинской свиты в опробованных выработках отсутствуют. Поэтому образцы известняков усинской свиты были отобраны из рядом расположенной канавы профиля X и естественного обнажения (скальный выход) на продолжении профиля XIV.

Согласно результатам проведенного минералогического исследования [Гецева, 1947; Варенцов, 1962а; Рахманов, Ерощев-Шак, 1966] и нашим данным (рис. 8.111 и 8.112), рудные карбонаты представлены главным образом изоморфной смесью ми-

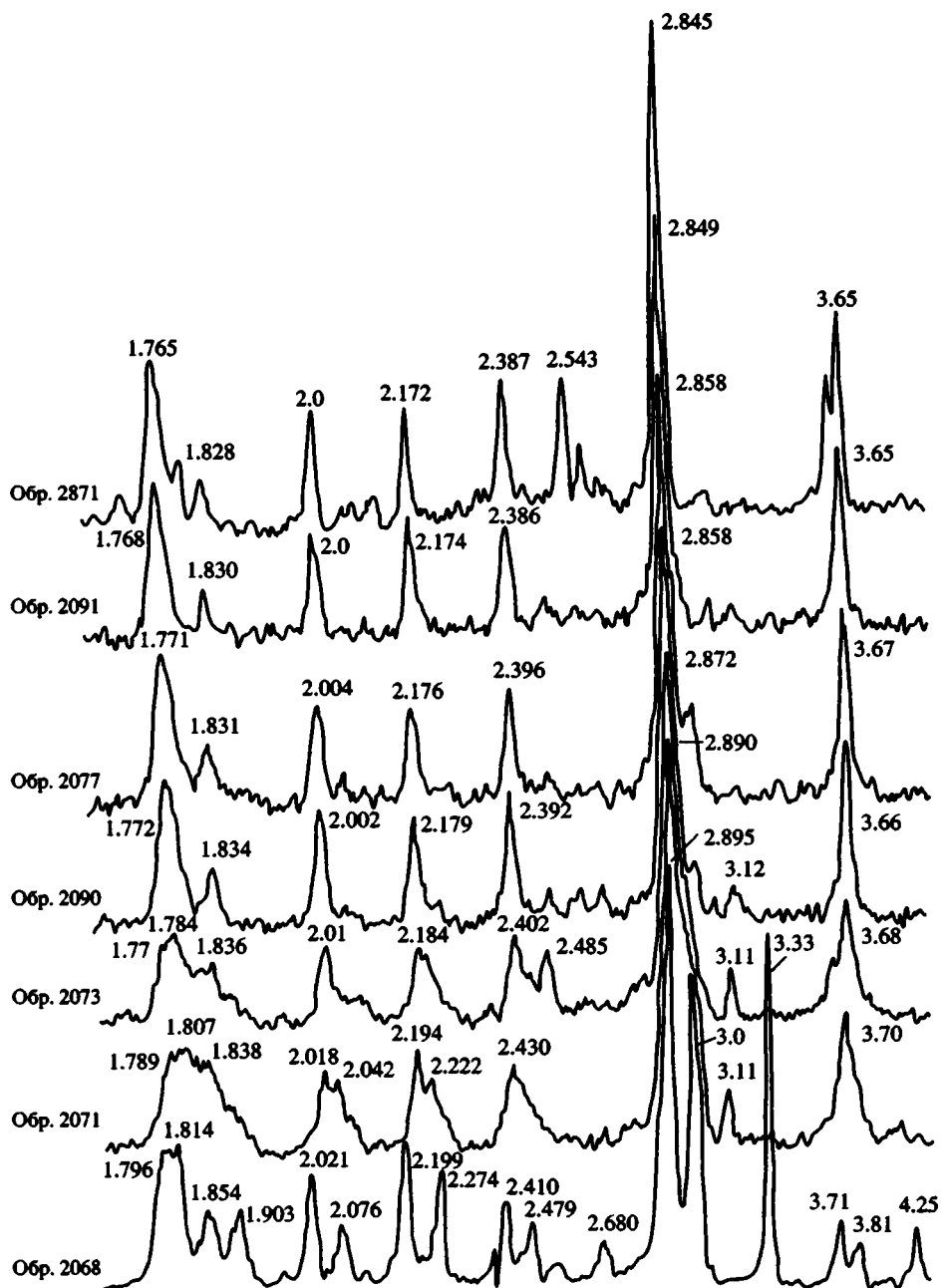


Рис. 8.111. Рентгенограммы карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения.

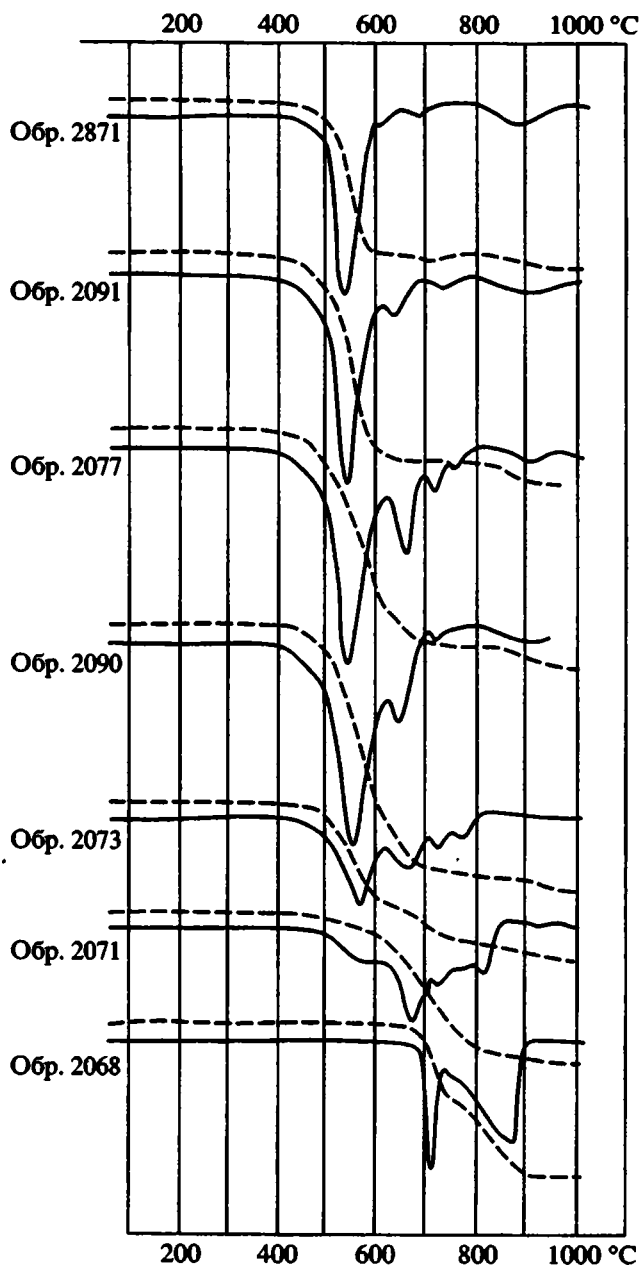


Рис. 8.112. Кривые нагревания карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения.

нералов манганокальцит-родохрозитового ряда. Присутствует, по-видимому, также и кальциево-магнезиальный кутнагорит (проба 2068, 2073 и др.).

Изотопные данные. Результаты изотопных исследований приведены в табл. 8.27 и показаны на рис. 8.113. Из них следует, что изученные карбонатные руды и марганецсодержащие породы в целом существенно отличаются от морских карбонатов осадочного происхождения и характеризуются широким интервалом величин изотопного состава углерода: величины $\delta^{13}\text{C}$ меняются в пределах $-18.4\dots 0.7\%$; при этом изотопный состав кислорода варьирует в относительно узком диапазоне – значения $\delta^{18}\text{O}$ меняются от 18.4 до 23.0%. Известняки усинской свиты характеризуются наиболее тяжелым изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C} = -1.9\dots 1.0\%$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O} = 21.2\dots 24.3\%$).

Полученные изотопные данные свидетельствуют о том, что углерод изученных пород имеет двоякое происхождение и был заимствован, с одной стороны, из карбонатов исходно осадочного происхождения ($-2\dots 2\%$) и с другой – представлен углеродом окисленного органического вещества ($-24\dots -22\%$).

Согласно применяемой методике разложения Mn-карбонатов (использовался реактив PbCl_2), полученные изотопные данные характеризуют общий (усредненный) углерод пробы. Поэтому можно было бы думать, что разброс величин $\delta^{13}\text{C}$ обусловлен первичной изотопной неомогенностью породы, обусловленной физической смесью разных по генезису генераций карбонатов. Последние могли характеризоваться разным исходным изотопным составом, аналогичным как исходно осадочным (с тяжелым изотопным составом углерода), так и постседиментационным (с легким изотопным составом углерода) карбонатам. Однако проведенные нами методические исследования [Ерохин, Кулешов, 1998] показывают, что кальцитовая составляющая в пробах по изотопному составу аналогична (или близка) марганецсодержащим карбонатам этой же пробы и отличается от исходно осадочных карбонатов более низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$. Поэтому можно заключить, что формирование изотопного состава углерода (равным образом и кислорода) в породе происходило в результате единого физико-химического процесса образования марганецсодержащей породы.

Изотопный состав кислорода по сравнению с углеродом в генетическом отношении оказывается менее информативным. В целом облегченные величины $\delta^{18}\text{O}$ исходных обломочных карбонатных пород и руд рудоносной толщи были сформированы под воздействием изотопно легких по кислороду метасоматических (или метаморфических) флюидов. Это имело место либо на стадии образования рудного вещества, либо позже.

Следует отметить, что преобразование исходно осадочных карбонатов в пределах месторождения протекало настолько интенсивно, что даже в близрасположенных к рудной толще известняках усинской свиты в изотопном составе кислорода не сохранились исходные изотопные метки. Например, в пробе 2061 (светло-серый мраморизованный известняк, $\text{MnO} = 0.27\%$) величина $\delta^{18}\text{O}$ близка к таковой в рудных карбонатах и составляет 23.6%. В зоне восточного контакта рудного тела известняки усинской свиты также характеризуются легким изотопным составом кислорода (24.2 и 24.3%). Изотопный состав углерода в них остался, по-видимому, неизменным (0.9...1.0%).

О генезисе руд месторождения. До сих пор в литературе существуют противоположные точки зрения по вопросу о происхождении и источнике вещества Усинского месторождения. Наиболее распространенным является представление об исходно осадочном образовании карбонатных марганцевых руд [Бетехтин, 1946; Пушкина,

Таблица 8.27

Изотопный состав углерода и кислорода и содержание MnO в породах и марганцевых рудах правобережного участка Усинского месторождения (Кузнецкий Алатау)

N анализа	N образца	Место отбора и характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	MnO, %
Правобережный участок					
2066	1/86	канавка X, серый мрамор.	-1,9	21,2	2,60
2061	2/86	там же, светло-серый мрамор	0,5	23,6	0,27
2062	3/86	канавка XIV, руда, мелкозернистая	-3,3	19,8	15,83
2063	4/86	там же, то же, с сульфидами	-1,9	22,5	10,40
2064	5/86	« , то же, без сульфидов	-1,3	21,3	7,38
2065	6/86	« , то же, светло-серая, среднезернистая, окремненная	-2,1	21,8	3,34
2066	7/86	« , то же, темно-серая, мелкозернистая	-0,3	22,0	6,34
2067	8/86	« , то же	0,7	22,9	4,58
2068	9/86	« , мелкообломочная рудная брекчия	-1,9	22,8	5,29
2069	10/86	« , серый рудный гравелит	-2,5	21,8	1,63
2070	11/86	« , рудная брекчия со сферолитами	-1,6	20,3	7,68
2071	12/86	« , рудная брекчия, темно-серая, плотная, тонкослоистая	-7,3	21,5	30,40
2072	13/86	« , руда темно-серая, тонкозернистая	-7,7	23,0	26,98
2073	14/86	« , то же	-11,8	20,3	35,00
2074	15/86	« , слоистый рудный туфогравелит	-5,6	21,5	19,06
2075	16/86	« , руда мелкозернистая, окремненная	-7,3	18,9	-
2076	16а/86	« , хлоритовый рудный туфогравелит	-1,9	19,9	9,73
2077	17/86	« , руда темно-серая, мелкозернистая	-11,2	22,3	45,22
2078	18/86	« , руда серая, слоистая, мелкозернистая	-6,9	21,0	12,00
2079	19/86	« , окремненная карбонатная рудная брекчия	-6,1	19,8	5,72
2080	20/86	« , руда темно-серая, брекчированная	-8,0	19,6	7,00
2083	23/86	« , руда темно-серая, слоистая	-11,5	18,5	19,05
2084	24/86	« , рудная брекчия, светло-серый обломок « , то же, темно-серый цемент	-6,8 -9,6	19,0 18,9	9,51
2085	25/86	« , руда зеленовато-серая, тонкополосчатая	-18,4	20,2	50,76
2086	26/86	« руда зеленовато-серая, мелкозернистая, окварцованная	-5,5	20,6	5,54
2089	28/86	« , руда темно-серая, скрытозернистая	-13,0	20,4	32,13
2090	29/86	« , руда серая, тонкослоистая	-15,9	20,4	40,00
2091	30/86	« , руда темно-серая, полосчатая, окисленная	-15,9	22,6	39,65
2093	32/86	обнажение на восточном контакте рудного тела (продолжение канавы XIV), серый мрамор	0,9	24,2	-
2094	33/86	там же, то же	1,0	24,3	-
2095	34/86	канавка XIII, серый рудный алевролит	-12,4	21,6	-

Таблица 8.27 (окончание)

N анализа	N образца	Место отбора и характеристика образца	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	MnO, %
2096	35/86	там же, темно-серый рудный песчаник	-4,5	20,5	-
2097	36/86	« , рудный песчаник с сульфидами	-6,0	23,0	-
2098	37/86	« , рудный гравелит	-1,7	19,1	-
2099	38/86	« , карбонатная порода с хлоритом и сульфидами, кальцит	-0,4	20,0	-
2100	39/86	« , рудный туфопесчаник	-8,3	20,7	-
2101	40/86	« , рудный гравелит	-8,0	20,2	-
2102	41/86	« , рудная брекчия	-8,5	20,4	-
2103	42/86	« , руда тонкослоистая, мелкозернистая	-13,6	20,4	-
2104	43/86	« , рудный песчаник	-10,8	20,7	-
Левобережный участок					
2105	44/86	скв. 409, гл. 104.8-107.0 м, рудный алевролит	-13,7	20,9	-
2106	45/86	там же, гл. 192.0-195.5 м., рудный алевролит с хлоритом	-10,3	20,6	-
2107	46/86	« , гл. 242.2-242.4 м, рудный туфо-алевролит	-9,7	20,9	-
2108	47/86	« , гл. 246.2 м, рудный туфоалевролит окремненный	-4,2	20,0	-
2109	48/86	« , гл. 283.0 м, рудный углисто-кремнистый алевролит	-4,6	19,1	-
2110	49/86	« , гл. 306.8 м, рудный углистый алевролит	-3,5	18,4	-
2111	50/86	« , гл. 330.9 м, рудный углистый алевролит с прослоями углистых сланцев	-5,7	19,2	-
2112	51/86	« , гл. 338.3 м, кварц-карбонатная жила с обломком карбонатной Mn-руды	-8,5	19,8	-

Прочерк – нет данных.

1960]. Детальные геохимические исследования марганцевых руд и вмещающих пород, проведенные И.М. Варенцовым [1962a], позволили выявить основные закономерности распределения химических элементов и сделать вывод о том, что выпадение и формирование в диагенезе основных масс железа и карбонатов марганца происходило в мелководном бассейне седиментации Усинской эвгеосинклинали. Источником марганца, по мнению И.М. Варенцова, служили продукты коры выветривания палеосуши, располагавшейся на юго-западе от месторождения (на месте антиклинория Кузнецкого Алатау).

Аналогичной точки зрения придерживается Ю.А. Ходак с соавторами [1966]. Однако эти авторы не исключают возможность глубинного источника марганца, связанного с фумарольной деятельностью.

Е.А. Соколова [1960, 1961] высказала предположение о вулканогенно-осадочном происхождении марганцевых руд. Это представление основывается на том, что непосредственно в районе месторождения рудная толща фациально замещается вулканогенными отложениями, аналогом которых служат вулканогенные породы, прослежива-

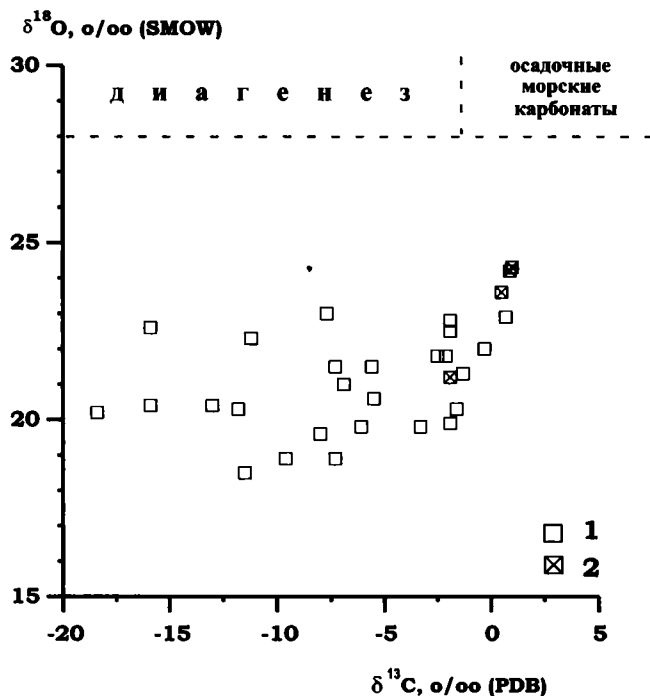


Рис. 8.113. Зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных марганцевых рудах Усинского месторождения.
1 – руды; 2 – вмещающие породы.

ющиеся на водоразделе рек Белая Уса – Верхний Кибрас. Однако последующими работами [Миртов и др., 1973] уточнено стратиграфическое положение этих отложений, которые были отнесены к котласской свите нижнего – среднего рифея. Следовательно, они не могут быть фациальными аналогами нижнекембрийской рудоносной толщи.

С.М. Миртова [1983] разделяет точку зрения о вулканогенно-осадочном происхождении марганцевых руд месторождения и считает их гидротермально-осадочными. Однако в отличие от Е.А. Соколовой предполагает, что связь с вулканизмом здесь более отдаленная. На это указывает, по ее мнению, характер вулканогенного материала в рудной толще, где распространены тонкообломочные, преимущественно алевритовые и пепловые туфы, а также отсутствие в районе месторождения одновозрастных вулканогенных отложений.

Полученные данные по изотопному составу углерода и кислорода в марганецсодержащих карбонатах и марганцевых рудах не могут дать однозначный ответ на вопрос о происхождении Усинского месторождения. Однако они заключают в себе информацию об источнике углекислоты и условиях образования карбонатов марганца. Так, например, характерной особенностью изученных пород этого месторождения является четкая обратная корреляционная зависимость величин изотопного состава углерода с содержанием марганца (рис. 8.114). Она заключается в том, что чем выше

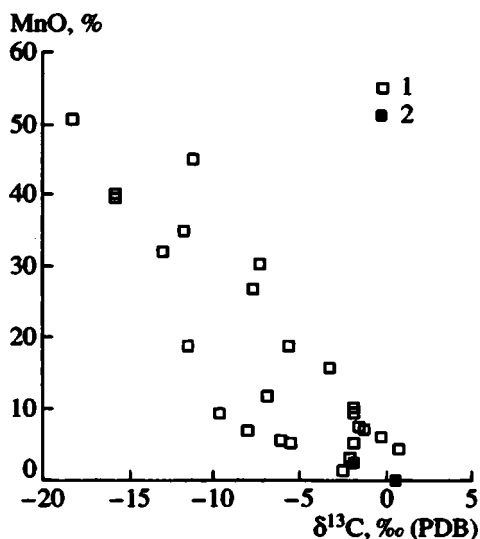


Рис. 8.114. Зависимость между изотопным составом углерода и содержанием MnO в рудах и породах Усинского месторождения.

1 – руды; 2 – вмещающие известняки.

содержание марганца в пробе, тем ниже величины $\delta^{13}\text{C}$ и, следовательно, тем больше породы обогащены легким изотопом углерода ^{12}C , и наоборот. То есть породы с наибольшим содержанием марганца в большей степени обогащены углеродом органического происхождения. Это обстоятельство является характерной чертой карбонатного марганцевого рудогенеза и проявлено, как уже неоднократно отмечалось выше, практически на всех месторождениях. Можно полагать, что руды Усинского месторождения формировались таким же способом, как и на рассмотренных выше месторождениях, а именно – при активном участии окисленного углерода органического вещества.

На какой стадии геологической жизни исходного осадка, представленного обломками органогенных и фитогенных карбонатов, происходило формирование карбонатных марганцевых руд на Усинском месторождении, по изотопным данным судить трудно.

Изотопный состав кислорода как в марганцевых карбонатах рудной толщи, так и в рядом расположенных известняках усинской свиты, не несет признаков их исходно осадочной природы. Полученные данные свидетельствуют о преобразовании изотопного состава кислорода исходных осадочных пород во время более поздних метасоматических (или метаморфических) процессов в результате изотопного обмена с пропитывающими флюидами. Не исключено, что на этом этапе были образованы карбонатные марганцевые руды.

Результаты изотопных исследований заставляют вновь вернуться к обсуждению метасоматического происхождения марганцевых руд. Возможность такого способа

их образования ранее подробно рассматривалась К.В. Радугиным [1941]. Изотопные данные по кислороду хорошо согласуются с этой точкой зрения.

Сложнее обстоит дело с интерпретацией закономерностей распределения изотопного состава углерода. Если считать, что углерод в процессе рудогенеза был заимствован из двух источников – осадочных карбонатов и окисленного органического углерода, то метасоматические флюиды должны были нести с собой углекислоту с очень низкими величинами $\delta^{13}\text{C}$ (не выше наиболее низких полученных значений) и быть близкими к $-25\dots-22\text{‰}$. Понятно, что рудообразующие растворы в данном случае не могут быть связаны с процессами вулканизма и с эндогенным (мантийным) источником углекислоты ($\delta^{13}\text{C}$ углерода мантийного происхождения должна быть близка к $-8\dots-6\text{‰}$ [Галимов, 1968]). Об этом красноречиво свидетельствует также прямая зависимость между содержанием марганца и изотопным составом углерода в породе (см. рис. 8.114).

Можно было бы принять высказанное И.М. Варенцовым [1962а] положение об исходно диагенетическом происхождении марганцевых руд Усинского месторождения, преобразованных последующими процессами метаморфизма и метасоматоза [Рахманов, Ерощев-Шак, 1966]. Изотопные данные в целом не противоречат такому представлению. Однако в этом случае становится не совсем понятной наблюдаемая корреляция изотопного состава углерода с содержанием марганца, которая характерна также и для известняков усинской свиты. Кроме этого, пробы обломочной известняковой, исходно фито- и органической, т.е. безмарганцевой ее части, должны были отличаться высокими величинами изотопного состава углерода, свойственными осадочным карбонатам, а родохрозиты и манганокальциты характеризоваться более низкими значениями $\delta^{13}\text{C}$. Однако наши методические исследования [Ерохин, Кулешов, 1998] показывают, что изотопный состав углерода в этих группах карбонатного вещества примерно одинаков.

Далее, если рассмотреть зависимость содержания Са, Mn и Fe в породе от количества CO_2 (рис. 8.115, см. табл. 8.26), то можно отметить некоторые закономерности. Например, содержание железа в породе находится в обратной зависимости от содержания CO_2 (см. рис. 8.115 в). Это свидетельствует о том, что железо не связано с карбонатным веществом. В то же время, для значительного числа проб отмечается прямая линейная зависимость между содержанием кальция и углекислоты, осложненная незначительным количеством экспериментальных точек за счет присутствия в пробе карбонатов марганца (см. рис. 8.115 а). Эту же закономерность можно наблюдать и в распределении экспериментальных точек в координатах $\text{MnO}-\text{CO}_2$ (см. рис. 8.115 б). Только в этом случае сгущение точек наблюдается в области положения известняков.

В рудах Усинского месторождения отмечается прямая зависимость между содержанием железа, марганца и фосфора (рис. 8.116). Ранее такая зависимость детально была описана И.М. Варенцовым [1962а] также для пород Правобережного участка месторождения. Однако в нашем случае (см. рис. 8.115 г, 8.116 б) она имеет более сложный характер.

По-видимому, наблюдаемое распределение химических компонентов в породах Усинского месторождения обусловлено привнесением в систему исходно осадочной карбонатной толщи марганецсодержащих углекислотных метасоматических флюидов. Это отразилось как на закономерностях распределения химических элементов в породах, так и на взаимосвязи изотопного состава углерода и кислорода с некоторыми основными компонентами. Так, например, отмечается линейная зависимость изотопного состава углерода с содержанием CO_2 в породе (рис. 8.116 а), также подтверждающая смешение углекислоты исходно осадочного генезиса (тяжелый изотопный состав

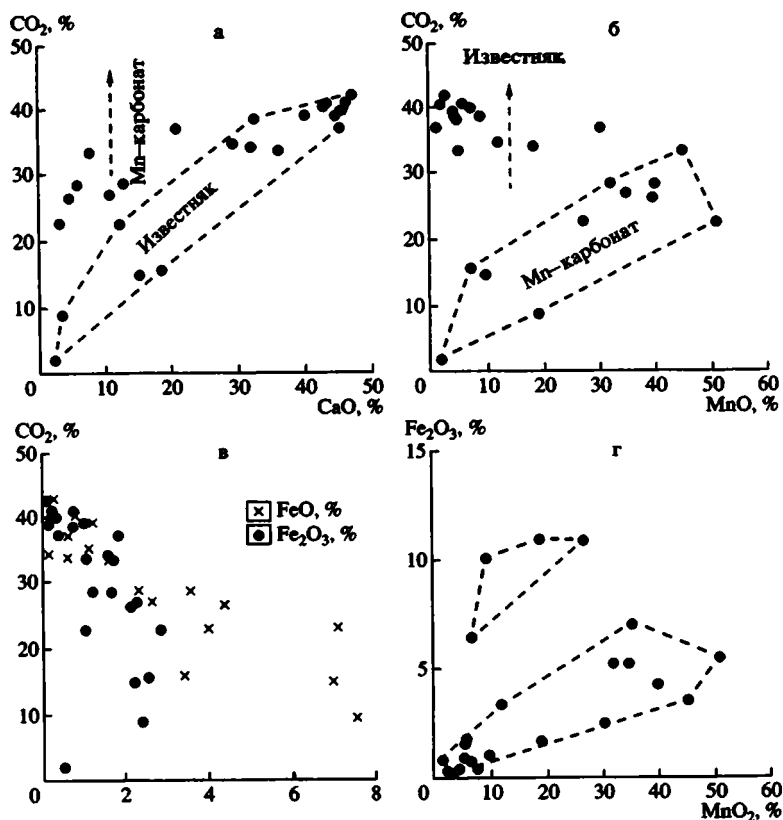


Рис. 8.115. Зависимость между содержанием CO₂ и CaO (а), CO₂ и MnO (б), CO₂, FeO и Fe₂O₃ (в), Fe₂O₃ и MnO₂ (г) в породах и рудах Усинского месторождения.

и высокие содержания углекислоты, свойственные осадочным карбонатам) с привнесенными извне преобразующими растворами (легкий изотопный состав и низкие концентрации CO₂). Причем формирование пород месторождения происходило, по-видимому, в результате двухэтапного воздействия метасоматических флюидов, характеризовавшихся разными изотопно-геохимическими параметрами. Это, вероятно, и обусловило наличие двух «областей» на графиках распределения таких компонентов, как железо, марганец, кальций, фосфор, и связи их с изотопным составом углерода и кислорода (см. рис. 8.115 и 8.116).

На основании изотопных данных трудно судить об исходной природе карбонатов марганца Усинского месторождения, поскольку эти породы претерпели постседиментационные преобразования. Однако установленные изотопно-геохимические закономерности и микроскопические наблюдения позволяют придерживаться, как это ранее предполагалось К.В. Радугиным [1941], точки зрения о метасоматическом происхождении этих руд.

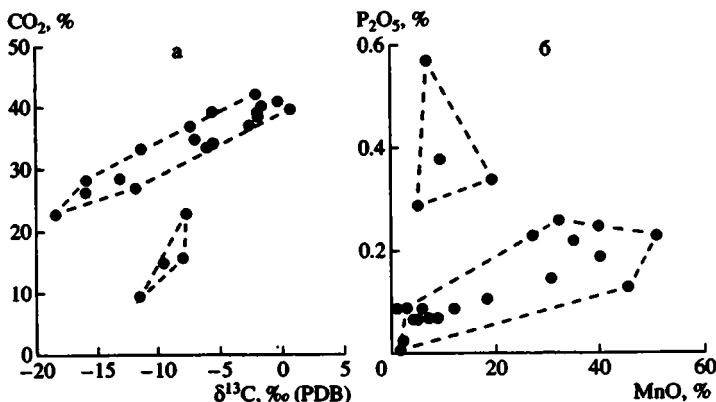


Рис. 8.116. Зависимость между содержанием CO_2 и величинами $\delta^{13}\text{C}$ (а), содержанием P_2O_5 и MnO (б) в породах и рудах Усинского месторождения.

В качестве доводов в пользу метасоматического генезиса руд, по мнению К.В. Радугина, служит как большая пестрота состава пород, так и особенности геологического строения месторождения. Например, слои одной разведочной канавы не удастся параллелизовать с горизонтами другой соседней канавы. Это может быть объяснено скорее неравномерностью метасоматического процесса, нежели быстрой изменчивостью исходных (лагунных) осадков.

Среди признаков метасоматоза К.В. Радугиным отмечаются также расплывчатые контакты руд различных цветовых оттенков и наличие включений мраморов, частично подвергшихся метасоматозу рудным веществом. Отмечается также замещение тектонобрекчий в районе месторождения рудой, которая сама нигде не превращена в брекчии и метасоматически образовалась после формирования плейчтости и складчатости пород рудоносной толщи. Следовательно, и эти структуры в рудах являются унаследованными.

Одной из особенностей изученных руд является их обломочная текстура (фиг. 8.12, вклейка). Можно полагать, что обогащение породы рудным компонентом (марганцем) могло произойти только после накопления толщи обломочного карбоната (например, известняка – проба 2079: содержание MnO – 5,19%, MnO_2 – 0,65%, CaO – 36,17%, см. табл. 8.26). Карбонаты марганца исходным продуктом разрушения служить не могли, поскольку в условиях гипергенеза они крайне неустойчивы и быстро окисляются (в карьерах разрабатываемых месторождений, например, Чиатурского и Улутеляжского, можно видеть, что карбонатно-марганцевая порода с поверхности покрывается коркой оксидов марганца в течение первых 1–2 лет).

Признаком метасоматического происхождения рудного вещества может служить, по-видимому, также сферолитовая (рис. 8.128 б) и микросферолитовая (см. фиг. 8.12 в, вклейка) текстуры родохрозитовых руд. Причем в некоторых случаях (проба 2073, см. фиг. 8.12 в, вклейка) наблюдаются участки разной степени раскристаллизованности.

Таким образом, результаты изотопных исследований карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения позволяют уточнить природу углекислоты рудного вещества и некоторые стороны геохимии самого марганцеворудного процесса. Бесспорным является факт активного участия окисленного углерода органического вещества (углеводородов) в формировании карбонатов марганца. Причем степень участия изотопно легкого органического углерода является решающим фактором в концентрации самого рудного элемента – марганца.

Многие вопросы условий и механизма формирования месторождения остаются нерешенными. Однако можно полагать, что карбонатные марганцевые руды Усинского месторождения были образованы в результате метасоматоза углекислотно-рудными (Mn, Fe, P) растворами исходной толщи обломочных карбонатных пород (алевролиты, песчаники, брекчии) лагунных околорифовых фаций. Поэтому наблюдаемые текстуры в разных типах руд, свойственные осадочным породам (слоистость, ритмичность, размерность зерен и др.), по-видимому, являются унаследованными от исходных осадков.

Сложным является вопрос о происхождении углекислоты флюидов, действующих на породы. Низкие величины $\delta^{13}\text{C}$ свидетельствуют об участии в их составе окисленного углерода органического происхождения. Такая углекислота характерна для продуктов окисления и деструкции органического вещества и генерируется в глубоких зонах осадочно-породных бассейнов (зона нефтегазовой генерации).

Типичным представителем месторождений марганца, образованных при (гидротермально)метасоматической переработке карбонатных рифовых фаций, могут быть отнесены *месторождения Со-Мп-руд Дзюдингшань и марганцевых руд Давашань, а также ряд мелких рядом расположенных проявлений (провинция Сичуан, Китай)*. Они заключены в породах, слагающих органогенные (водорослевые) рифовые постройки позднего ордовика (толща вуфеньджань, ашгильская эпоха) и приурочены преимущественно к зонам пересечений тектонических разломов северо-восточного и северо-западного простираний [Fan et al., 1999].

Месторождение *Дзюдингшань* представляет собой атоллообразную рифовую постройку диаметром около 1000 м, в которой выделяются три фации: рифового комплекса, продукты его разрушения и лагунные образования. Содержание марганца в породах составляет 8.25 – 32.2%. Рудные тела сложены родохрозитом, образуют стратиформные и линзообразные тела, согласно залегающие с безрудными вмещающими мергелями, известняками, черными сланцами и песчаниками. Руды массивные, слоистые, сфероидальные и «аминированные». Слоистые карбонатные марганцевые руды являются высококачественными, сложены темно-красными и желтовато-коричневыми прослойками, состоящими из разной степени кристалличности (от микро- до крупнокристаллических) зерен и сфероидальных выделений родохрозита и Ca-Mg-родохрозита, местами переслаивающимися с черными пропластками гаусманитового состава. Массивные руды преимущественно темно-серого цвета и сложены микритовым и перекристаллизованным родохрозитом и Ca-Mg-родохрозитом. Сфероидальные руды серого цвета, сложены сфероидами родохрозита и Ca-Mg-родохрозита разной размерности, местами образующими оолитообразную текстуру. В рудах присутствует значительное количество остатков водорослей.

Кроме родохрозита в рудах присутствуют кутнагорит, манганозит, гаусманит, бенит, клинохлор, магнетит, гетит и барит. В рудах и вмещающих породах присутствуют значительные содержания кобальта, достигающие рудных концентраций.

Месторождение *Давашань* представлено несколькими остроконечными рифовыми постройками, протяженность которых меняется от 20 до нескольких сотен метров. Например, рудное тело № 3 представляет собой рифовую постройку высотой 14 м (рис. 8.117).

Рудное тело и вмещающие отложения представлены несколькими фациями, слагающими разные части постройки: основание и ядро рифа, фронтальные обломочные фации, внутренние водорослевые мелководные отложения, внутренние рифовые фации заполнения и венчающие рифовые отложения. Породы, слагающие основание рифа, обычно представлены сфероидальными марганцевыми рудами, в то время как фации, слагающие ядро рифа, сложены преимущественно водорослевыми родохрозитовыми рудами. Фронтальные обломочные фации представлены брекчиевыми рудами, внутренние фации – слоистыми рудостями.

Марганцевые руды этого месторождения сложены родохрозитом, Сародохрозитом, кутнагоритом, гаусманитом, манганитом и бементитом; текстуры – массивные, слоистые, ламинированные, сфероидальные, обломочные и водорослевые. Массивные руды сложены родохрозитом, являются наиболее высококачествен-

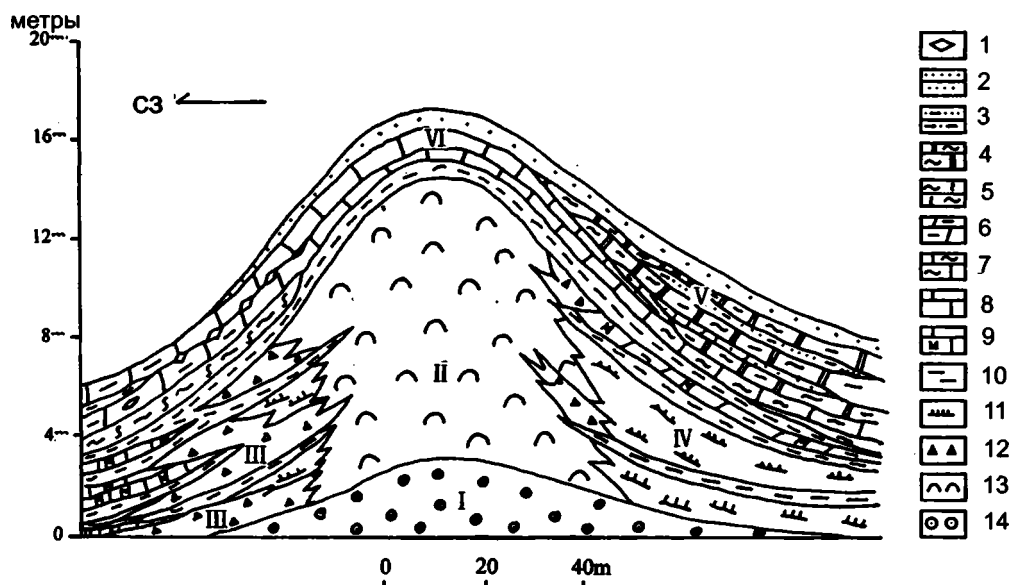


Рис. 8.117. Схематический разрез и литофации комплекса водорослевого рифа марганцевого месторождения Давашань [Fan et al., 1999].

1 – линзы кремнистых сланцев; 2 – кварцевые песчаники; 3 – карбонатизированные аргиллитовые песчаники; 4 – кремнистый доломит (долостоун); 5 – кремнистые сланцы; 6 – мрамор; 7 – окременный песчаник; 8 – известняк; 9 – Mn-содержащий известняк; 10 – черные сланцы; 11 – слоистые родохрозитовые руды; 12 – брекчированные родохрозитовые руды; 13 – массивные водорослевые родохрозитовые руды; 14 – сфероидальные железо-марганцевые руды. Римскими цифрами обозначены: I – основание рифа, II – ядро рифа, III – фронтальные обломочные фации, IV – внутренние водорослевые мелководные отложения, V – внутренние рифовые фации заполнения, VI – венчающие рифовые отложения.

ными. Слоистые руды представлены двумя разновидностями: 1) переслаивающимися темно-красными и темно-серыми, иногда желтовато-розовыми и черными прослоями сантиметровой толщины, сложенными родохрозитом и Са-родохрозитом с гематитом и гаусманитом; 2) переслаивающимися черными и палево-серыми прослоями, сложенными преимущественно Са-родохрозитом разной зернистости. Ламинированные руды представлены переслаиванием палево-серых и черных микролинз, состоящих из Са-родохрозита и кутнагорита. Сфероидальные руды сложены сфероидами преимущественно Са-родохрозита диаметром 0.1–2 мм.

Органогенные структуры в рудах представлены онколитами, строматолитами и остатками синих, зеленых и красных водорослей.

Для выяснения генезиса месторождения Д. Фаном с соавторами [Fan et al., 1999] был изучен изотопный состав углерода и кислорода в разных типах пород месторождений Дзяодингшань и Давашань. Полученные данные приведены на рис. 8.118. Из них следует, что изотопный состав исходных карбонатов полностью преобразован и не сохранилось изотопных признаков их исходно осадочной природы; все значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ характеризуются низкими величинами, свойственными эпигенетическим

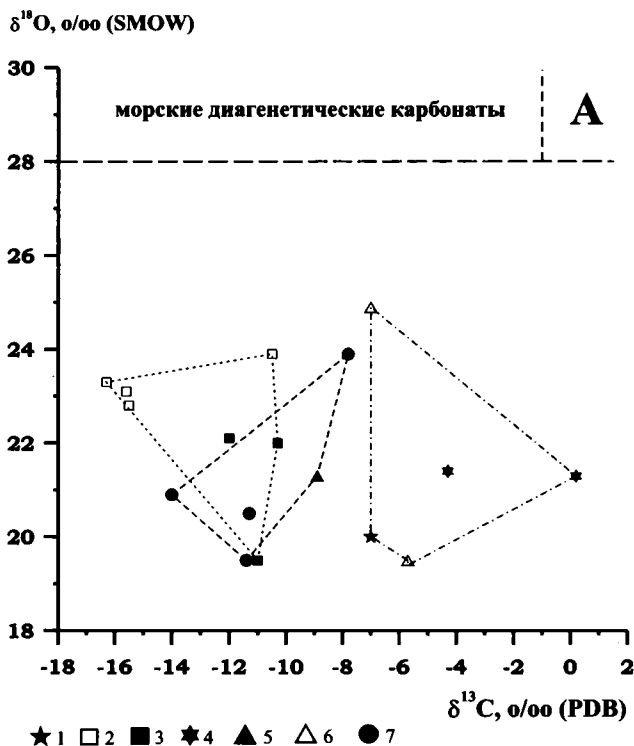


Рис. 8.118. Зависимость величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных марганцевых рудах месторождений Дзяодингшань и Давашань (провинция Сичуан, Китай) (составлен по работе [Fan et al., 1999]).

A – морские осадочные карбонаты; 1-3 – месторождение Давашань: 1 – известняк, 2 – Са-родохрозит, 3 – родохрозитовые руды; 4-7 – месторождение Дзяодингшань: 4 – известняк, 5 – Са-Mg-родохрозит, 6 – Мп-доломит, 7 – родохрозитовые руды.

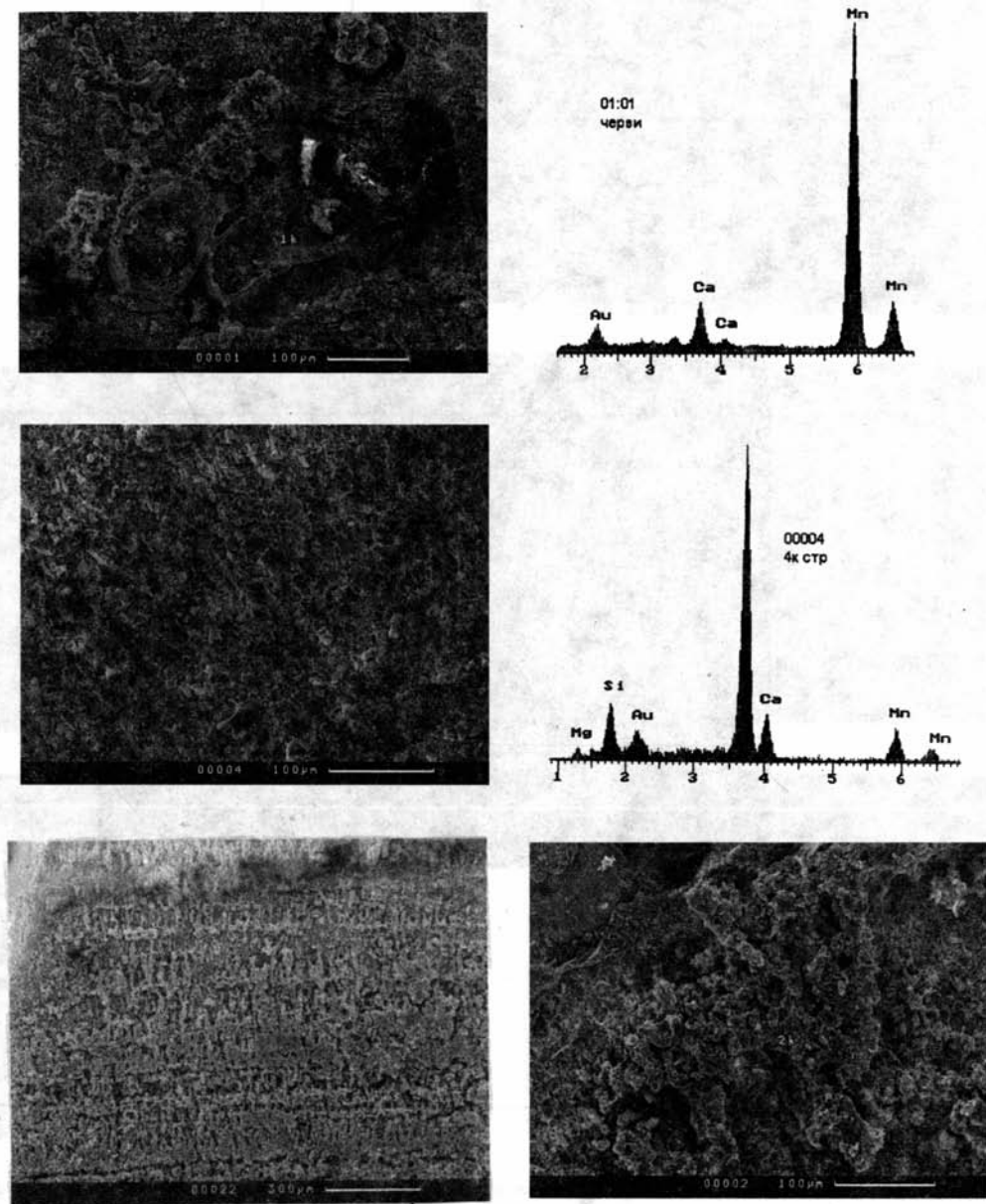


Рис. 8.119. Строение и химический состав мшанкового биогерма Таманского полуострова (фото Е.А. Жегалло и Э.Л. Школьника).

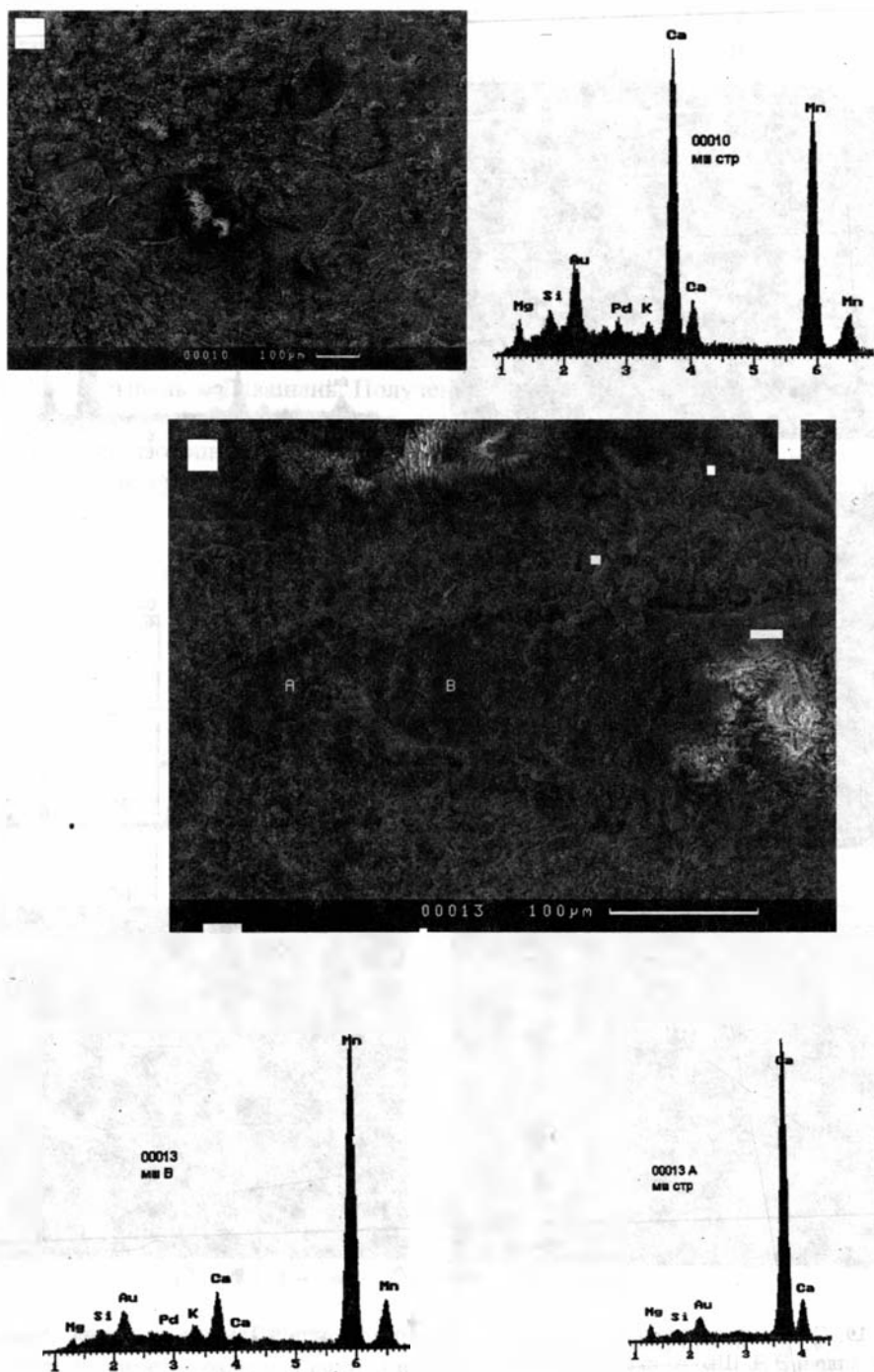


Рис. 8.120. Структура и химический состав образцов 10 и 13 мшанкового биогерма Таманского полуострова (фото Е.А. Жегалло и Э.Л. Школьника).

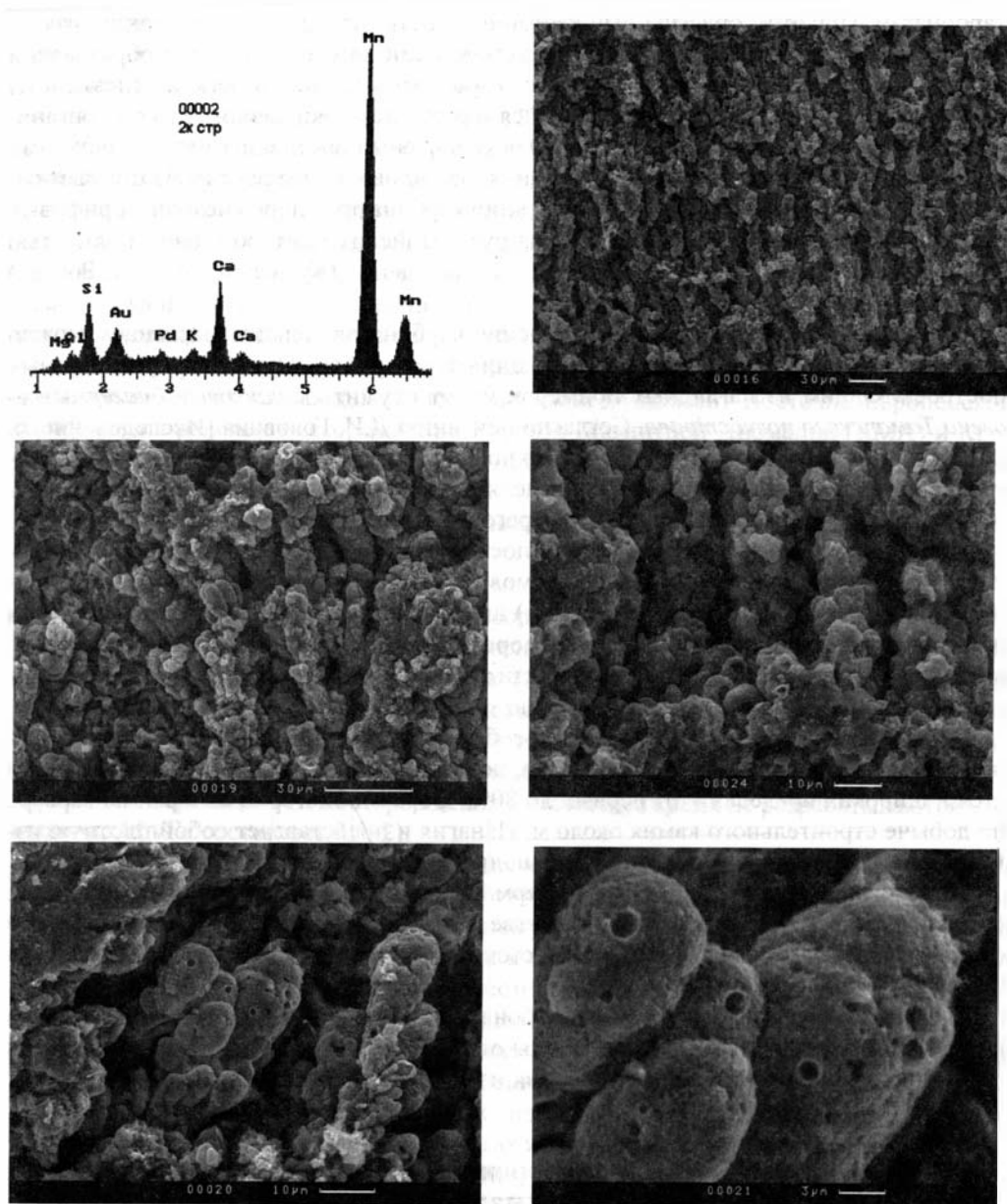


Рис. 8.121. Структура и химический состав мшанкового биогерма Таманского полуострова при разных увеличениях (фото Е.А. Жегалло и Э.Л. Школьника).

карбонатам. При этом облегченный изотопный состав углерода, так же как и практически для всех вышерассмотренных месторождений, обязан участию в образовании вторичных и преобразовании первичных карбонатов изотопно легкой углекислоты биогенного происхождения, образующейся в результате окисления углерода органического вещества. Низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ обусловлены повышенными температурами преобразования и участием преобразующих флюидов с более легким изотопным составом по сравнению со средой седиментации карбонатных пород исходных рифовых фаций. Область значений $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для руд китайских месторождений полностью совпадает с таковой для руд Усинского месторождения (Кузнецкий Алатау, Россия) (см. рис. 8.113).

Процессы метасоматического замещения карбонатов кальция марганцем можно наблюдать также и в пунктах минерализации разных районов развития органогенных построек. Одним из наглядных примеров могут служить *мшанковые биогермы неогена Таманского полуострова*. Согласно описанию Д.И. Головина [Исследование..., 2012], неогеновые отложения Таманского полуострова представлены почти исключительно глинистыми породами. Они определяют в основном малорасчлененный современный рельеф и спокойный характер береговой линии – без глубоких заливов и бухт.

Морфологически ярко выделяются постройки мшанкового известняка [Андрюсов, 1961], которые образуют гряды холмов на равнинной части полуострова, а также мысы (Тузла, Попов камень, Панагия) на побережье и подковообразные цепочки рифов, продолжающих мысы в Черном море. Биогермы Тамани не образуют единых, выдержанных по простиранию и мощности тел. Это отдельные глыбы до 20–30 м высотой и порядка 50–150 м по простиранию.

Мшанковый известняк представляет собой биогерм; доля непосредственно мшанок и других прикрепленных организмов, подобных губкам, водорослям и др., меняется в широких пределах – от первых до 80%. Образец биогерма отобран из карьера по добыче строительного камня около м. Панагия и представляет собой плотную известковистую породу с вкраплением темноцветных образований.

Стратиграфическое положение биогерм Таманского полуострова дискуссионное, в настоящее время принимаются в качестве литологического репера границы между сарматским и мэотическим ярусами Восточного Паратетиса, возраст оценивается в 9 млн. лет [Чумаков и др., 1996].

Химический состав и строение карбонатных пород биогерма можно видеть на рис. 8.119–8.121. На них отчетливо видны остатки разных организмов, в том числе и строматолитов (см. рис. 8.121), состоящих из карбонатов кальция и марганца.

8.4. Железомарганцевые месторождения железисто-кремнистых формаций

В отдельную генетическую группу следует отнести марганцевые породы и руды, пространственно и генетически связанные с различными по составу и степени метаморфизма железисто-кремнистыми породами (итаберитами, джеспилитами, полосчатыми железистыми силицитами – Bandet Iron Formation (BIF), и др.) широкого возрастного диапазона – от раннего (архей) до позднего (неопротерозой) докембрия, иногда – даже до среднего палеозоя. Количество марганца в железисто-кремнистых породах сильно варьирует – от следов до образования собственно железо-марганцевых

руд (с низким отношением Mn/Fe). В некоторых случаях месторождения этого типа характеризуются высоким металлогеническим потенциалом (запасами и ресурсами).

Такие месторождения известны в некоторых в областях развития железисто-кремнистых формаций, например в ЮАР (Зап. Грикваланд и др.), Бразилии (район Мороду – Урукум, серии Джакидиги, и др.), Казахстана (С-3 Каратау и др.), Дальнего Востока (Южно-Хингайская группа месторождений).

Однако необходимо отметить, что несмотря на широкое распространение полосчатых железистых силицитов в составе пород докембрийских консолидированных блоков разных континентов месторождения железо-марганцевых (и марганцево-железных) руд пользуются ограниченным распространением. Во многих районах развития докембрийских железистых кварцитов до сих пор не обнаружено промышленных скоплений марганца. Например, в пределах распространения железистых кварцитов (джеспилитов), слагающих кристаллический фундамент Восточно-Европейской платформы в районах месторождений Курской Магнитной Аномалии (КМА) и Кривого Рога (Украинский кристаллический щит), до сих пор не открыто участков с промышленными концентрациями марганца.

Месторождения марганцевых (и железо-марганцевых) руд, связанные с железистыми силицитами, приурочены во многих случаях к корам выветривания по ним. В качестве примера могут служить мелкие месторождения и проявления железомарганцевых руд в одном из крупнейших железорудных бассейнов мира – Хамерсли (Зап. Австралия). В корях выветривания по железорудным формациям архея и нижне-среднего протерозоя провинции Пилбара (Австралия), представляющих собой зоны гематит-гетитовой минерализации слоистых железорудных формаций (BIF, Mamba Mamba Iron Formation, Hamersley Basin), в пределах месторождений Christmas Creek, Cloud Break и Mt. Levin присутствуют блоки железо-марганцевых руд с высоким содержанием марганца. Эти месторождения в настоящее время не разрабатываются (отношение Mn/Fe составляет 0.5–2).

Относительно генезиса пород железисто-кремнистых формаций до сих пор существуют противоречивые мнения; их относят как к (хемогенно)осадочному, так и вулканогенно- и гидротермально-осадочному, гидротермальному и метасоматическому типам и их разновидностям [Геология и генезис..., 1972; Формозова, 1973; Войткевич, Лебедев, 1975; Железорудные месторождения..., 1981; Precambrian..., 1981; Iron formations..., 1983; Михайлов, 1983; Roy, 1985; Klein, Beukes, 1989; Klemm, 2000 и др.]. Существует мнение, что в их формировании существенная роль принадлежала также органической жизни [Жабин, Сиротин, 2009].

При выяснении генезиса железистых силицитов делались попытки привлечь также и изотопные данные как по углероду, так и кислороду карбонатов (сидериты, доломиты, кальциты), SiO₂, магнетиту и гематиту [Перри, Тан, 1972; Becker, Clayton, 1976; Beukes, Klein, 1990; Yapp, 1990; Hoefs, 1992; Hren et al., 2006 и др.].

Такие исследования были проведены, как уже отмечалось выше (раздел 8.3.1), также и для кварц-гематитовых пород месторождения Маматван. Имеющиеся изотопные данные во многих случаях свидетельствуют о процессах преобразования и минерального новообразования на постседиментационных стадиях литогенеза.

Выяснение генезиса пород железисто-кремнистых формаций, несмотря на то что с ними часто связаны Fe-Mn-месторождения, в настоящей работе не рассматривается. Интерпретация имеющихся в научной литературе изотопных данных по этому вопросу выходит за рамки настоящей монографии.

8.5. Метаморфизованные месторождения марганца

В эту группу марганцевых пород и руд можно отнести метаморфизованные разновидности многих генетических типов (осадочно-диагенетические, гидротермально-осадочные и др.), первичная природа которых во многих случаях не поддается однозначному определению. Собственно метаморфические руды марганца в отдельную группу мы не выделяем. Это обусловлено тем, что несмотря на высокие содержания марганца в метаморфических породах, которые заключены в ряде метаморфических минералов (например, спессартин в гондитах Индии, Ганы и Бразилии; родохрозит, кариопилит, тефроит, пумпеллиит, пьомонтит, родонит, парсеттенсит и др. минеральные ассоциации в месторождениях Южного Урала, и др.), промышленные концентрации марганца не достигает; месторождения марганца по этим метаморфическим породам образуются только в зоне гипергенеза. Разумеется, что в эту группу могут быть отнесены многие месторождения марганца, заключенные в метаморфических породах архея и во многих случаях раннего протерозоя.

Отдельную генетическую группу месторождений могут представлять скопления марганцевых пород, приуроченные к приконтактовым зонам магматических тел, внедрившихся в марганецсодержащие породы разного состава (приконтактовые, скарно-вые и пр.). По размерам и запасам марганца они мелкие и не представляют практического интереса.

Классическим примером месторождений метаморфизованного типа может служить *месторождение родохрозитовых руд Нсута (Гана)*.

Следует отметить, что это месторождение до последнего времени в научной литературе относилось к оксидному гипергенному типу. Однако основные запасы марганца на этом месторождении в настоящее время заключены в карбонатах (родохрозит). Это позволяет нам марганцевые руды (родохрозитовые) отнести к группе метаморфизованных.

Месторождение марганцевых руд Нсута является одним из крупнейших месторождений в мире. Оно было открыто в 1913 году, а интенсивно разрабатывается с 1916 года. Геологическое строение района и самого месторождения, вещественный и химический состав самих руд хорошо изучены и достаточно полно освещены в научной печати [Service, 1943; Sorem, Cameron, 1960; Thienhaus 1967; Ntiamoan-Agyakwa, 1979; Kleinschrot et al., 1991, 1993; Melcher, 1995; Yen et al., 1995; Mucke, 1999 и др.]. Поэтому ограничимся лишь краткой характеристикой месторождения.

Рис. 8.122. Геологическое положение месторождения Нсута (Гана) (по [Kleinschrot et al., 1993; Melcher, 1995]).

а: 1 – вольтаианская серия, глины и песчаники; 2 – ебурианская серия, гранитоиды; 3-4 – бирмианская серия: 3 – осадочные фации, 4 – вулканические фации, частично перекрытые осадками таркваинской формации.

б: 1 – вольтаианская серия: кварциты, сланцы, аркозы, глины; 2 – серия того: кварциты, сланцы, филлиты, гравий, конгломераты; 3-4 – тарваианская серия: 3 – кварциты, филлиты, гравий, конгломераты, 4 – гранитоиды; 5-6 – бирмианская серия: 5 – вулканогенно-осадочные фации, туфы, аргиллиты; 6 – вулканогенные фации, базальтовые лавы, пирокластика; 7 – дахоменьянская серия, кислые и основные гнейсы и сланцы.

В научной литературе при описании пород и руд месторождения Нсута основное внимание уделялось оксидам марганца (преимущественно – нсутит и криптомелан, второстепенные – пиролюзит, псиломелан, браунит, гаусманит, литиофорит, манганит и др.). Они представляют собой продукт окисления исходных марганецсодержащих пород – гондитов, карбонатов и других более бедных марганцем образований (филлитов, туфов). Оксиды марганца в пределах месторождения в настоящее время пользуются ограниченным распространением (выработаны) и не являются характерными для данного месторождения. Сейчас в основном добывают карбонатные марганцевые руды.

Первичные (метаморфизованные) марганцевые руды (карбонаты) и марганец-содержащие породы (гондиты, филлиты) в стратиграфическом отношении входят в состав разреза отложений Биримианской серии (супергруппе) нижнего протерозоя (рис. 8.122), в пределах которой марганецсодержащий горизонт (мощностью до 50–60 м) занимает промежуточное положение – подстилается (Lower Greenstones) и перекрывается (Upper Greenstones) зеленокаменными породами. В тектоническом отношении эти породы приурочены к зеленокаменным породам провинции Ебуриан зеленокаменного пояса Ашанти, входящих, в свою очередь, в состав южного сегмента Западно-Африканского кратона (см. рис. 8.122 а).

В структурном отношении породы рудного горизонта согласно с вмещающими отложениями интенсивно смяты в складки, характеризующиеся крутыми углами падения (60–80 градусов на восток-северо-восток). В пределах месторождения выделяется 5 участков – бывших холмов (Hill) – А, В, С, D и Е, соответственно, и 5 одноименных карьеров по добыче оксидных и карбонатных марганцевых руд. В настоящее время отработка рудного горизонта (карбонаты марганца) ведется только на некоторых карьерах.

Согласно современным представлениям, рудное тело сложено карбонатом марганца (родохрозит) и образует изоклиналиную складку с крутыми углами падения (50–70°) на восток-северо-восток. Мощность рудного тела на крыльях (например карьер D; фиг. 8.13, вклейка) составляет в среднем 30 м. В замке складки по буровым данным отмечается «раздув» мощности (не менее 100–120 м). По данным буровых скважин, нижняя отметка рудного тела опускается до 560–600 м ниже уровня моря (карьер Е). Содержания марганца в рудах в целом варьируют от 32 до 44%, а в околоконтактных маломощных зонах с вмещающими породами составляет около 18–20%.

Для выяснения генезиса первичных карбонатных марганцевых руд X-V. Йе с соавторами было проведено изучение минералогии и изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах рудных тел и вмещающих пород [Yeh et al., 1995]. Было показано, что рудные тела состоят исключительно из Са-родохрозита и родохрозита. Во вмещающих породах присутствуют кутнагорит, доломит, кальцит, родохрозит, сидерит, анкерит и магнезит. Причем, в первичных породах преобладает родохрозит. Все данные приведены на рис. 8.123.

Полученные изотопные данные позволили авторам заключить, что родохрозиты, по-видимому, были осаждены из морской воды или образованы в раннем диагенезе и свидетельствует о существенном вкладе окисленного C_{org} . При этом очень низкие значения $\delta^{18}O$ позволяют говорить о постседиментационном гидротермальном преобразовании исходных минералов при температурах не менее 100°C.

Следует отметить, что, по нашему мнению, только в одной пробе родохрозита были обнаружены исходные изотопные метки, свидетельствующие о раннедиагенетическом происхождении.

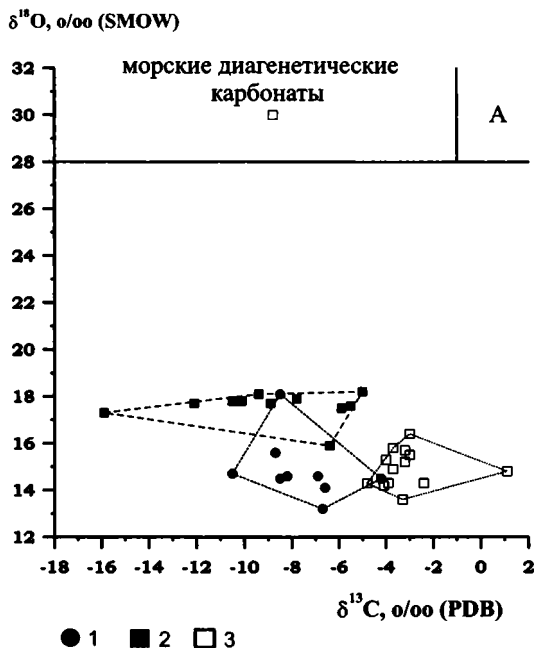


Рис. 8.123. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатных рудах месторождения Нсута (Габон). 1 – наши данные; 2-3 – данные [Yeh et al., 1995]: 2 – марганцевые карбонаты (руды), 3 – карбонат вмещающих пород. А – область осадочных морских карбонатов

Источниками марганца в карбонатах вмещающих пород, по представлениям [Yeh et al., 1995], могли служить: 1) вулканические эксгаляции, 2) рудные тела и 3) редуцированные оксиды марганца вмещающих пород.

Автором настоящей работы был изучен разрез рудного тела в карьере D (см. фиг. 8.13). Значения $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в родохрозите оказались близки к тем, которые были получены предыдущими исследователями. Распределение величин изотопного состава по разрезу неравномерное, но какой-либо закономерности установить не удается.

Однако, как можно видеть на рис. 8.123, полученные нами значения $\delta^{18}\text{O}$ для рудного тела в целом более низкие по отношению к полученным предыдущими исследователями и отличаются примерно на 2%. Одной из причин этой разницы может быть методика подготовки проб к изотопному анализу. В упомянутой работе [Yeh et al., 1995] разложение проб велось при температуре 25°C. Однако, как показано в Приложении (табл. П.1, П.3) при такой температуре чистый родохрозит практически не разлагается. Другой причиной может быть неравномерность распределения величин $\delta^{18}\text{O}$ в пределах рудных(ого) тел(а).

В распределении изотопного состава углерода и кислорода карбонатов месторождения Нсута, полученных в работе [Yeh et al., 1995], обращает на себя внимание одна особенность. Она заключается в том, что карбонатные минералы вмещающих пород характеризуются более легким изотопным составом величин $\delta^{18}\text{O}$. Авторы указанной

работы это объясняют либо повышенными температурами и/или более легким изотопным составом кислорода флюидов, преобразующих вмещающие породы. Т.е. образование карбонатов рудного тела и вмещающих пород происходило в разное время и в разных условиях (температура, изотопный состав кислорода преобразующих флюидов).

Если же выявленная разница величин $\delta^{18}\text{O}$ определяется методическими причинами (подготовка проб велась в разных лабораториях), тогда нам не нужно привлекать многоактность карбонатвыделения на месторождении. Однако в данном случае становится непонятным, почему первая легкоразлагающаяся при температуре 25°C фаза карбонатов из рудного тела характеризуется более тяжелым изотопным составом кислорода по сравнению с недоразложившейся второй фазой (можно было бы ожидать обратный эффект)? Объяснить установленную закономерность в настоящее время не представляется возможным.

Таким образом, полученные предыдущими исследователями [Yeh et al., 1995], и наши данные (см. фиг. 8.13 и рис. 8.123) позволяют считать, что карбонатные марганцевые руды месторождения Нсута были образованы при активном участии окисленного углерода органического происхождения, по-видимому, в зоне раннего диагенеза. Сейчас мы не располагаем данными о типе формирования первичных пород – осадочно-диагентическом или вулканогенно-осадочном? Поэтому рассмотренное месторождение мы относим к группе метаморфизованных.

8.6. Месторождения кор выветривания

Марганцевые руды кор выветривания являются наиболее богатыми и, соответственно, более ценными в практическом отношении. Именно эти руды имеют первоочередное промышленное значение. Они представляют собой оксидно-марганцевые (часто железо-марганцевые) породы зоны гипергенеза, развитые по исходным марганецсодержащим породам и бедным марганцевым рудам.

Богатые марганцем зоны в коре выветривания могут развиваться по любым исходным марганецсодержащим породам: гондитам, ампелитам, марганцевым и марганцовистым карбонатам, метаморфическим и другим марганецсодержащим породам в разных климатических зонах. Но наиболее ценные в промышленном отношении, разумеется, приурочены к гумидным областям, и в первую очередь – с наиболее развитыми латеритными корами выветривания экваториальных широт стран Африки и Южной Америки, а также ими являются месторождения Австралии, Индии, Китая и др.

Среди месторождений этого типа в зависимости от типа аккумуляции рудного вещества можно выделить разные подтипы – инфильтрационные, карстовые, пизолитовые и остаточных кор выветривания.

Модельными примерами экзогенных месторождений марганца могут служить известные месторождения Индии, Бразилии, Ганы, России и других стран. Они детально описаны в научной литературе [Symposium..., 1956; Roy, 1981, Varentsov, 1996 и др.], но мы остановимся только на некоторых из них – пизолитовых рудах Габона, Австралии и Бразилии.

Одним из примеров, хорошо известным в научной литературе и достаточно сложным в генетическом отношении, являются месторождения оксидных марганцевых и железо-марганцевых руд *формации Франсвиль (Габон)* нижнепротерозойского возраста.

В Габоне находится серия крупнейших месторождений оксидных марганцевых руд, расположенных в районе населенных пунктов Моанда-Моунана-Франсвиль-Оконджа, с суммарными запасами марганцевых (и железо-марганцевых) руд по месторождениям бассейна не менее 300–350 млн. т (рис. 8.124). Они приурочены к отложениям нижнепротерозойской формации Франсвиль, которые выполняют внутрикратонный Франсвильский бассейн. Наиболее крупным из месторождений, ныне разрабатываемым и, соответственно, наиболее изученным, является крупнейшее в Западной Африке месторождение Моанда.

Отложения формации Франсвиль (Francevillian) на данной площади представлены преимущественно терригенными морскими породами; карбонатные отложения, вулканиды и железистые кварциты в разрезе играют резко подчиненную роль. Породы практически не смяты в складки, однако серией разломов разбиты на отдельные блоки. Общая мощность серии составляет около 4000 м.

Отложения формации Франсвиль разделены на несколько литолого-стратиграфических единиц – толщи Fa, Fb, Fc, Fd и Fe. В южной части бассейна отложения формации несогласно налегают на гнейсы архея и представлены красноцветными песчаниками с горизонтами конгломератов континентального (дельтовый аллювий) происхождения (максимальная мощность достигает 1000 м). Марганценосность связана с отложениями толщ от Fa до Fd, но к Fb приурочены наиболее важные месторождения.

Марганценосный горизонт залегает стратиграфически выше безрудных или бедных марганцем углеродистых черных сланцев (ампелитов) и доломитов Франсвильского горизонта Fb₁. В пределах горизонта, обогащенного марганцем, установлен маломощный (0.2–0.5 м) базальный пласт массивных руд Mn, представленных оксидами и гидроокислами (пирролюзит, манганит, гроутит, литиофорит, нсутит) и содержащих остаточный родохрозит.

По всей видимости, марганцевые месторождения района Моанда-Монана-Франсвиль (также, возможно, и расположенного северо-восточнее – район Оконджа) представляют собой остатки некогда единого месторождения, которое эродировано и в настоящее время сохранено в виде отдельных месторождений, приуроченных к ещё существующим плато (см. рис. 8.124).

Рудная толща с горизонтом пизолитов, как правило, приурочена к верхним частям плато. Марганценосные отложения широко развиты также и на плато: район Франсвиль – Бениоми, Бордо, Лафобе, Менай, Ейе, Мвона, Папа; и в пределах района Оконджа – на плато Лебаи.

Полный разрез месторождения приведен в работе Дж. Леклерка и Ф. Вебера для плато Бангомбе и Окоума (рис. 8.125) [Leclerc, Weber, 1980]. Сверху рудный горизонт перекрыт аргиллитами и глинами бурого, красновато-бурого и желтовато-бурого цвета, именуемыми COV. Ниже следует рудная толща, в пределах которой на месторождении (на всех плато) выделяется 5 типов рудных горизонтов (соответственно, типов руд): руды коры выветривания (CRO), зона пизолитов (PIS), переходная зона (ZTR), плакетные руды (PLA), блоковые руды (BLO) и массивные руды (MAS), которые подстилают плакетные и блоковые. На плато Бениоми они сложены криптомеланом.

Мощность рудной толщи составляет от 0.5 до 4–5 м. Горизонты разных типов руд по площади плато распространены неравномерно – могут отсутствовать или слагать горизонты до 2 м мощности.

На всех месторождениях в пределах перечисленных плато наблюдается типичный разрез рудной толщи, аналогичный приведенному для плато Бангомбе и Окоума (плато Бениоми, фиг. 8.14, клейка).

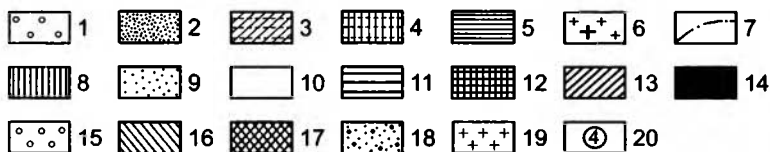
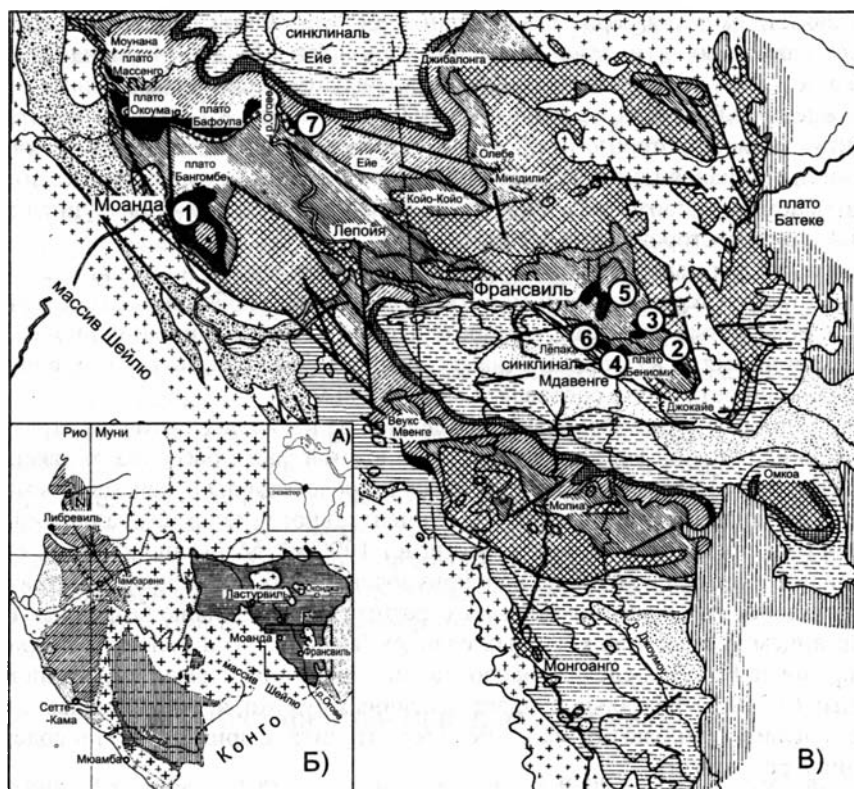


Рис. 8.124. Схема географического (а) и геологического (б) положения и размещения марганценовых отложений франсвилльской формации в районе Моанда-Франсвиль (в), по [Weber, 1970; Leclerc, Weber, 1980] с дополнениями).

1-6 – отложения: 1 – четвертичные, 2 – третичные, 3 – палеозойские и мезозойские, 4 – неопротерозойские, 5 – палеопротерозойские, 6 – архейские; 7 – государственная граница Габона; 8-17 – отложения франсвилльской серии нижнего протерозоя: 8 – формация Fe (песчаники с прослоями сланцев и редко риолитовых туфов), 9 – формация Fd (карбонатизированные сланцы с прослоями туфов кислого состава), 10 – формация Fc (карбонатизированные сланцы, ампелиты, джаспериты); 11-15 – формация Fb: 11, 12 – подформация Fb₂: 11 – терригенно-карботатные породы с горизонтом конгломератов в основании, 12 – кварцевые песчаники, пелиты, ампелиты; 13 – марганцеворудная толща; 14, 15 – подформация Fb₁: 14 – ампелиты, доломиты, 15 – пелиты, доломитистые песчаники с горизонтом конгломератов в основании; 16, 17 – формация Fa: 16 – тонкозернистые песчаники, черные сланцы, пелиты, 17 – аллювиально-дельтовые песчаники, конгломераты; 18 – гравелиты, пески третичного возраста; 19 – кварциты, амфиболиты, итабериты, гранитоиды архейского возраста; 20 – месторождения марганцевых и железомарганцевых руд: 1 – Моанда, 2 – Бениоми, 3 – Мвоуна, 4 – Бордо, 5 – Менаи, 6 – Лебаи, 7 – Ейе.

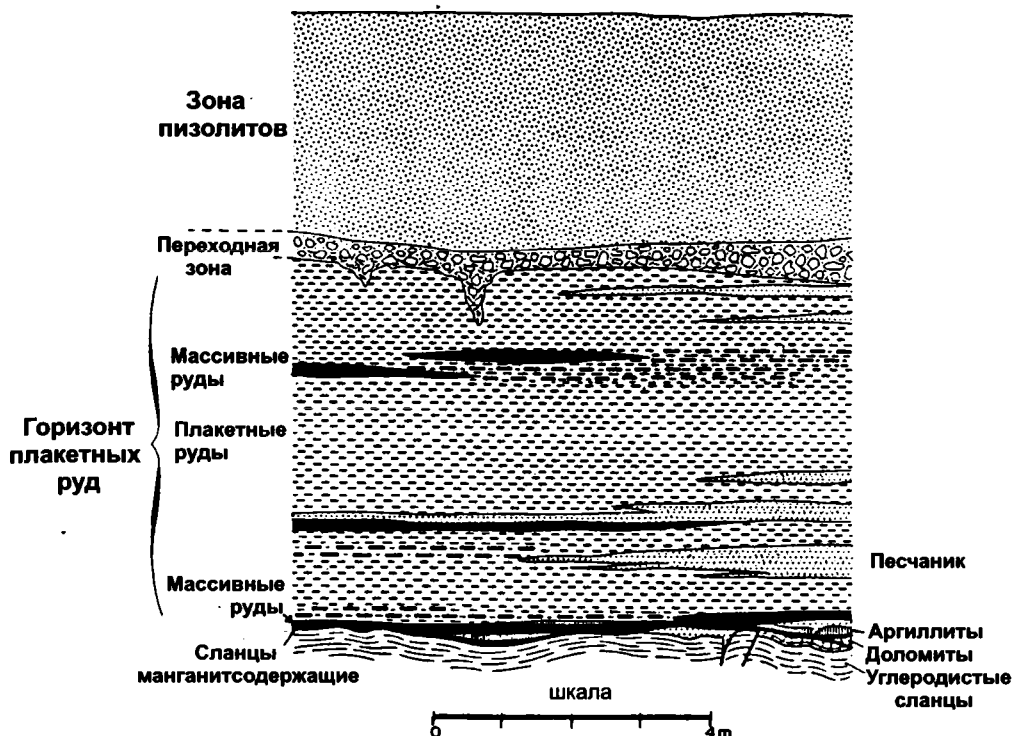


Рис. 8.125. Принципиальная схема строения марганцеворудной толщи формации Франсвилль [Weber, 1970].

Залежи разных типов марганцевых руд представляют собой образования коры выветривания, развитой по исходным марганецсодержащим карбонатно-марганцевым углистым сланцам – ампелитам (содержание марганца в них, по данным буровых скважин на месторождении Моанда, достигает 15% и выше). Эта точка зрения сегодня является господствующей и бесспорна для месторождения Моанда и ряда близрасположенных более мелких месторождений (Бангомбе, Окоума, Массенго, Бафоула и др.).

Экзогенное происхождение разных типов оксидов марганца зоны гипергенеза подтверждается также и характером залегания рудной толщи, которая повторяет форму рельефа – практически все типы марганцевых руд развиты как на вершинах плато, где отмечаются наибольшие мощности оксидов марганца, так и на склонах указанных возвышенностей, спускаясь практически всегда к их основанию, где в целом отмечается сокращение мощности рудной толщи и зоны гипергенеза (фиг. 8.15, вклейка).

В то же время, на некоторых плато среди марганцеворудных пизолитов встречены округлые, хорошо «окатанные» обломки разного состава – гранитов, аренифов (песчаников), кварца, вулканических пород (по-видимому кислого состава) и других сильно измененных пород, первичную природу которых установить не удастся (фиг. 8.116, вклейка). Может сложиться впечатление, что «округлость» является следствием ме-

ханической обработки (окатаность) в водных (прибрежно-морских) условиях. В этом случае можно было бы полагать, что округлые («окатанные») рыхлые арениты и измененные вулканы некогда были плотными и выдержали процессы механической обработки в водной среде. В противном случае, что, по-видимому, и имеет место, мы должны признать, что такие формы образуются в зоне гипергенеза и не зависят от крепости исходных пород.

В генетическом отношении к рассматриваемому типу следует относить также и оолитовые оксидные руды *бассейна Карпентария*, и прежде всего месторождение Грут-Айленд. Оно расположено в западной прибрежной части острова Грут-Айленд (залив Карпентария Арафурского моря, Австралия). Марганцевая минерализация здесь прослеживается на площади около 150 км² (рис. 8.126).

Месторождение Грут-Айленд является одним из крупнейших в мире (запасы более 200 млн. т); имеет важное экономическое значение не только для Австралии, но играет также большую роль в мировой экономике марганцеворудного сырья.

Геологическое строение месторождения и сопредельных территорий на сегодняшний день изучено достаточно хорошо [Slee, 1980; Ostwald, 1980, 1988; Bolton et al., 1988; Варенцов, 1982, Varentsov, 1996 и др.]. Основная часть марганцевой минерализации приурочена к слоям Малламен в западной и юго-западной части острова. Пласт оксидов марганца развит главным образом в относительно пониженных участках западных прибрежных равнин и образует почти сплошное рудное тело, протягивающееся в субмеридиональном направлении на 22 км при ширине около 6 км:

Рудный пласт состоит из сложно переслаивающихся, невыдержанных по латерали разных типов оксидных марганцевых руд: оолитовых, пизолитовых, конкреционных, крупнокусковых натечных выделений с переменным количеством светлых, кремневых и красноватых преимущественно каолинистых глин, в меньшей мере кварцевого песка. Мощность рудного пласта колеблется от 0.5–2 до 15–20 м (в среднем – около 3–4 м), а перекрывающих рыхлых отложений в районе развития марганцевых руд – от нескольких сантиметров до 30 м.

Руды делятся на 7 основных типов в соответствии с их физическими характеристиками, отношением руда/пустая порода, степенью латеритизации и цементации и минеральным составом: рыхлые пизолитовые, сцементированные пизолитовые, конкреционные, бесструктурные, песчанистые и кремнистые, железистые и вкрапленные руды (фиг. 8.17, вклейка).

Проявления и незначительные месторождения марганца выявлены также на западе и юго-западе от острова Грут-Айленд, в примыкающих осадочных бассейнах. Так, например, в Арафурском бассейне известны такие мелкие проявления и месторождения, как Мастертон, Робинсон Ривер, Кэмп, Манганиз, Фото и др. Наиболее крупным из них является Мастертон №2 (известное также под названием Калверт Хиллс). Марганцеворудная минерализация в них, как правило, вторичная, поверхностная, рудные пласты достигают толщины 2–4 м. Содержание марганца в рудах составляет 41–51% и выше.

В Макартурском бассейне (Земля Арнхем) также обнаружена серия мелких месторождений и проявлений (более 70), представленных вторичными гипергенными рудами, в том числе и пизолитовыми (оолитовыми?). Однако только 2 из них – Каледон 1 и Петер Джон имеют практическое значение.

Согласно широко распространенным представлениям австралийских геологов (В. Смит, Х. Герберт, Ф. Фразер, Дж. Оствальд, К. Сли, Дж. Мак-Интош и др.), оксидные

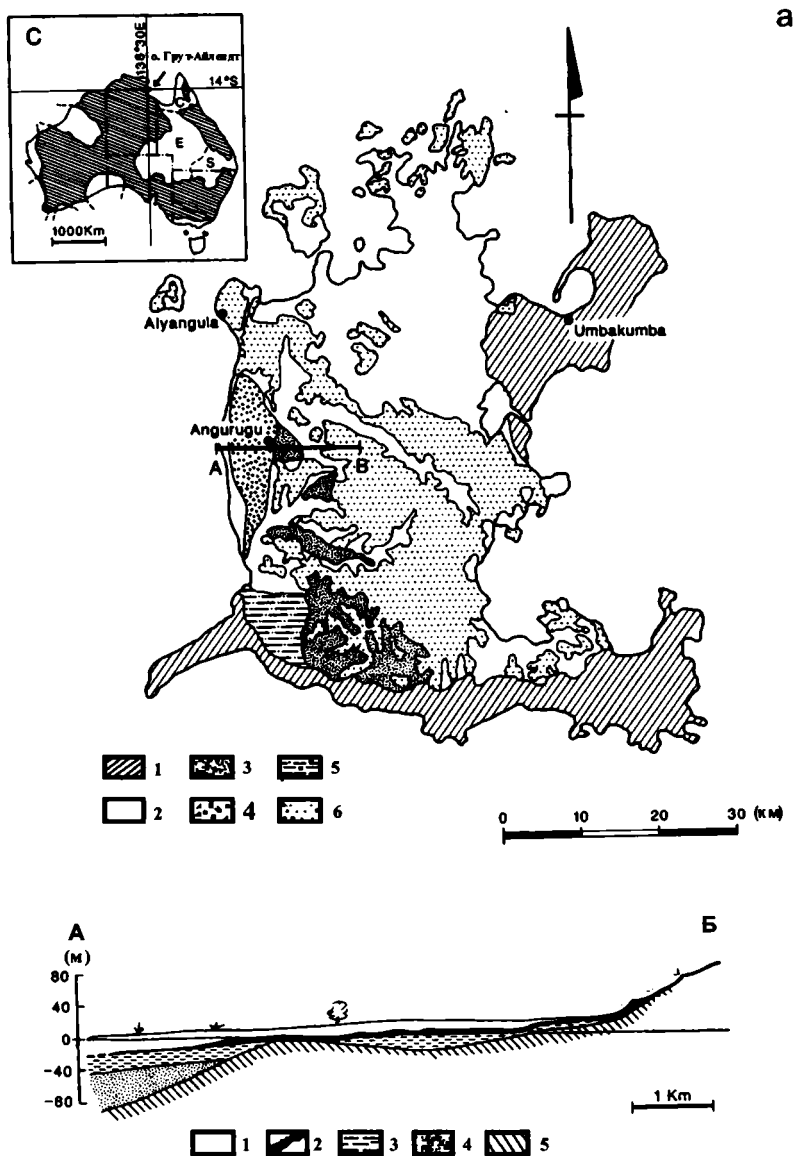


Рис. 8.126. Местоположение и геологическое строение месторождения Грут-Айленд, по [Bolton et al., 1988; Pracejus et al., 1988].

а – положение и схематическая геологическая карта о. Грут-Айленд с местоположением марганцевых руд: 1, 2 – современные отложения: 1 – песчаные дюны, 2 – песок, глина; 3-5 – нижнемеловые отложения: 3 – рассеянный MnO_2 , 4 – пизолиты MnO_2 , 5 – омарганцованные карбонатизированные силициты; 6 – среднепротерозойские кварциты.

На врезке: С – бассейн Карпентария, Е – бассейн Ероманга, S – бассейн Сурат.

б – геологический разрез приведен для месторождения марганцевых руд Грут-Айленд: 1 – пострудные глины, почвы; 2-4 – нижнемеловые отложения: 2 – марганцевые оксидные руды, 3 – глины, 4 – пески; 5 – протерозойские кварциты.

руды месторождения Грут-Айленд имеют мелководно-морское осадочно-диагенетическое происхождение. Источником марганца могли служить марганецсодержащие мергели слоев Малламен, которые содержат до 20% родохрозита. В южной части месторождения, как показали результаты бурения, марганецсодержащие мергели залегают стратиграфически ниже горизонта оксидных руд. Рыхлые пизолитовые руды образовывались, по мнению австралийских геологов, в спокойной морской обстановке, а сцементированные – в результате ремобилизации марганца во время переработки рыхлых пизолитов в гипергенных условиях. Бесструктурные руды также могли образовываться из марганецсодержащих илов, тогда как менее распространенные конcretionные руды кристаллизовались из коллоидных гелей.

Наличие остаточной пизолитовой структуры в бесструктурных рудах может свидетельствовать о том, что эти два типа руды сформировались путем ремобилизации марганца как в процессе диагенеза, так и позже, в гипергенных условиях. Причем широко развитые процессы преобразования исходных седиментационно-диагенетических руд в гипергенных условиях (кора выветривания верхнемелового и более молодого возраста) привели во многих случаях к увеличению концентрации марганца в рудах.

Детальное изучение минералогии и геохимии оксидных руд марганца месторождения Грут-Айленд позволили И.М. Варенцову рассматривать их как продукт локального переотложения развитой в позднем олигоцене – раннем миоцене коры выветривания, сформировавшейся по нижнемеловым марганценосым отложениям (слой Малламен) [Варенцов, 1982; Варенцов, Головин, 1987; Varentsov, 1996].

Убедительные доводы И.М. Варенцова позволяют автору также относить рассматриваемые руды к месторождениям кор выветривания. Процессы образования пизолитовых руд марганца на этом месторождении были, по всей видимости, аналогичны процессам, характерным для рассмотренных выше месторождений бассейна Франсвиль (Габон) – Моанда и др., где кора выветривания развивалась по марганецсодержащим ампелитам (на месторождении Грут-Айленд, как уже отмечалось, по обогащенным марганцем слоям Малламен).

Латеритные коры выветривания широко распространены в экваториальных и приэкваториальных *странах Латинской Америки*, и прежде всего в Бразилии, где обнаружено значительное количество месторождений со значительными ресурсами марганца [Symposium..., 1956].

Оолитовые руды коры выветривания, аналогичные рудам рассмотренных месторождений Габона (группа месторождений франсвильского бассейна) и Австралии (Грут-Айленд и др.) широко развиты в северной экваториальной части Бразилии, в частности – в штате Гояис. Сведений о марганцевых рудах коры выветривания этой области в научной литературе крайне мало. Поэтому мы приведем их общую характеристику по имеющемуся у автора фактическому материалу.

В геологическом отношении в районе развиты породы протерозойского возраста, которые представлены как метаморфическими комплексами – различными гнейсами, метатугафами (нижний протерозой), так и слабометаморфизованными обломочными – конгломератами, различными силицитами, вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами, метавулканитами (средний протерозой) и комплексом гранитных пород (верхний протерозой); они включают многочисленные гидротермальные жилы кварцевого состава.

Оксиды марганца в коре выветривания рассматриваемого района развиты очень широко и представлены как оолитовыми и пизолитовыми образованиями, так и на-

Таблица 8.28

Химический состав (%) оксидных марганцевых руд проявления Бразилии

(рентгено-флуоресцентный анализ, фазовый состав железа и марганца не учтен)

№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	Mn	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cl
14\07	10,8	0,18	4,59	6,05	40,40	0,71	0,62	4,77	0,19	0,77	0,015	0,050
14\07	10,8	0,18	4,11	6,07	40,35	0,70	0,55	4,73	0,18	0,78	0,016	0,032
15\07	0,70	0,014	0,80	20,62	35,42	0,75	0,29	1,98	0,15	0,75	0,070	<0.002
16\07	11,6	0,12	3,89	8,95	38,85	0,71	0,59	4,08	0,20	1,07	0,026	<0.002
17\07	6,6	0,10	3,02	10,27	41,11	0,71	0,46	3,58	0,16	1,00	0,033	0,014
18\07	4,5	0,083	2,61	9,32	43,49	0,70	0,45	3,43	0,16	0,92	0,029	0,015
19\07	4,6	0,064	2,49	5,05	48,72	0,70	0,44	2,25	0,15	0,69	0,015	<0.002
21\07	4,5	0,072	3,82	59,9	0,29	0,67	0,52	0,45	0,11	1,43	0,19	<0.002
22\07	6,3	0,16	2,69	12,15	41,72	0,73	0,56	2,13	0,25	0,87	0,043	0,067
23\07	6,0	0,13	3,39	6,44	48,99	0,69	0,53	1,44	0,19	0,86	0,017	0,12
24\07	23,0	0,14	5,73	1,83	40,07	0,78	0,71	3,53	0,25	0,84	<0.005	0,044
24\07-ОВ	22,1	0,14	6,13	1,85	40,18	0,77	0,76	3,58	0,28	0,86	<0.005	0,072
25\07	16,0	0,10	3,71	3,46	43,69	0,82	0,59	2,87	0,24	0,72	0,010	<0.002
26\07	18,2	0,63	16,34	18,03	16,26	0,66	0,84	2,18	0,12	0,12	0,049	<0.002
27\07	30,7	0,53	14,95	15,62	11,49	0,65	0,65	1,55	0,11	0,090	0,041	<0.002
28\07	1,40	0,028	0,73	0,010	60,40	0,65	0,27	0,13	0,10	0,17	<0.005	0,26
28\07-ОВ	1,31	0,032	0,74	0,084	60,57	0,65	0,27	0,13	0,11	0,17	<0.005	0,33
29\07	10,3	0,74	23,46	33,14	4,90	0,64	0,45	0,73	0,12	0,14	0,11	<0.002
30\07	8,7	0,27	3,41	1,44	30,16	0,68	0,38	1,01	0,12	0,22	<0.005	0,088
31\07	3,2	0,12	1,25	0,32	31,57	0,69	0,31	0,37	0,094	0,30	<0.005	0,19
Стандарты												
44-G	10,3	0,089	1,68	1,24	44,17	3,15	1,99	1,10	0,68	0,48	0,034	
Аттестат	10,9	0,10	1,67	1,32	44,09	3,22	2,08			0,50	0,034	

Таблица 8.28 (окончание)

№ обр.	As	Ba	Co	Cr	Cu	Ni	Th	V	Zn	CO ₂	H ₂ O-	H ₂ O+
14\07	0,0032	0,168	0,165	0,016	0,0031	0,015	0,0010	0,0049	0,13	<0,2	0,79	2,49
14\07	0,0028	0,164	0,165	0,015	0,0033	0,013	0,0022	0,0052	0,13	<0,2	0,80	2,4
15\07	0,0063	0,348	0,206	0,02	0,0114	0,041	<0.0005	0,0041	0,23	<0,2	0,64	5,19
16\07	0,0066	0,213	0,167	0,014	0,0054	0,027	0,0007	0,0094	0,24	<0,2	0,88	3,58
17\07	0,0010	0,170	0,181	0,015	0,0022	0,018	0,0006	0,0021	0,17	<0,2	0,87	3,77
18\07	0,0042	0,176	0,201	0,014	0,0035	0,024	0,0015	0,0027	0,20	<0,2	0,68	3,36
19\07	0,0074	0,344	0,243	0,002	0,0115	0,026	0,0011	0,0475	0,21	<0,2	1,00	3,37
21\07	0,040	0,124	0,013	0,01	0,0017	0,044	0,0006	0,0072	0,021	<0,2	0,39	9,76
22\07	0,0047	0,168	0,088	0,019	0,0033	0,019	<0.0005	0,0027	0,23	<0,2	0,49	3,48
23\07	0,0055	0,145	0,035	0,019	0,0023	0,012	0,0007	0,0031	0,16	<0,2	0,39	2,52
24\07	0,0055	0,118	0,130	0,017	0,0015	0,029	0,0016	0,0052	0,35	<0,2	0,39	2,13
24\07-OB	0,0010	0,119	0,133	0,019	0,0024	0,032	<0.0005	0,0040	0,36	<0,2	0,40	2,10
25\07	0,0003	0,113	0,189	0,015	0,0028	0,079	0,0011	0,0057	0,30	<0,2	0,89	2,97
26\07	0,016	0,259	0,057	0,018	0,0095	0,018	0,0019	0,0201	0,022	1,12	2,49	8,03
27\07	0,0091	0,256	0,029	0,025	0,0129	0,021	0,0021	0,0203	0,031	0,58	1,22	7,01
28\07	0,012	0,408	0,066	0,017	0,0163	0,039	0,0006	0,0114	0,13	0,37	0,14	0,68
28\07-OB	0,0078	0,406	0,066	0,013	0,0159	0,037	0,0016	0,0114	0,13	0,38	0,15	0,70
29\07	0,028	0,163	0,063	0,035	0,0117	0,011	0,0032	0,023	0,004	0,86	1,82	12,64
30\07	0,017	4,71	0,130	0,002	0,0308	0,033	0,0010	0,0643	0,082	0,68	1,16	4,38
31\07	0,011	6,93	0,182	<0.001	0,0303	0,036	0,0011	0,097	0,104	0,38	0,54	3,40
44-G	Стандарты											
Аттестат	0,0046	0,711	0,006	0,009	0,0060	0,029	0,0013	0,0218	0,008			
	0,004		0,01			0,033						

Анализы выполнены в химической лаборатории Геологического института РАН, Москва.

течными и желваковыми выделениями. Оолитовые (и пизолитовые) породы занимают площади не менее первых квадратных километров (возможно – десятков километров) (фиг. 8.18, вклейка). С поверхности они сильно выветрелые, содержат много железа (см. фиг. 8.18 г, Mn – 16.26%, Fe – 18.03%; SiO₂ – 18.2%), но здесь же местами наблюдаются участки натечных и желваковых оксидов марганца, представляющих собой высококачественные марганцевые руды (см. фиг. 8.118 е, Mn – 60.40%, Fe – 0.010%, SiO₂ – 1.40%) (табл. 8.28).

Следует отметить, что кроме оолитовых руд в рассматриваемом районе наблюдаются также выходы натечных и желваковых оксидов марганца, часто с высокими содержаниями железа. Примеры рудопроявлений (и неразрабатываемых месторождений) показаны на фиг. 8.19 (вклейка).

Сегодня мы не располагаем никакими данными о геологическом положении и строении рудного(ых) горизонта(ов), мощности и распространении. Неясен также состав материнских пород, по которым образовались оксидные марганцевые руды двух морфологических типов: 1) оолитовых (и пизолитовых) и 2) натечных образований в виде корок, которые во многих местах бронируют поверхность обнажений.

Можно полагать, что оксиды марганца оолитового типа имеют широкое площадное распространение в виде либо стратифицированного пласта или покровного горизонта в составе латеритной коры выветривания мощностью предположительно не менее первых метров. Площади их развития могут занимать значительные пространства и соответствовать средним и, не исключено, крупным месторождениям.

В практическом отношении важен второй тип руд – оксиды марганца в виде натечных форм, которые часто бронируют поверхность. Руды характеризуются высоким содержанием марганца и низким – железа.

Количество и соотношение описанных типов руд на рудопроявлениях (месторождениях?) сегодня оценить не представляется возможным. Для этого необходимо проведение геологоразведочных работ.

Отдельную группу месторождений кор выветривания могут составлять марганцеворудные тела заполнения карстовых воронок. Процесс аккумуляции оксидов марганца в карстовых полостях развит во многих регионах земной суши. Однако промышленные скопления марганцевых руд этого типа в зоне гипергенеза довольно редки. Одним из регионов развития месторождений такого генезиса могут быть месторождения Западной Австралии (район Вуди-Вуди). Здесь рудные тела имеют незначительные размеры (первые сотни метров), по форме близки к изометричным, сложены высококачественными (в промышленном отношении) оксидами марганца (фиг. 8.20, вклейка).

Известным районом распространения марганцевых руд, заполняющих карстовые полости, безусловно, является также серия месторождений марганцеворудного района Постмасбург (ЮАР). И.М. Варенцов их формирование рассматривает в качестве модельного [Varentsov, 1996].

Глава 9

ИЗОТОПНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ ПОРОД И РУД

Рассмотренные выше основные модели образования первичных (не метаморфизованных и не преобразованных в условиях гипергенеза) марганцевых руд свидетельствуют о том, что марганценакопление происходило в осадочно-породных бассейнах с разным режимом седиментации, в разных палеотектонических и палеоклиматических обстановках, приурочены к разрезам терригенно-, хемогенно- и биогенно-осадочных и вулканогенно-осадочных пород, и марганецсодержащие породы (и руды) были образованы на разных стадиях седименто- и литогенеза.

Первичные марганцевые руды представлены широким спектром минералов карбонатов и оксидов марганца, в которых железо часто присутствует в изоморфной смеси с марганцем. Карбонатная форма марганца в рудах (первичных марганцевых породах) в составе известных месторождений (не исключено, что это относится и к месторождению Маматван, ЮАР) безусловно преобладает. В генетическом отношении практически все природные карбонаты марганца, в том числе и марганцевые руды, аутигенны, т.е. были образованы на постседиментационной стадии литогенеза (в широком понимании этого термина).

Модель образования карбонатных марганцевых руд, приуроченных к осадочным породам, детально разработана Н.М. Страховым с соавторами [1968] и его последователями на примере олигоценовых месторождений Восточного Паратетиса. Показано, что процессы аутигенного образования карбонатов марганца в зоне диагенеза протекают при активном участии углекислоты, образующейся при микробном окислении органического вещества.

Следует отметить, что исключением из этого правила могут служить, вероятно, марганцевые и марганецсодержащие породы некоторых рудопроявлений Пай-Хоя [Кулешов, Беляев, 1999; Старикова и др., 2004; Старикова, Кулешов, 2009; Старикова, Завилейский, 2010; Старикова, 2012] и, возможно, Квирильского (Грузия) месторождения, где роль окисленного углерода органического вещества в их формировании незначительна.

Чётко прослеживается пространственная и во многих случаях генетическая связь месторождений марганца и углеродистых формаций, которая отмечается уже начиная с докембрия: в архее Анабарского щита (хапчанская серия), графитовой серии Мадагаскара, в протерозое КМА (тимская свита, Тим-Ястребовская структура), ампели-

ты Габона (месторождение Моанда), бирримской серии Ганы (Нсута), серии амапа Бразилии (месторождение Сера-ду-Навио) и ряда других докембрийских формаций. Углеродсодержащие породы (углеродистые сланцы) присутствуют в разрезах пород многих месторождений марганца фанерозоя. Это позволило ряду исследователей предложить модели формирования марганцевых руд, ассоциирующих с углеродистыми фациями осадков [Гурвич, 1980; Polgari et al., 2009 и др.].

Изотопный состав углерода и кислорода. Результаты изотопных исследований карбонатов марганца древних (месторождения Южно-Украинского бассейна, Мексики, Венгрии, Китая и др.) [Кулешов, Домбровская, 1988; Okita, Shanks, 1988; Okita et al., 1988; Polgari et al., 1991; Кулешов, 2001 и др.] полностью подтвердили представления Н.М. Страхова и его последователей о механизме образования этого типа руд в условиях раннего диагенеза.

Одной из характерных особенностей рассмотренных примеров карбонатов марганца является то, что все они без исключения характеризуются более лёгким изотопным составом углерода по сравнению с осадочными морскими карбонатами. Значения $\delta^{13}\text{C}$ для них опускаются до величин, близких (или в некоторых случаях даже аналогичных) углероду органического вещества, а в ряде случаев даже ниже, характерных для углерода углеводородов нефтяного ряда и метана [Кулешов, Брусницын, 2004].

Обилие углеродистого вещества, сульфидов, наличие родохрозита и сидерита в марганецсодержащих породах свидетельствует об ярко выраженных восстановительных условиях образования исходного осадка. Первичные углеродистые или могли накапливаться как в условиях нормально аэрируемого бассейна, так и в бассейнах с сероводородным заражением. Последние являются мощными «аккумуляторами» марганца, привносимого в бассейн седиментации. В случае поступления таких вод в мелководные зоны бассейна в зону аэрации можно ожидать выпадения в осадок растворенного марганца в виде оксидов. Эта точка зрения сегодня широко поддерживается многими исследователями применительно к разным месторождениям марганца.

Следует отметить, что в природе собственно осадочные карбонаты марганца, т.е. те, которые выпадали непосредственно из толщи озерной или морской воды (химическим путём или с участием организмов), не распространены. Практически все они аутигенны, и их образование происходит внутри осадка на ранних стадиях диагенеза и (или) позже – катагенеза (позднего диагенеза), в результате перераспределения уже заключенного в самом осадке марганца (вероятно, в форме оксидов) либо привноса новых порций марганца (характерно для катагенеза).

Однако при изучении геохимии изотопов карбонатов марганца в конкретных месторождениях обнаруживаются факты, которые трудно объяснить, применяя механизм только диагенетического образования марганцевых руд. Это в первую очередь относится к закономерностям формирования изотопного состава кислорода. Так, значительная часть карбонатных марганцевых руд изученных нами месторождений, а в некоторых случаях даже преобладающая (Пайхойские, Чиатурское, Квирильское), характеризуется низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$, не свойственными диагенетическим карбонатам нормально-осадочного морского генезиса. Это свидетельствует о том, что они были образованы в иных условиях. Такие изотопные отношения могут быть обусловлены либо повышенными температурами, либо более лёгким изотопным составом кислорода системы (среды) рудообразования. По всей видимости, эти два фактора во многих случаях являются определяющими, но в конкретных геологических объектах могут быть проявлены в разной степени.

Это означает, что значительная часть карбонатов марганца была образована в условиях, когда уже была утрачена связь поровых вод марганецсодержащего осадка с придонными водами, т.е. их образование происходило на стадиях позднего диагенеза (катагенеза). На этом этапе геологической жизни осадка уже прекратились обменные процессы водой толщи самого осадка с придонными водами бассейна седиментации. Здесь процесс аутигенного карбонатообразования протекает, по-видимому, при более высоких температурах и вовлекаются новые источники углекислоты и воды, которые по изотопным характеристикам углерода и кислорода отличаются от тех, которые господствуют в зоне раннего диагенеза.

Углекислотно-водные растворы зоны катагенеза могут иметь разную природу [Холодов, 1982а, б; Махнач, 1989]. Однако в марганцеворудном процессе во многих случаях принимают участие, по всей видимости, растворы элизионного происхождения во многих случаях генетически связанные, по-видимому, с зонами нефтегазовой генерации. Принципиальная возможность такого процесса ранее достаточно полно была рассмотрена в научной литературе на примере разных геологических объектов [Холодов, 1982б; Павлов, 1989; Парагенезис..., 1990; Павлов, Домбровская, 1993; Кулешов, Домбровская, 1997б].

Однако следует подчеркнуть, что хотя и отмечается парагенетическая ассоциация месторождений марганца (в некоторых случаях – и железа) с нефтегазоносными бассейнами, прямая генетическая связь их неочевидна. По-видимому, генетическая связь месторождений марганца с нефтяными водами (точнее – с растворами, обогащенными водорастворимыми углеводородами и продуктами метаморфизма органического вещества) носит более сложный характер и заключается в совместной геохимической эволюции органического и рудного (марганцеворудного) вещества на определенном этапе в истории развития самих осадочно-породных элизионных бассейнов.

Связь геохимической истории марганца и органического вещества на примере изученных месторождений достаточно сложная. Обогащение марганцем исходного осадка во многих случаях начинается уже на стадии седименто- и диагенеза и активно продолжается позже – при катагенезе. Поэтому сформированные на разных этапах литогенеза марганцеворудные отложения отличаются характерными именно для данного этапа (стадии) геохимическими, в том числе и изотопными, особенностями и взаимоотношением Mn и органического вещества.

Наиболее распространенной точкой зрения является генетическая связь месторождений марганца с нефтяными водами [Парагенезис..., 1990;]. В некоторых случаях, по-видимому, это возможно [Кулешов, Домбровская, 1997б]. Однако, если эта связь является определяющей при формировании марганцевых месторождений, то на фоне широкого распространения нефтегазовых месторождений разного масштаба (нефтегазоносные бассейны, провинции, области, районы, месторождения) мы должны были бы чаще обнаруживать (по крайней мере пространственную приуроченность) месторождения и рудопроявления марганца в нефтегазоносных районах. В реальности этого не отмечается. Месторождения марганца в таких бассейнах – достаточно редкое явление. Поэтому начало совместной геохимической истории (эволюции) органической CO_2 и растворенного марганца следует искать, по-видимому, на более ранних этапах метаморфизма ОВ, т.е. до возникновения (и, по-видимому, разрушения) собственно нефтяных месторождений.

Следует также отметить, что участие катагенных (элизионных, нефтяных и др.) вод в марганцеворудном процессе на уровне современных геологических знаний все

же остается в рамках принципиальной возможности. Не всегда ясен механизм обогащения таких вод рудными компонентами (Fe, Mn, P, Pb, Zn, Cu, Ba и др.). Неясно также – на каких этапах катагенеза это происходит. Предстоит выяснить также основные закономерности миграции рудных растворов и «сбрасывания» рудного вещества во вмещающие отложения. По сути дела, во многих случаях элизонные процессы (например, развитые в нефтегазоносных бассейнах) представляют собой сложную многокомпонентную геохимическую систему, включающую в себя химические особенности глинистых, карбонатных и галогенных отложений и заключенного в них органического вещества. В условиях глубокого погружения (более 3–4 км) при повышенных температурах и давлениях в зависимости от конкретного геологического положения (мощность и состав осадочных толщ, глубина погружения, структурно-тектоническое положение элизонного нефтегазоносного бассейна, тектоническая активность района и др.) будут происходить разные по интенсивности процессы преобразования химического состава исходного осадочного вещества с образованием новых аутигенных минералов и формированием состава катагенных вод, в том числе и обогащенных марганцем и другими рудными компонентами. Все эти вопросы требуют дальнейшего специального изучения, поскольку являются наиболее важными при поисковых работах на марганцеворудное сырье.

Многие вопросы эволюции подвижных углекислотно-водных систем, состава и путей миграций катагенетических флюидов в пределах осадочно-породных бассейнов для разных стадий литогенеза до сих пор еще не изучены. Огромные запасы углеводородов и марганца в пределах элизонных бассейнов и их совместная геохимическая история не могли не отразиться на геохимических характеристиках и балансе вещества в пределах месторождений. Примером этого может служить, по-видимому, отчетливая взаимосвязь ресурсов марганца и изотопного состава углерода рудных карбонатов на крупнейших месторождениях стран СНГ (рис. 9.1). Из этого рисунка следует, что роль окисленного углерода углеводородов является определяющей при формировании масштабов месторождений.

Таким образом, изотопные данные по углероду и кислороду для пластовых месторождений марганца, залегающих в осадочных толщах, позволяют выделить два генетических типа первичных карбонатных марганцевых руд и, соответственно, два типа месторождений (по преобладающему типу руд). К первому из них относятся собственно диагенетические (или осадочно-диагенетические). Представителем таких руд могут быть руды, развитые в пределах месторождений Никопольского марганцеворудного бассейна и Мангышлакского месторождения. Сюда же можно отнести и руды Безмошицкого проявления, а также, по-видимому, месторождения Североуральской группы, которые в изотопном отношении до сих пор еще не изучены. Механизм образования этих руд является классическим, детально изучен и освещен в работах Н.М. Страхова и его последователей.

Карбонатные марганцевые руды второго типа отличаются по изотопному составу кислорода от диагенетических и были образованы позже – по-видимому, на стадии катагенеза. Они представляют собой либо конкреционные (пайхойские), либо метасоматические образования (преобладающая часть руд Квирильского и Чиатурского и, по-видимому, Усинского месторождений и некоторых месторождений Китая). В генетическом отношении эти руды представляют собой результат, как правило, неоднократного привноса в зону месторождения рудных углекислотно-водных растворов с образованием того или иного количества генераций карбонатов (в том числе и неруд-

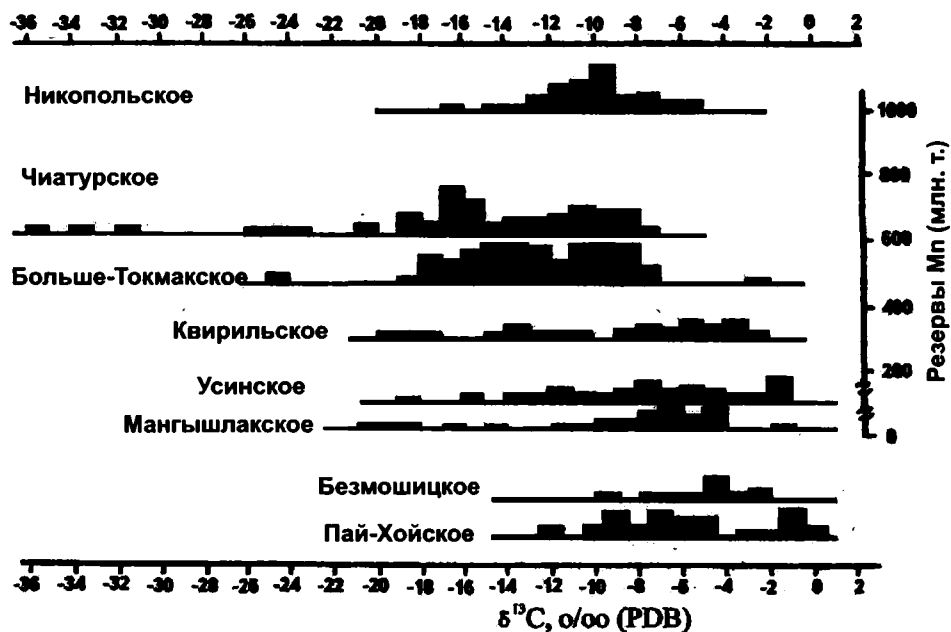


Рис. 9.1. Зависимость изотопного состава углерода (гистограммы величин $\delta^{13}\text{C}$) и запасов марганца в некоторых месторождениях России и стран СНГ.

ных). В результате карбонаты разных стадий (или этапов) различаются между собой как по изотопным, так и по химическим характеристикам. Например, для пайхойских и чиатурских руд можно выделить несколько таких генераций.

Выделение второго типа руд позволяет значительно расширить поисковые критерии на марганцеворудное сырье и увеличить перспективы обнаружения новых месторождений марганца (преимущественно в форме карбонатов).

Одним из основных вопросов при изучении происхождения месторождений марганцевых руд, как известно, является выяснение источника марганца. Изотопные данные по углероду и кислороду в решении этого вопроса могут дать лишь косвенную, дополнительную информацию, связанную с природой углекислотно-водных рудоотлагающих систем – растворов и растворенного в них вещества.

Как было показано выше, в природе не существует собственно осадочных карбонатов марганца, т.е. тех, которые выпадали бы непосредственно из толщи озерной или морской воды. Все они аутигенны, и их образование происходит внутри осадка на стадии раннего диагенеза в результате перераспределения уже заключенного в самом осадке марганца (вероятно в форме оксидов), либо позже, при катагенезе. В последнем случае марганец обычно привносится с (гидротермально?-)метасоматическими растворами.

Если принимать элизионное происхождение катагенетических вод, участвующих в марганцеворудном карбонатообразовании, и учитывать тот факт, что этот процесс происходит при определяющей роли углекислоты окисленных углеводородов ($\text{C}_{\text{орг}}$),

то выявляется генетическая связь этих вод с зонами газо- и нефтеобразования. В этом случае катагенетическая природа рудного вещества не вызывает сомнений. Вопрос заключается в том, насколько велико влияние в балансе рудного вещества разгружающихся рудоносных (вернее, обогащенных рудными и нерудными компонентами) катагенетических растворов в зоне диагенеза и катагенеза по сравнению с материковым сносом. По нашему мнению, для многих крупных месторождений марганца, таких как Чиатурское, Квирильское, Мангышлакское, Усинское, может быть, в какой-то степени и Никопольское, безусловно следует отдать предпочтение катагенетическому источнику.

Преобладающей формой образования первичных оксидных марганцевых (и железомарганцевых) руд являются оолиты и пизолиты (месторождения: Чиатурское, Грузия; Никопольское, Украина; Мангышлакское, Казахстан и др.). Они приурочены к хорошо аэрируемым мелководным прибрежно-морским участкам и образованы в окислительной обстановке. Поступающие в прибрежные зоны водоемов (морские и пресноводные) растворенные соединения марганца в этих условиях образуют нерастворимые соединения оксидов и гидроксидов Mn^{4+} , которые выпадают с осадок, по-видимому, микробиальным путем (при участии микробов *Metallogenium* и др.).

Можно полагать также, что в случае субмаринной разгрузки металлоносных гидротерм образование гидротермально-осадочных месторождений марганца также протекает при активном участии микроорганизмов.

Изотопный состав стронция. Изотопное отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в карбонатах марганца может служить дополнительным критерием условий и источника вещества при их образовании. Нами (В.И. Виноградов, М.И. Бужайте, ГИН РАН, Москва) были выполнены определения изотопно-стронциевых отношений в карбонатных марганцевых рудах олигоценых месторождений Восточного Паратетиса: Никопольского (Украина), Больше-Токмакского (Украина), Чиатурского (Грузия) и Квирильского (Грузия) (табл. 9.1). Общий разброс этих отношений оказался значительным – от 0.7073 до 0.7109.

Если считать, что отношение $^{87}Sr/^{86}Sr$ в аутигенных карбонатах осадков зоны раннего диагенеза бассейнов олигоценного возраста должно соответствовать этому отношению в морской воде, тогда это отношение для изученных марганцевых образований должно располагаться в интервале 0.7075–0.7081 [Veizer, Compston, 1974; Palmer, Elderfield, 1985; Koernick et al., 1985]. Измеренные отношения во многих случаях выходят за пределы этого интервала. Наиболее низкие оказались в породах Квирильского, а наиболее высокие характерны для пород Никопольского, Больше-Токмакского и, в одном случае, для Чиатурского месторождений.

Низкие отношения изотопов стронция обусловлены, возможно, последующей проработкой вмещающих и рудных пород гидротермальными растворами, имевшими связь с магматическими (глубинными) породами, и которые характеризовались отношением $^{87}Sr/^{86}Sr$ ниже, чем в породах олигоценного возраста.

Высокие отношения $^{87}Sr/^{86}Sr$, превышающие значения 0.7081, свидетельствуют о присутствии в составе марганцевых пород радиогенного стронция. Можно полагать, что это является следствием привноса ^{87}Sr в систему терригенных осадков олигодена рудоотлагающими растворами в процессе образования и преобразования марганцевых карбонатов.

Широкий разброс отношений $^{87}Sr/^{86}Sr$ в изученных марганцевых и марганецодержащих породах подтверждает полистадийность формирования руд месторождений и в целом согласуется с данными по изотопному составу углерода и кислорода.

Таблица 9.1

Изотопный состав стронция в карбонатных марганцевых породах

№ образца	Характеристика образца	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1619	<u>Никопольское м-ие</u> , Александровский карьер. Окисно-карбонатная руда; карбонат.	0.7080
1622	То же, там же.	0.7084
1622a	«	0.7089
1623	Там же, рыхлый бурый карбонат марганца	0.7080
1624	Там же, плотный карбонат темно-серого цвета	0.7086
1625	Там же. Карбонатная марганцевая порода («бедная руда»).	0.7097
1628	<u>Больше-Токмакское месторождение</u> ; уч. Северный. Скв. 5512, гл. 93.5 м. Кусковая карбонатная руда.	0.7086
1629	Там же; гл. 94.6 м. Руда кавернозно-ячеистая.	0.7084
1630	Там же; гл. 95.0 м. Кавернозная карбонатная марганцевая порода.	0.7109
1631	Там же; гл. 95.4 м. Кусковая руда.	0.7092
1632	Там же; гл. 95.65 м. Кусковая карбонатная кавернозная руда.	0.7096
1632a	Там же, то же.	0.7079
1633	Там же; гл. 106.9 м. Комковая руда.	0.7082
1645	<u>Квирильское м-ие</u> , уч. Родинаули (Терджольская ГРП), скв. 519, гл. 587.95 м. Железо-марганцевые оолиты.	0.7073
1646	Там же, то же; гл. 587.7 м. Цементирующий розовый карбонат марганца.	0.7077
1703	<u>Чигатурское м-ие</u> , нагорье Дарквети, участок № 4. Крупнооолитовый известняк, оолиты.	0.7080
1727	Там же, черно-бурая окисная руда.	0.7079
1733	Там же, карбонатная руда.	0.7082
1736	Там же, оксиды марганца.	0.7077

Для окончательного выяснения причин обогащения радиогенным изотопом стронция карбонатов марганца и их особенностей необходимо знать концентрации рубидия и стронция в породах (что выходило за рамки наших предшествующих работ).

О терминологии. При классификации карбонатных марганцевых руд по генетическому признаку мы сталкиваемся с рядом трудностей. Они обусловлены как историческим фактором, так и, во многих случаях, неопределенностью многих геологических терминов. Существующие в научной литературе названия генетических типов марганцевых руд не отражают условия их образования и источник вещества. Например, распространенный в отечественной литературе термин «осадочно-диагенетический», свидетельствует об образовании карбонатов марганца в условиях диагенеза за счет экзогенного источника марганца, т.е. прошедшего через стадию осадочного процесса. При этом имеется в виду, что применительно к карбонатам марганца мы имеем дело лишь с экзогенным источником марганца, находившимся в осадке исходно в форме оксидов, а в условиях диагенеза преобразованным в карбонаты.

По-видимому, применительно к карбонатам марганца также не следует соглашаться и с определением, предложенным Д.И. Павловым и Ж.В. Домбровской [1993] – «катагенно-осадочный (литогенный)», поскольку никак не отражает условия образования самих марганцевых руд, а указывает только на природу марганца, поступившего в осадок. Это же относится и к терминам «гидротермально-осадочный», «вулканогенно-осадочный» и др. Например, в приставке «гидротермальный» не содержится информации ни о природе растворов, ни о происхождении их минерализации. Эти растворы могут иметь как катагенетическое происхождение, так и быть связанными с процессами вулканизма.

Можно полагать, что для карбонатных руд первого типа, образованных в условиях диагенеза, в название (определение) безусловно должны входить слова «диагенетический», а позже, второго типа, – «катагенетический» (или элизионный), поскольку карбонаты марганца аутигенны и образованы только в условиях диагенеза и/или катагенеза. Нет признаков образования изученных пластовых карбонатных марганцевых руд в терригенно- и вулканогенно-карбонатных комплексах ни осадочным, ни тем более гидротермальным (для карбонатов) путем.

Далее, в названии того или иного типа карбонатных марганцевых руд должно быть отражено происхождение (источник) марганца. Например, диагенетические карбонаты марганца могут подразделяться на осадочно-диагенетические, гидротермально-диагенетические (также и гидротермально-осадочные для осадков с исходными высокими содержаниями оксидов марганца) и т.д.; иными словами, каким бы ни был источник марганца (гидротермальный, материковый снос и др.), свою окончательную форму в виде карбонатов марганца порода приобрела на стадии диагенеза.

Таким образом, рассмотренные выше примеры формирования месторождений марганцевых руд разных генетических типов (см. гл. 8) могут служить, по мнению автора, модельными и быть использованы при интерпретации геологических данных для других, уже известных, и поисков новых месторождений марганца. Можно выделить следующие главные закономерности условий образования марганцевых руд и пород.

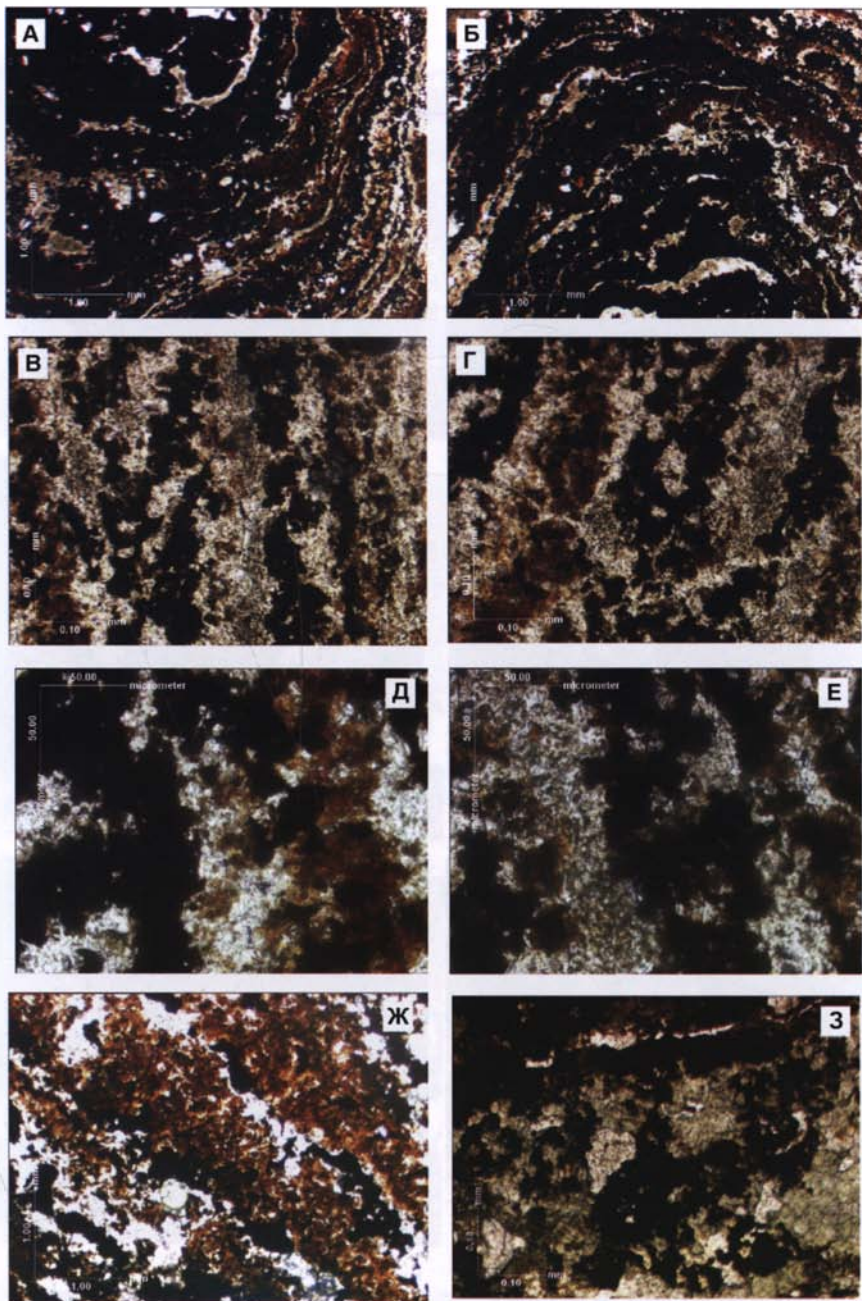
1. Первичные марганцевые породы и руды наиболее важных в практическом (экономическом) отношении месторождений представлены карбонатами и гидроксидами марганца, которые образованы в осадочно-породных бассейнах и парагенетически (во многих случаях и генетически) тесно связаны с осадочными и вулканогенно-осадочными породами. Минеральная форма отлагающихся соединений марганца обусловлена господствующими физико-химическими условиями (Eh, pH и др.) в разных зонах бассейна седиментации или на той или иной стадии литификации исходного осадка (литогенеза). Первичные оксиды марганца образуются в среде с высоким окислительным потенциалом (Eh) преимущественно в прибрежных зонах мелководья или на дне бассейнов при субмаринной разгрузке гидротерм, а карбонаты марганца аутигенны и формируются внутри самого осадка в восстановительных условиях.

2. Образование карбонатов марганца происходит внутри осадка на стадиях диагенеза и (или) катагенеза в результате перераспределения заключенного в самом осадке марганца либо привноса новых порций марганца в среду уже литифицированного осадка на стадии позднего диагенеза (син. – катагенеза, эпигенеза). Собственно осадочные карбонаты марганца, т.е. те, которые выпадали непосредственно из толщи озерной или морской воды, в природе не распространены.

3. Общей закономерностью образования карбонатов марганца в условиях раннего диагенеза является неперенное участие в этом процессе микробиально окисленного углерода органического вещества, а для карбонатов марганца постраниадиагенетических стадий (этапов) литогенеза – изотопно легкой углекислоты, образованной при метаморфизме (деструкции) органического вещества в условиях погружения осадочных толщ на глубину (в том числе – на разных этапах нефте- и газогенерации). Захороненное органическое вещество на постседиментационных стадиях преобразования осадка способствует концентрации марганца до рудных скоплений.

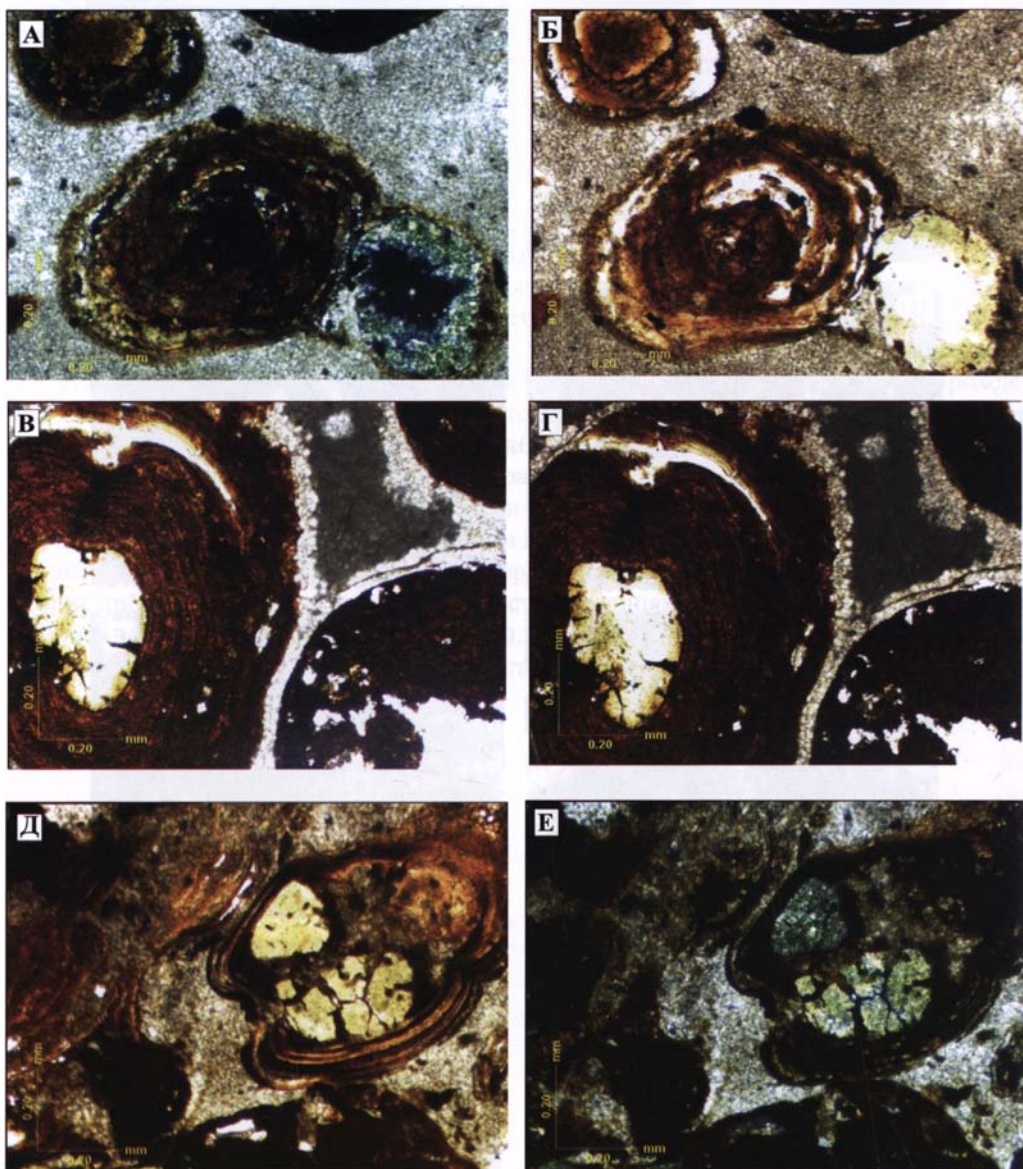
4. Концентрация марганца до масштабов месторождений происходит главным образом в экзогенных условиях – на границах раздела атмосфера–порода (зона гипергенеза) и на осадочно-диагентическом (ранний диагенез), в меньшей степени – на последующих этапах литификации исходного осадка и преобразования осадочной или вулканогенно-осадочной породы – позднего диагенеза (диагенез погружения, конкрециеобразование).

5. Наиболее ценные в промышленном (экономическом) отношении месторождения марганца сегодня представлены месторождениями древних и современных кор выветривания (зона гипергенеза), и прежде всего приэкваториальных областей стран Южной Америки, Африки, а также Австралии и Индии. Поэтому эти области безусловно являются наиболее перспективными на обнаружение новых месторождений качественных руд (например, Бразильский и Гайанский щиты Южной Америки, докембрийские породы запада Центральной Африки и др.). Марганцевые «шляпы» кор выветривания развиты также и на многих месторождениях с гумидным климатом других районов земной суши (Урал, Сибирь и пр.). Но по масштабам развития зон с богатыми содержаниями марганца последние существенно уступают приэкваториальным.



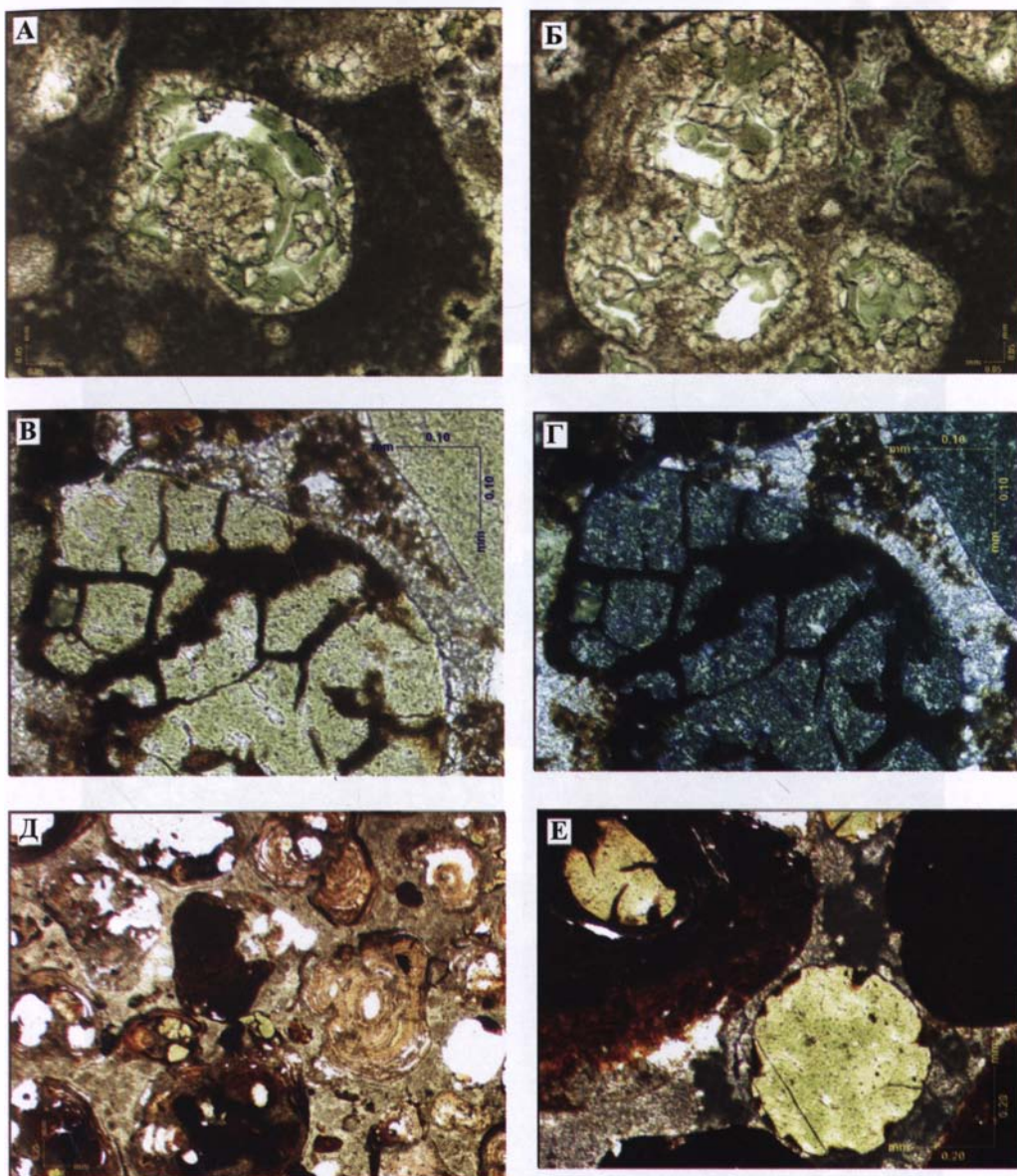
Фиг. 5.1. Строение карбонатно-оксидных оолитов оз. Пуннус-Ярви (фото шлифов при разных увеличениях).

А-Е – образец 1847, при разных увеличениях; отчетливо видно концентрическизональное строение (А-Г – в проходящем свете, Д-Е – при скрещенных николях); Ж-З – обр. 1844, при скрещенных николях.



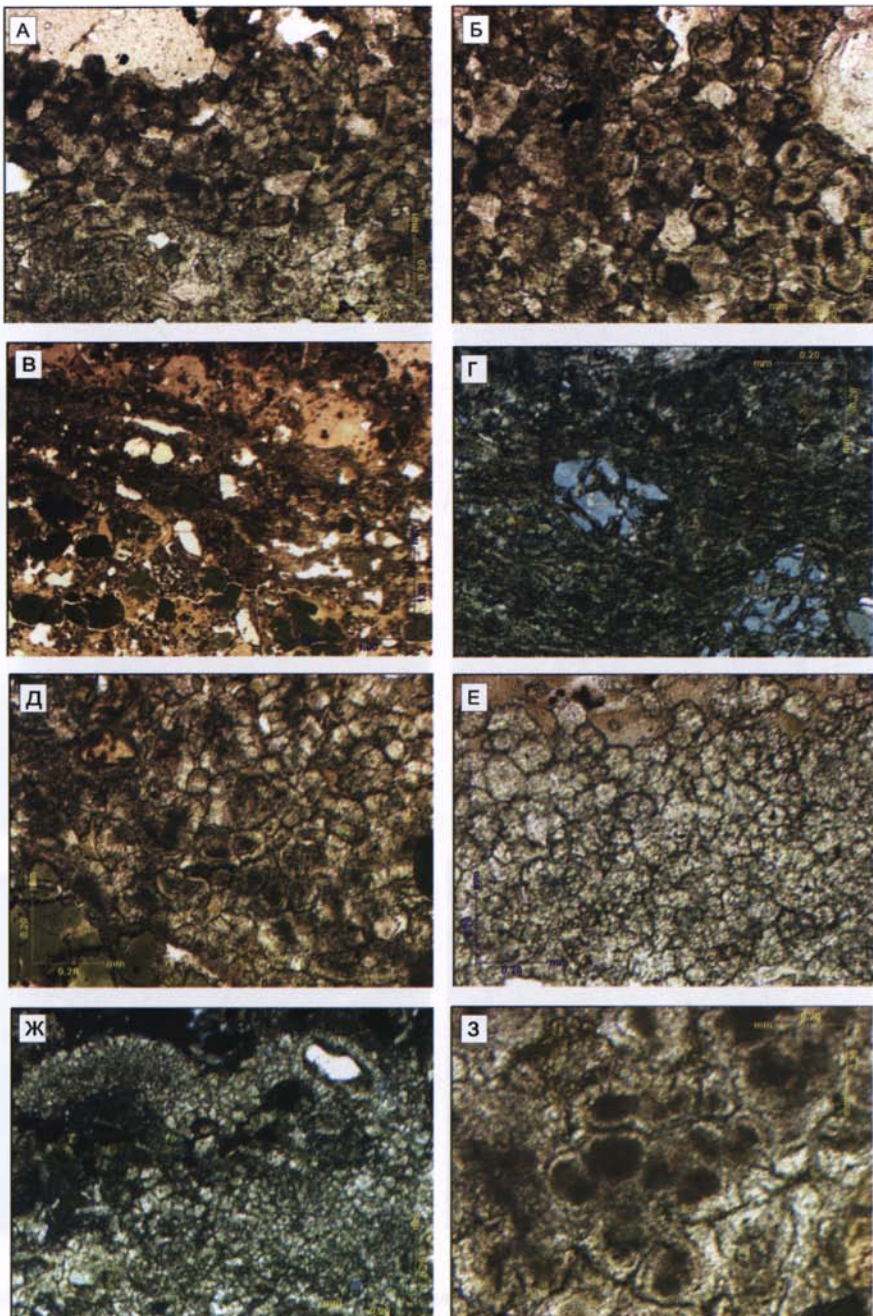
Фиг. 8.1. Фотографии шлифов железомарганцевых оолитов Безмошицкого проявления (Северное Предтимање).

А-Б – проба 3088 (А – николи параллельны, Б – николи скрещены); В-Г – проба 3081 (А – николи параллельны, Б – николи скрещены); Д-Е – проба 3067 (Д – николи параллельны, Е – николи скрещены).



Фиг. 8.2. Фотографии шлифов зерен глауконита в породах Безмошицкого проявления (Северное Предтимање).

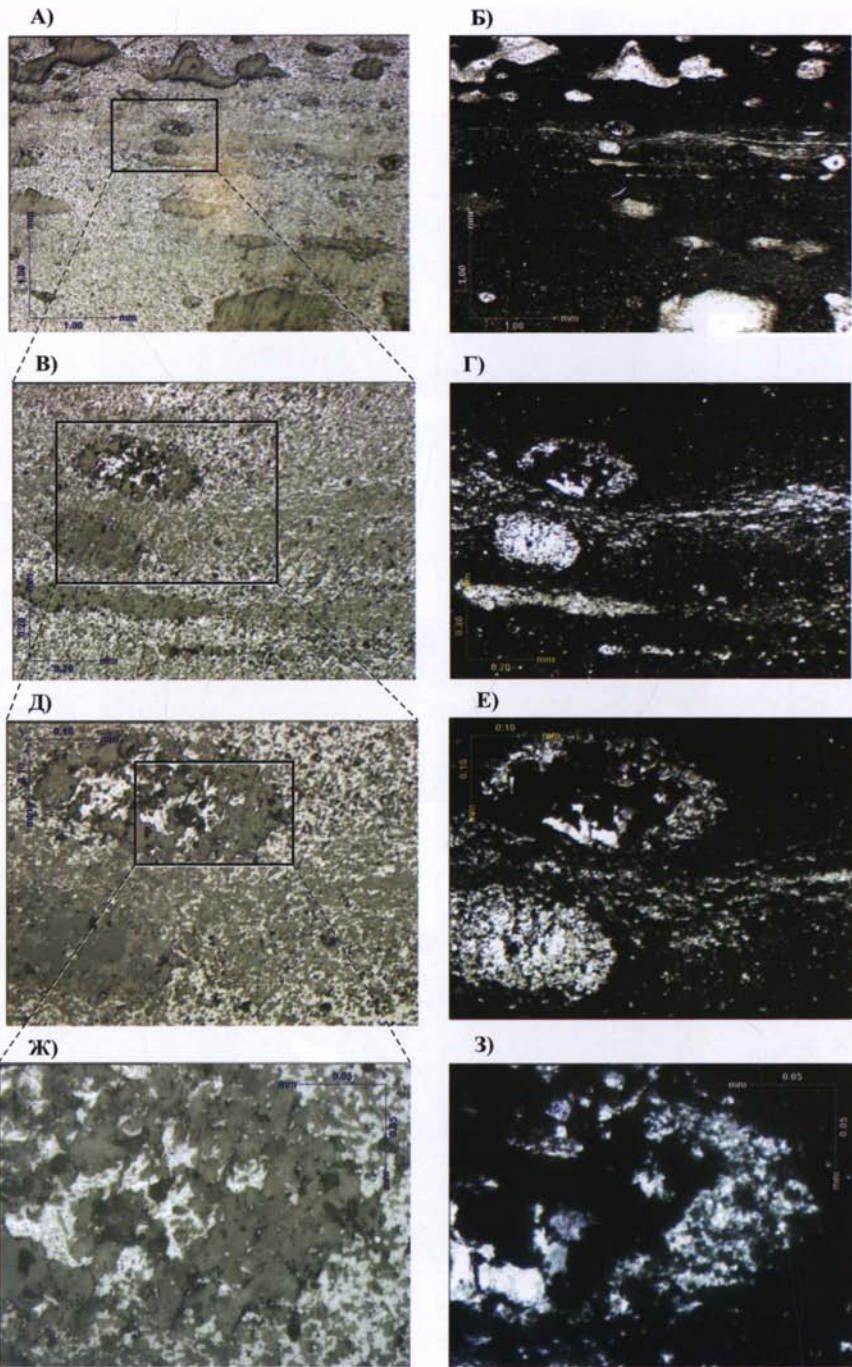
А – проба 3985, николи параллельны; Б – проба 3077, николи параллельны; В-Г – проба 3081 (В – николи параллельны, Г – николи скрещены); Д – проба 3067, николи параллельны; Е – проба 3081, николи параллельны.



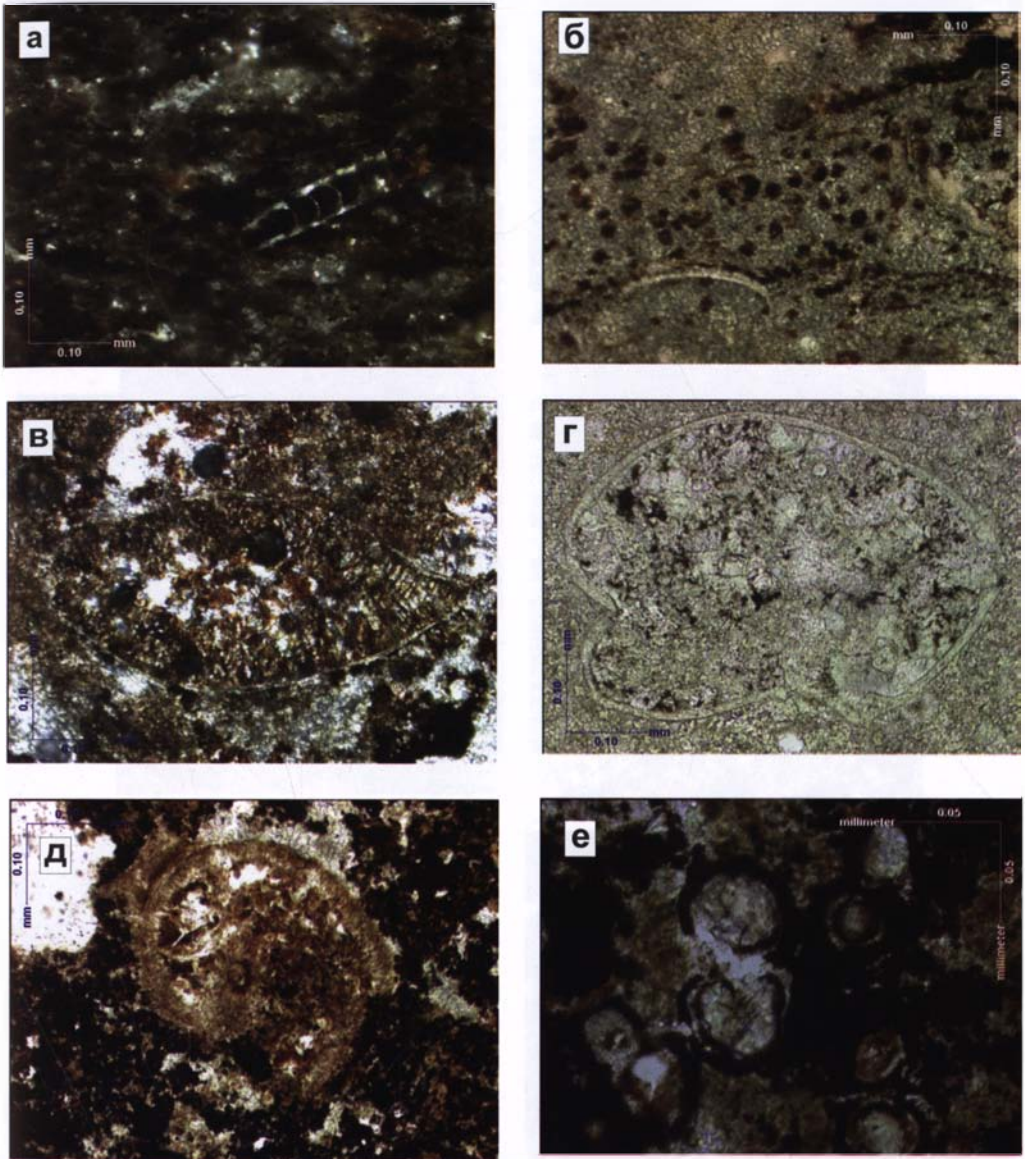
Фиг. 8.3. Фотографии шлифов марганцевых карбонатных руд Тынинского месторождения. А-Г – разные участки обр. 5994 (А-В – николи параллельны, Г – николи скрещены; А, Б, Г – увеличение 10, В – увеличение 20); Д-З – разные участки обр. 5995 (Д, Е, З – николи параллельны, Ж – николи скрещены; увеличение 10).



Фиг. 8.4. Месторождение Маматван, общий вид рудной толщи.
а – общий вид юго-западной части карьера (на горизонте видна вышка м-ния Миддельплаатс);
б – общий вид стенки карьера, темное – толща браунитовых лютитов; в – общий вид рудной толщи.

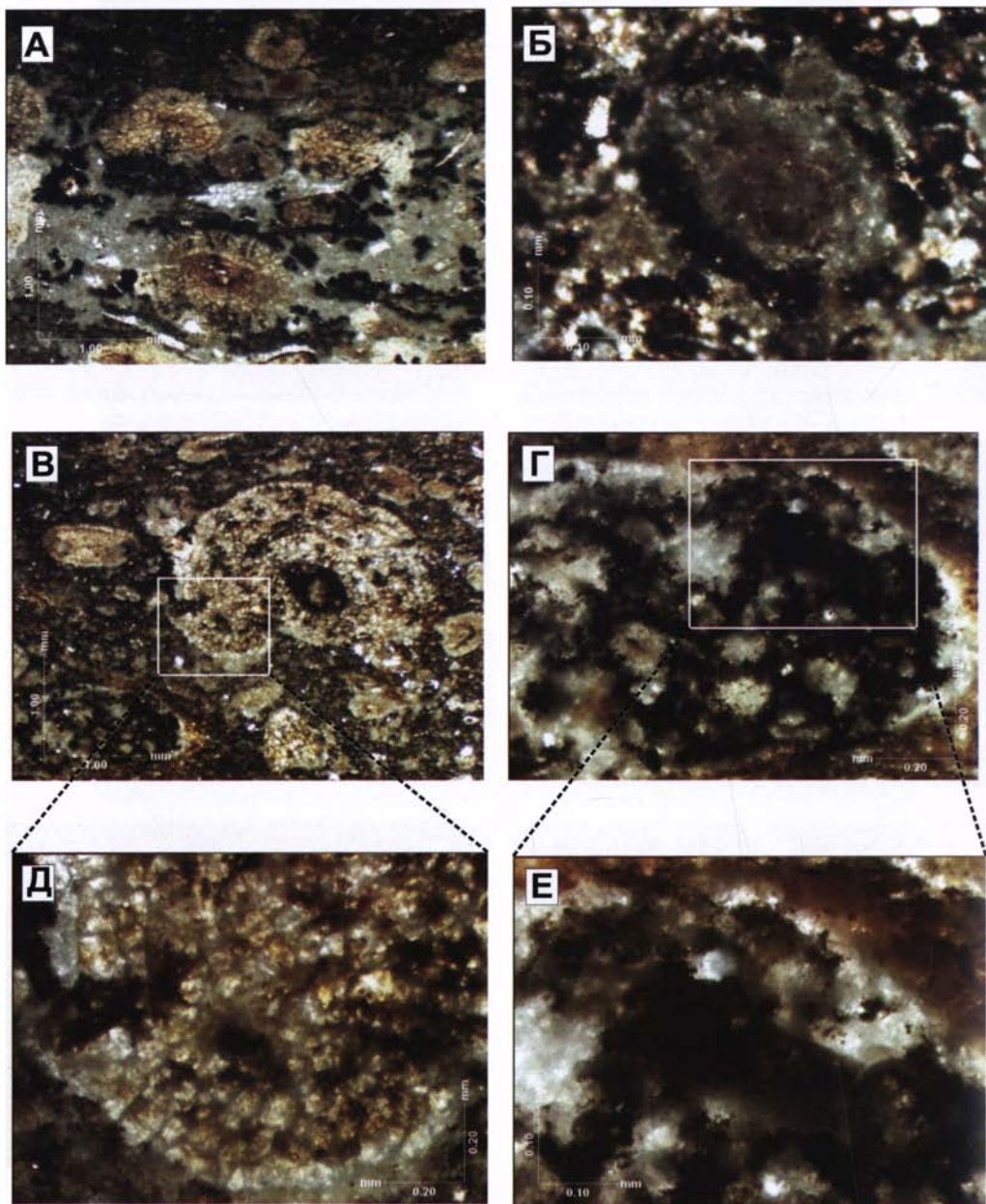


Фиг. 8.5. Микрофотографии шлифов обр. 2/04 в отраженных (А, В, Д, Ж) и проходящих (Б, Г, Е, З) лучах при разных увеличениях. В отраженных лучах: светлое – оксиды марганца, темное – карбонаты; в проходящих: светлое – карбонаты, темное – оксиды марганца.

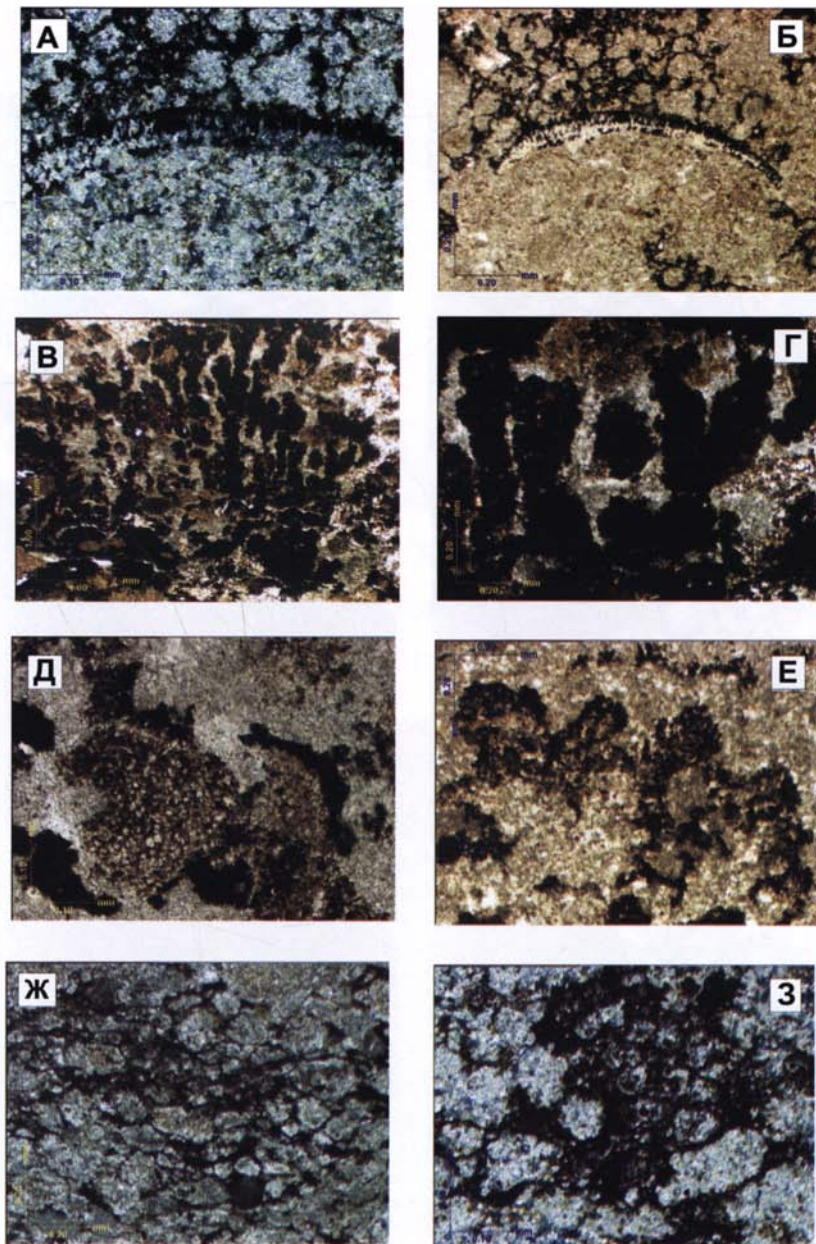


Фиг. 8.6. Остатки мелких створок остракод и фораминифер, омарганцованные; фотографии шлифов (николи +).

А – фораминифера (обр. 14а/03); Б – обломок створки остракоды (обр. 14а/03); В – остракода (обр. 8/03); Г – остракода (обр. 3/04); Д – фораминифера (обр. 10/03); Е – скопление остатков мелких фораминифер (?) (обр. 10/03).

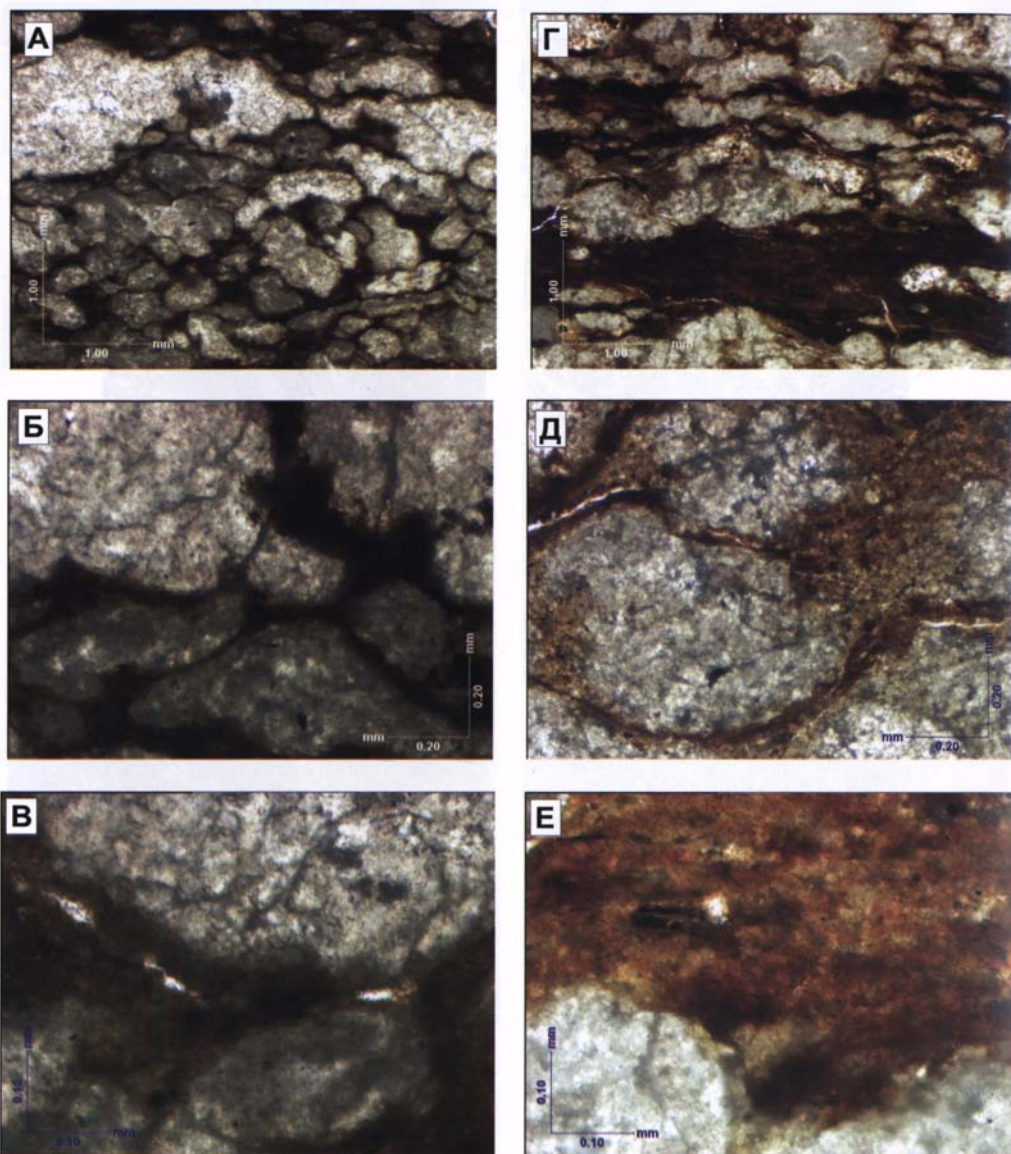


Фиг. 8.7. Строение и характер омарганцевания оолитов и ооидов при разных увеличениях (обр. 14а/03, николи +).
 А, Б, В – оолиты; Г, Д, Е – ооид.

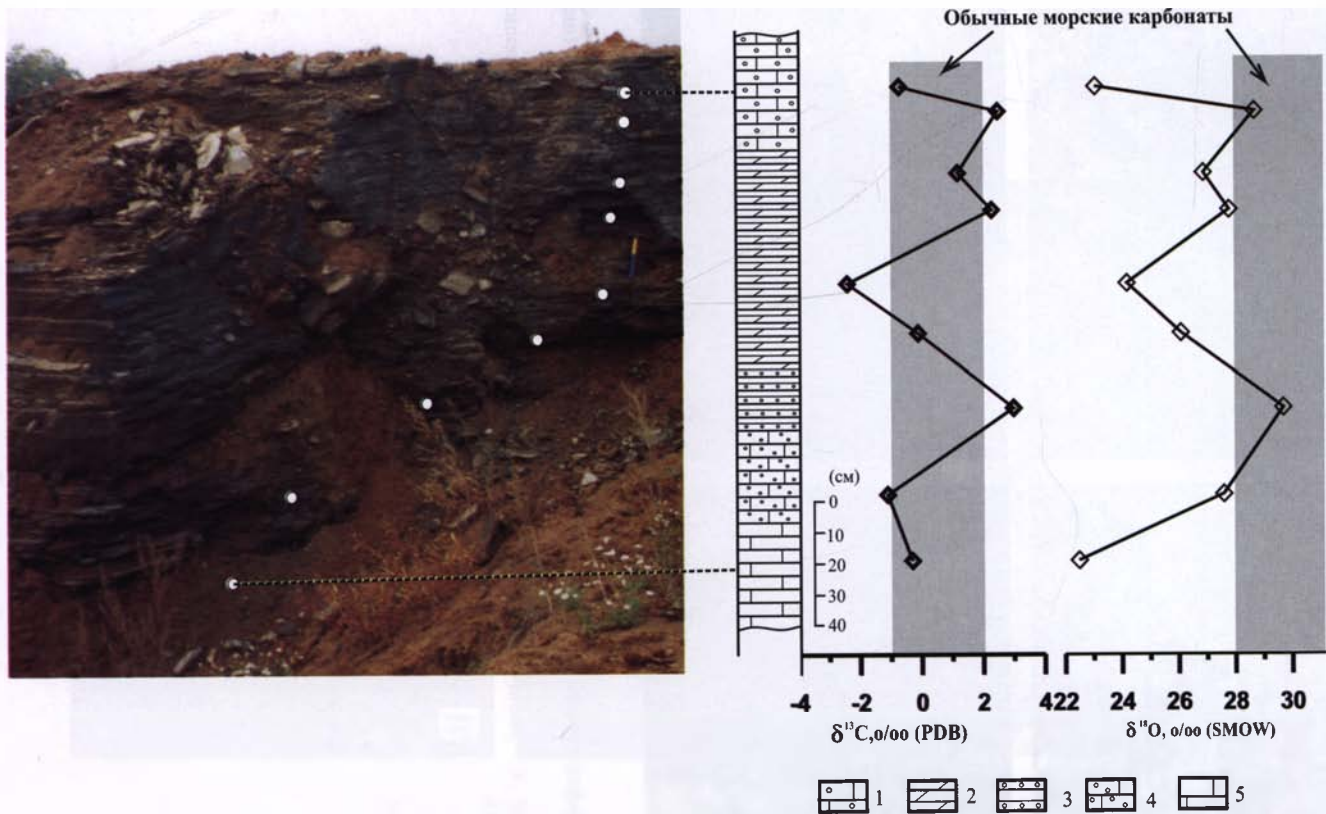


Фиг. 8.8. Характер омарганцевания органогенных остатков и карбонатного матрикса Улутелякского месторождения.

А – створка остракоды, обр. 15/04 (николи +); Б – створка остракоды, обр. 15/04 (николи +); В – водорослевая структура, обр. 8/04 (николи I); Г – водорослевая структура, обр. 8/04 (николи I); Д – водорослевая структура, обр. 12/04 (николи +); Е – водорослевая (?) структура, обр. 15/04 (николи +); Ж – омарганцованный цианобактериальный (?) матрикс, обр. 3/04 (николи +); З – омарганцованный цианобактериальный (?) матрикс, обр. 5/04 (николи +).

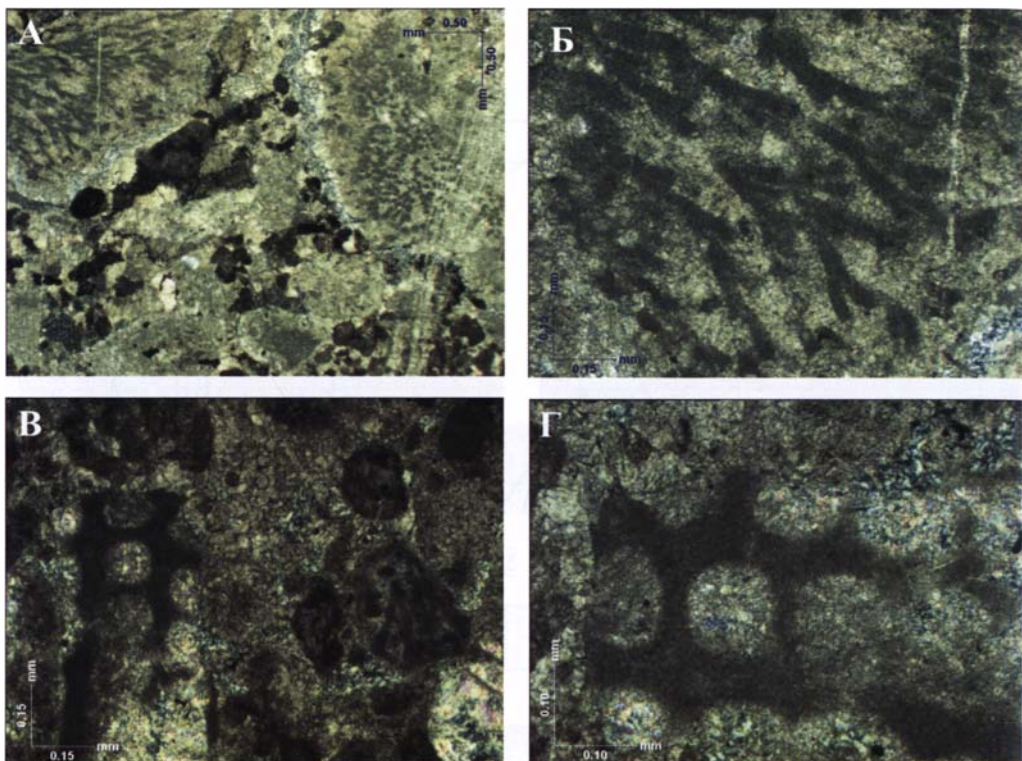


Фиг. 8.9. Характер омарганцевания карбонатного матрикса в перекрывающих карбонатных породах («толстая плита») Улутелякского месторождения.
 А, Б, В – обр. 15/03, при разных увеличениях (николи +); Г, Д, Е – обр. 18/03 (николи +).

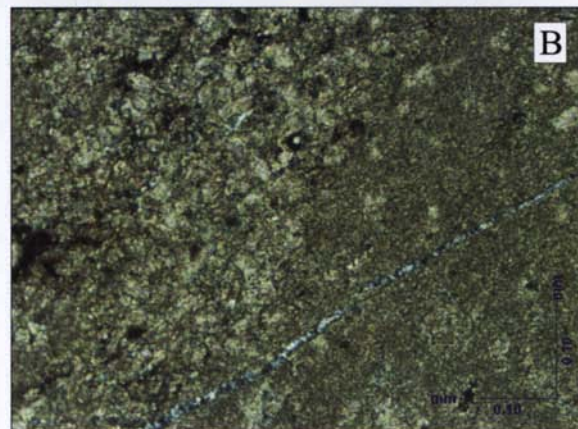
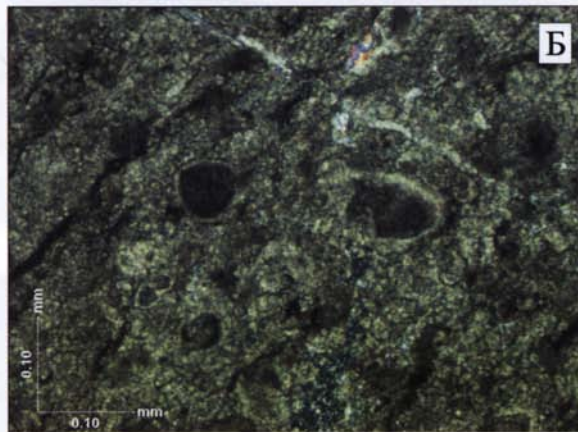
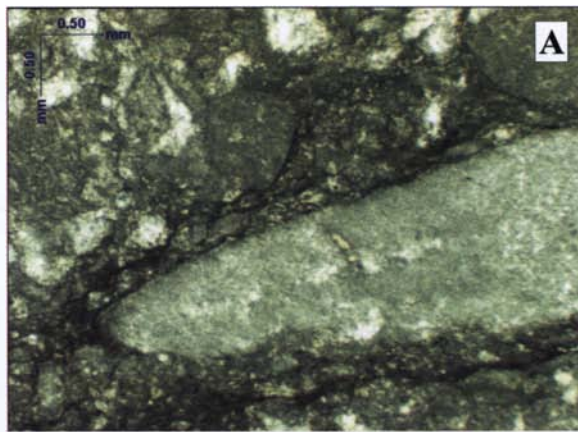


Фиг. 8.10. Распределение величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в окисно-карбонатно-марганцевых породах отдельной глыбы южного карьера Улутеляжского месторождения.

Окисно-карбонатно-марганцевые породы (окисленные): 1 – редкооолитовые слоистые; 2 – тонкослоистые с примесью глинистого материала; 3 – слоистые мелкооолитовые; 4 – мелкооолитовые; 5 – грубослоистые.



Фиг. 8.11. Микрофотографии шлифов пород Усинского месторождения марганцевых руд (никили скрещены).
А-Б – проба 2068: А – увеличение 2.5, Б – увеличение 10; В-Г – проба 2071: В – увеличение 2.5, Г – увеличение 10.

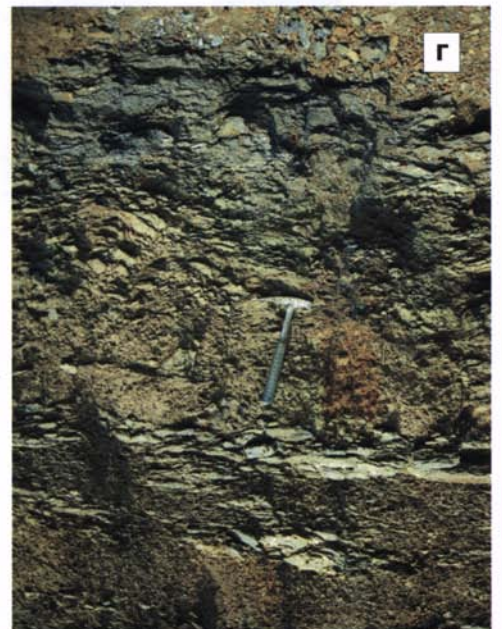
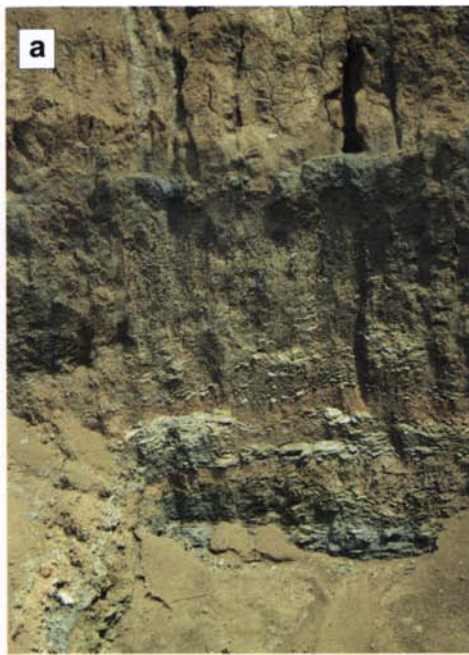


Фиг. 8.12. Микрофотографии шлифов пород Усинского месторождения марганцевых руд (никели скрещены).

А – проба 2079, увеличение 2.5; Б – проба 2077, увеличение 20; В – проба 2073, увеличение 20.

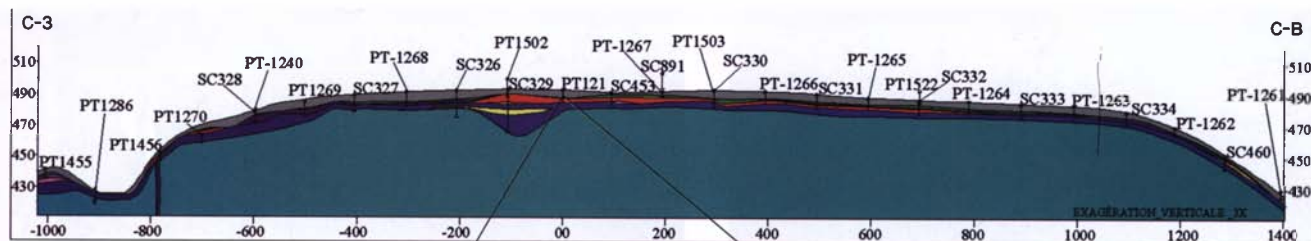


Фиг. 8.13. Общий вид карьера D (а) и место отбора проб на изотопный анализ (б) (верхняя цифра – изотопный состав углерода, $\delta^{13}\text{C}$, ‰; нижняя цифра – изотопный состав кислорода, $\delta^{18}\text{O}$, ‰).



Фиг. 8.14. Типичный разрез коры выветривания с оксидами железо-марганцевых руд формации Франсвиль, плато Бениоми; горизонт Fb_1 .

А – общий вид, Б – пизолитовые и плакетные руды; В – пизолитовые руды; Г – массивные руды.



Условные
обозначения:



Фиг. 8.15. Принципиальная схема строения коры выветривания с пизолитами оксидов железа и марганца на месторождениях франсвилльского бассейна, плато Менаи, составлена геологами CVRD, Бразилия (фото канала PT-121).

1-12 – зоны разреза рудной толщи (горизонты): 1 – перекрывающий рыхлый горизонт (COV), 2 – пизолиты (PIS), 3 – переходная зона (ZTR), 4 – латериты (LAT), 5 – долериты (DOL), 6 – плакетные руды (PLA), 7 – блоковые руды (BLO), 8 – яшмоиды (JAS), 9 – арениты (GRE), 10 – массивные руды (MAS), 11 – ампелиты омарганцованные (APB), 12 – ампелиты черные (APN), 13 – разведочные скважины.



Фиг. 8.16. Округлые включения гранитов (а) и рыхлых аренитов, вулканитов и окатанной гальки кварца среди железо-марганцевых пизолитов (б).

а – плато Ейе, канава РТ-444, галька гранита; б – плато Ейе, канава РТ-444, галька кварца и аренита.



Фиг. 8.17. Стрoение горизонта марганцевых руд на месторождении Грут-Айленд (стенка карьера). а – общий вид стенки карьера, б – средняя часть стенки карьера, в – крупнопизолитовые руды, г – мелкопизолитовые руды.



Фиг. 8.18. Выходы оолитовых и пизолитовых железо-марганцевых руд, штат Гойяис.
а – общий вид, б – выходы руд на дороге, в-е – руды: в – оолитовые; г – крупнооолитовые и пизолитовые; д – глыба выветрелых оолитовых руд; е – натечные желваковые высококачественные руды (содержание марганца – 60.57%).

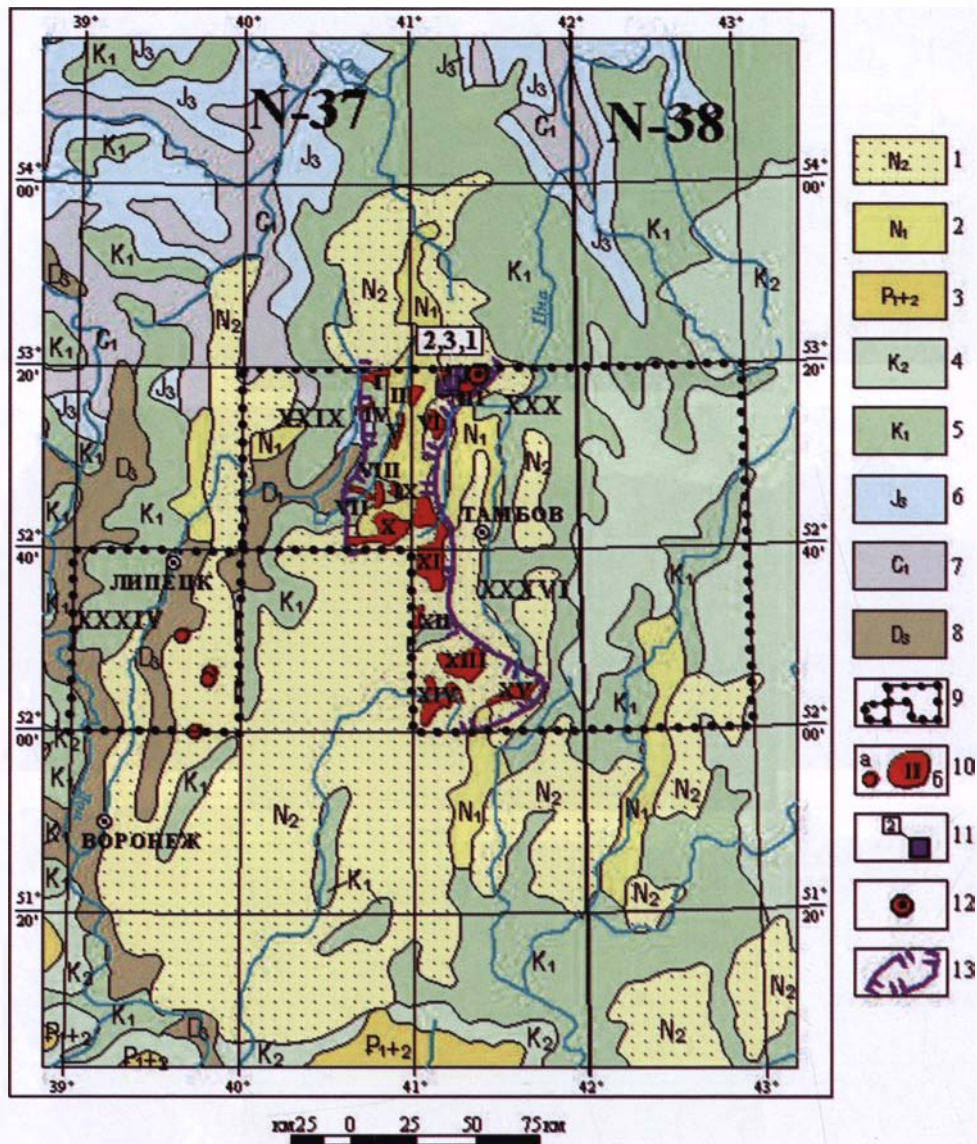


Фиг. 8.19. Натечные и желваковые формы оксидов марганца разных рудопроявлений.
а – выходы марганцевых руд по руслу и бортам пересохшего (безымянного) ручья; б – выходы натечных марганцевых руд в русле этого же ручья; в – обнажение высококачественных марганцевых руд в борту этого же ручья; г – выход рудного тела высококачественных марганцевых руд; д – обнажение натечных железо-марганцевых руд; е – поле развития железо-марганцевых руд.



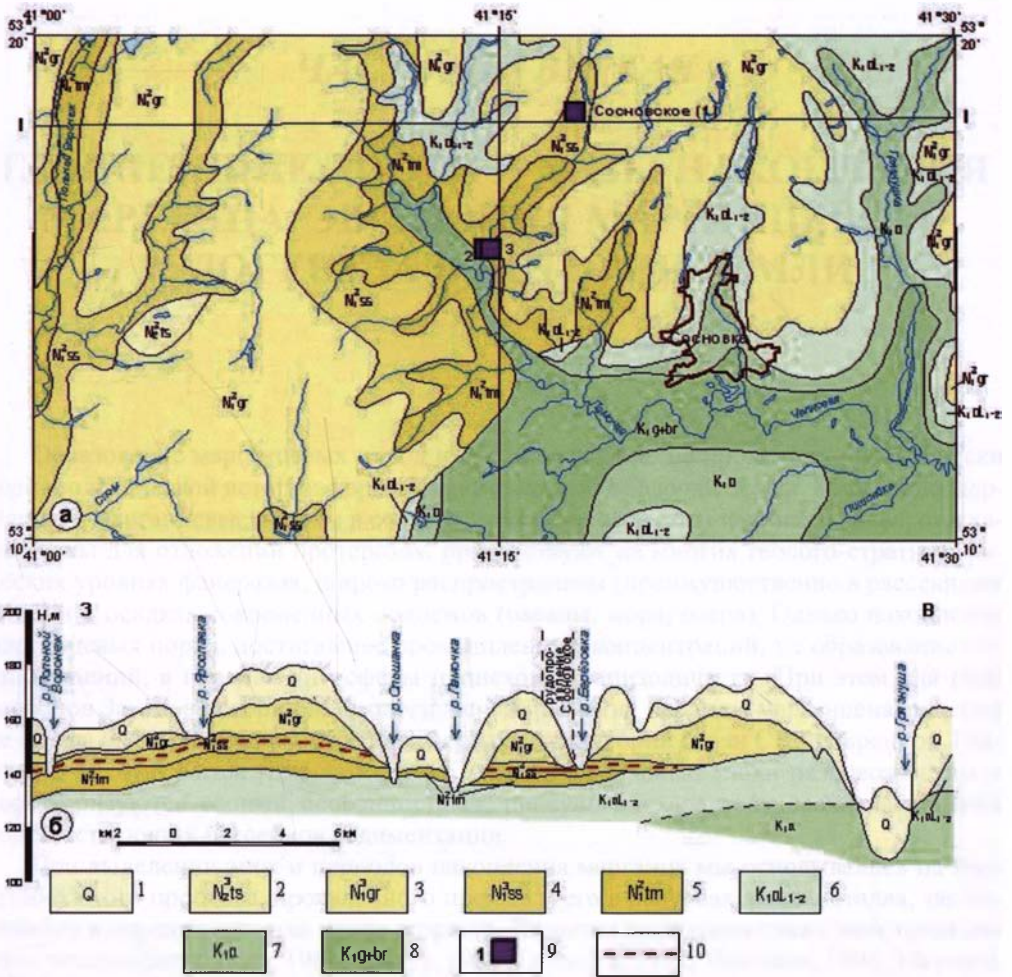
Фиг. 8.20. Характер вмещающих пород марганцевых рудных тел месторождений района Вуди-Вуди (Австралия).

а – отработка рудного тела; отчетливо прослеживается его изометричная в плане форма; б – строение стенки карьера выработанного рудного тела; отчетливо видны вертикальные залегания вмещающих пород, характерные для зоны развития карстовых полостей; в – строение верхней части стенки карьера, заполненного водой; отчетливо виден вертикальный характер залегания вмещающих пород, характерный для зоны развития карстовых полостей.



Фиг. 10.1. Неогеновый марганценовый бассейн (Центральный федеральный округ) (составил Г.С. Аверьянов).

1 – пески, глины, алевроиты; 2 – пески, пески глауконитовые, глины местами с железомарганцевыми конкрециями, алевролиты; 3 – пески, глины, пески с включениями фосфоритов; 4 – пески кварц-глауконитовые, мел, опоки, фосфориты; 5 – пески, песчаники, фосфориты, глины; 6 – глины, мергели, пески, фосфориты; 7 – глины, песчаники, известняки, угли; 8 – доломиты, известняки, глины, песчаники; 9 – площадь ОГХР-200; 10 – геохимические аномалии марганца: а – точечные, б – площадные (АГХП), и их номера; 11 – рудопроявления марганца: 1 – Сосновское, 2, 3 – обн. № 2, 3; 12 – скважина, вскрывшая глины с железомарганцевыми конкрециями; 13 – Тамбовско-Липецкий потенциально марганценовый район.



Фиг. 10.2. Геологическая карта (а) и разрез по линии I-I (б) района рудопоявления марганца Сосновское (составил Г.С. Аверьянов по материалам [Головки, 2000], с дополнениями).

1 – четвертичные образования: глины, пески, валуны; 2 – тихососновская свита: пески, глины; 3 – горелкинская свита: пески, глины; 4 – сосновская свита: глины пестроцветные с включениями углистых образований, железомарганцевых зёрен и конкреций; 5 – тамбовская свита: глины, пески, песчаники; 6 – альбский ярус: пески с галькой фосфоритов, глины, алевриты; 7 – аптский ярус: пески с прослоями глин; 8 – готеривский и барремский ярусы: алевриты, глины, пески; 9 – проявления марганцевых руд: Сосновское (1), обн. № 2, 3; 10 – предполагаемый горизонт глин с марганцевыми конкрециями.

ЧАСТЬ ЧЕТВЕРТАЯ

· ГЛАВНЕЙШИЕ ЭПОХИ И ФАЗЫ НАКОПЛЕНИЯ МАРГАНЦА. ЭВОЛЮЦИЯ МАРГАНЦЕВОГО РУДОГЕНЕЗА В ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

Образование марганцевых пород и руд происходило на протяжении практически всей геологической истории формирования верхней оболочки Земли. Марганецсодержащие и марганцевые породы в составе литосферы известны начиная с архея; они характерны для отложений протерозоя, присутствуют на многих геолого-стратиграфических уровнях фанерозоя; широко распространены (преимущественно в рассеянном виде) и в осадках современных водоемов (океаны, моря, озера). Однако накопление марганцевых пород, достигавшее промышленных концентраций, т.е. образование месторождений, в породах литосферы происходило эпизодически. При этом для ряда регионов Земли в истории их геологического развития периоды марганценакопления не всегда были синхронными. Например, для территорий стран СНГ [Варенцов, Рахманов, 1974] и Китая [Mineral..., 1995] марганцеворудные эпохи разновозрастны и характеризуются своими особенностями, присущими характеру осадконакопления соответствующих бассейнов седиментации.

При выделении эпох и периодов накопления марганца мы основывались на масштабах этого процесса, проявленного прежде всего в ресурсах этого металла, заключенного в породах того или иного возраста. Попытки выделения таких эпох проводились неоднократно [Roy, 1981; Glasby, 1988; Laznicka, 1992; Varentsov, 1996; Maynard, 2010]. Однако новые геологические данные позволяют более детально осветить некоторые аспекты марганцевого рудогенеза и его масштабов в геологической истории формирования пород земной коры.

При рассмотрении тех или иных периодов, эпох и их этапов мы принимаем, что рудовмещающими являются преимущественно осадочные и вулканогенно(гидротермально)-осадочные породы, накопившиеся в осадочно-породных бассейнах [Кулешов, 2011а, б]. Эти бассейны характеризовались разными режимами седиментации, присутствием разных рудовмещающих фаций и формаций, разной длительностью накопления марганецсодержащих пород.

При этом учитывалось, что образование марганцевых пород и руд происходило на разных стадиях седименто- и литогенеза осадочных и вулканогенно-осадочных

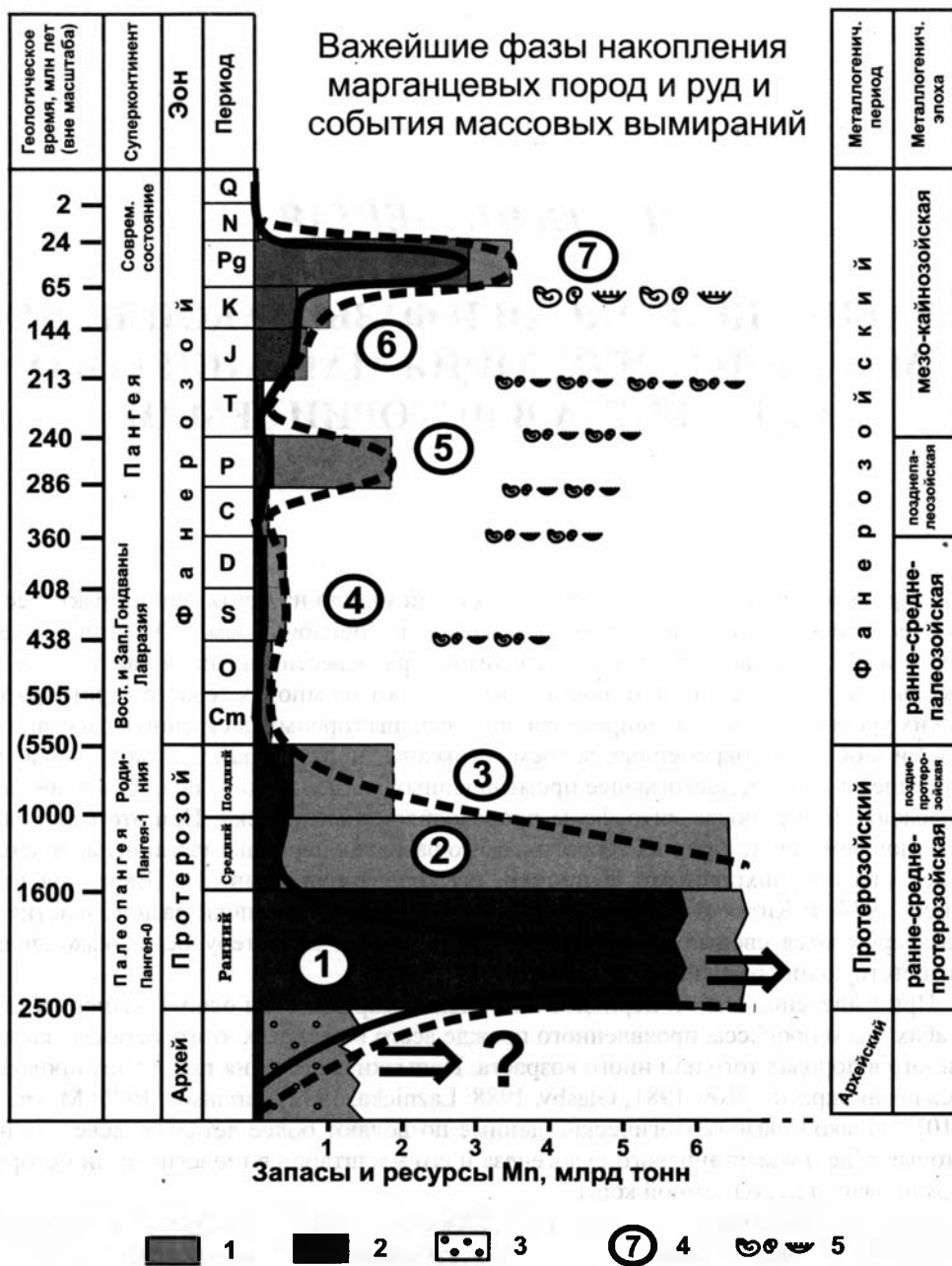


Рис. 10.1. Распределение запасов и ресурсов марганца в породах разного возраста литосферы Земли. 1 – запасы; 2 – ресурсы; 3 – марганецсодержащие породы архея; 4 – важнейшие металлогенические фазы накопления марганцевых пород и руд (1 – раннепротерозойская, 2 – среднепротерозойская, 3 – позднепротерозойская, 4 – ранне-среднепалеозойская, 5 – позднепалеозойская, 6 – мезозойская, 7 – позднемезозойско-раннекайнозойская); 5 – важнейшие биотические события фанерозоя, по [Алексеев, 1989, 1998].

отложений. Например, постраниагентическое (метасоматоз, образование конкреций) омарганцевание исходных осадков (и пород) может происходить в осадочно-порочном бассейне на разных стадиях геологической жизни осадка-породы и быть существенно «оторвано» во времени от момента их формирования. Такие марганцевые породы и руды формально по возрасту мы относим к вмещающим их отложениям.

Собственно вулканические и связанные с ними гидротермальные марганцевые руды, а также марганецсодержащие коры выветривания по этим породам в силу их незначительного распространения и ничтожных ресурсов мы не рассматриваем.

Отдельную группу представляют гипергенные месторождения марганца, образованные в корях выветривания по материнским породам разного состава и возраста. Естественно, накопление марганца в такого типа месторождениях мы будем относить к геологическому времени формирования исходных (материнских) марганецсодержащих пород и руд, а не к периоду образования коры выветривания по ним.

Обобщение имеющихся литературных данных и собственных наблюдений автора позволяет в общем виде охарактеризовать основные периоды накопления марганца в истории формирования литосферы Земли и их связь с существовавшими древними (основными, наиболее крупными) палеоконтинентами (рис. 10.1).

Глава 10

ГЛАВНЕЙШИЕ ПЕРИОДЫ И ЭПОХИ НАКОПЛЕНИЯ МАРГАНЦА В ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

Основываясь на приуроченности марганецсодержащих и марганцевых пород и руд к тем или иным стратиграфическим уровням верхней оболочки Земли и следуя общепринятому в научной литературе принципу классификации, можно выделить три крупных временных интервала – *металлогенические (марганцеворудные) периоды* накопления марганца в осадочных и вулканогенно-осадочных породах (в том числе и их метаморфизованных разностях): *архейский, протерозойский и фанерозойский*. В геологической терминологии эти периоды могут соответствовать эрам и зонам. Выделенные периоды в целом соответствуют наиболее значимым этапам развития Земли и неравнозначны как в отношении их длительности, так и в отношении накопившегося количества металла в пределах материков и палео(супер)континентов, т.е. их металлогенической значимости. Степень геологической изученности пород этих металлогенических периодов также разная.

По масштабам марганценосности (резервы и запасы марганца) в пределах периодов выделяются эпохи и этапы (формирование гигантских и крупных месторождений, иногда серии средних и мелких). Термин «металлогеническая эпоха» автором настоящей работы в целом используется в понимании последователей металлогенической школы ВСЕГЕИ [Билибин, 1955; Семенов, 1962; Твалчрелидзе, 1970; Билибина и др., 1978 и др.], хотя в некоторых случаях для марганцевого рудогенеза нами выделены эпохи, занимающие более продолжительный временной интервал. Например, выделены металлогенические эпохи, охватывающие ранний и средний протерозой, нижний и средний палеозой и др. Это выделение обусловлено количеством (запасы и резервы) заключенного в породах и рудах марганца соответствующего возраста и историей геологического развития бассейнов марганцеворудной седиментации в пределах палео(супер)континентов (см. рис. 10.1).

10.1. Архейский металлогенический период (3500–2500 млн. лет)

В целом этот период в промышленном отношении на марганец является перспективным. Однако несмотря на то, что породы архейского возраста занимают около 10% суши, месторождений со значительными запасами марганца, не принимая в расчет месторождение Морро до Мина (Бразилия), до сих пор пока не обнаружены.

Реликты континентальной коры *раннеархейского* возраста (3.5–4.0 млрд. лет) известны в ряде регионов Земли – в юго-западной Гренландии, на юге и востоке Канадского щита, на Китайско-Корейском кристаллическом массиве, в западной Австралии и др. Породы этого возраста характеризуются специфическим составом и принадлежат к тоналит-грандьемит-гранодиоритовой ассоциации, для которой характерно преобладание в их составе натрия над калием. Кроме этого, в раннеархейских комплексах часто присутствуют базальтоиды и железистые кварциты.

В *среднем архее* (3.5–3.0 млрд. лет) широким распространением пользуются гранит-зеленокаменные области (Южная Африка, Западная Австралия, Украина и др.), а в *позднем архее* (3.0–2.5 млрд. лет) их количество резко возрастает (Канадско-Гренландский и Балтийский щиты, Приазовский блок Украинского щита, значительные площади Сибирского, Китайско-Корейского и Индостанского кратонов, эократоны фундаментов Южно-Американской, Африканской, Западно-Австралийской платформ и др.).

В позднем архее кроме широко распространенных гранит-зеленокаменных областей появляются гранулит-гнейсовые пояса, которые продолжают развиваться и в протерозое (Лимпопо в юго-восточной Африке, Западный гнейсовый пояс Австралии, Беломорский пояс Балтийского щита и др.).

Первые проявления марганцевых и марганецсодержащих пород известны уже в раннем архее. Они присутствуют в метаморфических комплексах многих раннедокембрийских кристаллических щитов и отдельных блоков: Гренландии – породы комплекса Исуа с возрастом 3800 млн. лет; Австралии – породы блоков Илгарн и Пилбара с возрастом 3000–3700 млн. лет; Индии – породы группы железных руд с возрастом 3200–2950 млн. лет и породы группы Читрадурга супергруппы Дхарвар с возрастом более 2600 млн. лет; Бразилии – породы серии Рио-дас-Велас с возрастом 2800–2600 млн. лет; Канады и США – отложения толщи Мичипикотен-Вермиллион с возрастом 2730–2655 млн. лет и др.

Породы комплекса Исуа (Гренландия) представлены сланцами, филлитами и туфами, перекрывающими железистые кварциты и включающие редкие прослои вулканогенных пород основного состава. Их накопление происходило в мелководных условиях стабильного шельфа; породы слабо метаморфизованы. В составе пород и руд присутствуют пирролизит, криптомелан, манганит и браунит.

Породы группы Читрадурга и супергруппы Дхарвар (Индия) также были образованы в мелководных условиях архейского внутрикратонного бассейна. В близких к этим условиям были накоплены породы комплекса Кондалите (Зап. Гате, Индия) – гранат-силлиманит-графитовые гранулиты, известковистые гранулиты, гранатсодержащие кварциты, чарнокиты. В составе руд (месторождения Кодур, Гарбхам) присутствуют браунит, голландит, яacobсит, гаусманит, вреденбургит, реже – спессартин и родонит.

Отложения серии Рио-дас-Велас штата Минас-Жераис в Бразилии представлены породами высокой степени метаморфизма (гранулитовая фация) – гранат-силлиманит-графитовыми гранулитами, известковистыми гранулитами, гранатсодержащими кварцитами и чарнокитами. Первичными марганецсодержащими минералами (месторождение Моро-ду-Мина и др.) являются родохрозит, манганокальцит, тефроит, спессартин, родонит и пироксмангит. Изначально порода представляла собой терригенно-карбонатные отложения с примесью вулканогенного материала, образовавшиеся в эвгеосинклинальных условиях. Последующие процессы метаморфизма в зависимо-

сти от количества и состава силикатной примеси привели к образованию различных метаморфических силикатов марганца [Дорр II, 1972].

Примером месторождений, связанных с породами позднего архея, могут служить также и мелкие месторождения: Саган-Заба (Россия) и Хоцеватское (Украина). Первое из них расположено на западном берегу Байкала. Марганцевые породы представлены марганцовистыми известняками, слагающими прослой внутри 100-метровой пачки белых и серых, слоистых, иногда массивных кристаллических известняков (мраморов) озерской свиты ольхонской серии верхнего архея, которые заключены в толще с прослоями и линзами кварцитов, различного состава гнейсов (биотитовых, амфиболовых, пироксеновых и др.), амфиболитов и порфириров [Варенцов, Рахманов, 1974].

Марганцевые породы этого месторождения генетически связаны с морской геосинклинальной карбонатной фацией архея и представляют собой исходные седиментационно(?)–диагенетические бедные карбонатные руды. В условиях регионального метаморфизма они были перекристаллизованы с образованием кристаллическизернистых структур и минеральных рудных ассоциаций: марганцовистого кальцита – манганокальцита, реже – марганецсодержащих силикатных минералов групп граната, амфибола и пироксена.

Хоцеватское месторождение (Одесская область, Украина) приурочено к коре выветривания толщи мраморов с прослоями аркозовых кварцитов, которые входит в состав комплекса метаморфических пород архея (биотитовые и графитовые гнейсы, кварциты, мраморы, кварц-магнезитовые и кварц-гранатовые породы, граниты, пегматиты и др.) [Бетехтин, 1946]. С поверхности оно представлено мощной зоной окисления (до 40 м) в виде отдельных линз и гнезд. Рудная масса сложена рыхлой охристо-глинистой породой с большим количеством конкреций пирролюзита и псиломелана, марганцовистого бурого железняка и гематита. Руды относятся к железо-марганцевым.

Экономически значимые концентрации марганца известны также в метаморфических силикатах харпенской серии Анабарского щита [Varentsov et al., 1984].

Следует отметить важную особенность, которая заключается в том, что во многих случаях марганецсодержащие породы архейского возраста ассоциируются с углеродсодержащими формациями. В частности, в Индии в метаморфических породах (гранат-силлиманит-графитовые гранулиты, кальцитовые гранулиты, гранатсодержащие кварциты, чарнокиты, сланцы, филлиты и туфы) широко распространены оксиды и силикаты марганца (месторождения Кодур, Гарбхам, Хондалитовая группа; группа Айрон-Ор). В Бразилии (месторождение Морро-ду-Мина и др.) в породах серии Риодас-Велас, представленной графитовыми филлитами, слюдястыми сланцами, метаморфизованными конгломератами, амфиболитами, железистыми кварцитами, широко развиты карбонаты, силикаты и оксиды марганца.

Стратиформные залежи марганца обнаружены на Мадагаскаре (графитовая система, группа Ампанихи); среди графитовых лептитов и амфибол-пироксеновых пород установлены линзы карбонатных и силикатных марганцевых руд. В хапчанской серии архея Анабарского щита пласты графитовых сланцев и графитовых кварцитов переслаиваются с основными кристаллическими сланцами и родонит-спессартиновыми породами. Марганецсодержащие породы известны в толще углеродистых сланцев лаппония северной Финляндии, а также в ряде других бассейнов седиментации позднеархейского времени.

Таким образом, можно полагать, что накопление марганца в бассейнах архейского возраста носило широкомасштабный характер. Марганец накапливался в карбонат-

ных и терригенно-карбонатных, реже – вулканогенно(гидротермально)-осадочных породах, как правило, в тесной ассоциации с органическим веществом ($C_{орг}$). Исходные содержания марганца в них были незначительными. Последующие процессы метаморфизма привели к образованию углеродсодержащих (графитовых) метаморфических пород и ряда марганцевых и марганецсодержащих минералов: манганокальцита, родохрозита, браунита, голландита, якобсита, гаусманита, родонита, пироксмангита, спессартина и др., а также марганецсодержащих минералов различных классов и групп (пироксенов – в диопсид-салит-ферросалит-геденбергитовой, диопсид-эгириновой и др. сериях; амфиболов – в куммингтонит-гюбнеритовой, тремолит-актинолит-ферроактинолитовой и др. сериях, джосмитита, коцулита, группы эпидота, оливина, гранатов, а также ряд сульфидов, фосфатов, боратов и ванадатов).

Оценить масштабы и, соответственно, количество накопившегося металла в водоемах архейского марганцеворудного периода сегодня не представляется возможным. Тем не менее, не вызывает сомнения, что в металлогеническом аспекте рассматриваемый период, безусловно, является одним из основных. Несмотря на то что исходные марганецсодержащие метаморфические породы – гранат-силлиманит-графитовые гранулиты, известняковые гранулиты, гранатсодержащие кварциты, чарнокиты, сланцы, филлиты, железистые кварциты, карбонатные породы и др. – характеризуются незначительными содержаниями марганца (от первых процентов до 10%), общая марганценоность этих пород во многих случаях высокая, что может приводить к формированию в корях выветривания в условиях экваториальных тропиков экономически значимых месторождений богатых оксидных руд.

Продукты разрушения марганецсодержащих пород архейского возраста в большинстве случаев служили источником марганца для марганецсодержащих осадков водоемов последующих периодов, и в первую очередь протерозойских, которые включают в себе основные резервы марганца верхней оболочки Земли. Это позволяет сделать предположение об изначально значительных ресурсах марганца в исходных марганецсодержащих породах архейского возраста.

В тектоническом отношении рубеж архея и раннего протерозоя, проходящий на уровне примерно 2.5 млрд лет, является одним из важнейших рубежей в истории геологического развития Земли. Предполагается [Хаин, 2001], что широко проявившиеся в позднем архее (2.8–2.5 млрд. лет) деформации сжатия, региональный метаморфизм и гранитизация привели к образованию первого в истории Земли суперконтинента – Пангеи-0. (Гипотетический континент или суперконтинент этого времени, согласно представлениям Дж. Роджерса [Rojers, 1996], назывался Ур (Ur), или Моногея, по О.Г. Сорохтину с соавторами [Сорохтин, Ушаков, 1991; Сорохтин и др., 1999, 2001; Сорохтин, 2004].)

Современные знания о ранних этапах становления земной коры не дают ясного представления о распределении бассейнов седиментации с марганцеворудной специализацией и очертаниях консолидированных блоков этого периода развития Земли. Очевидно, что простое совмещение (соединение) консолидированных блоков земной коры архейского возраста в их современных очертаниях в исходный протоматерик [Сорохтин и др., 2001, Сорохтин, 2004] не может пролить свет на их палеогеографию в раннем архее.

Тем не менее, местоположение ныне известных марганцевых пород и руд в образованиях среднего и позднего архея в рамках очертаний Пангеи можно видеть на рис. 10.2.

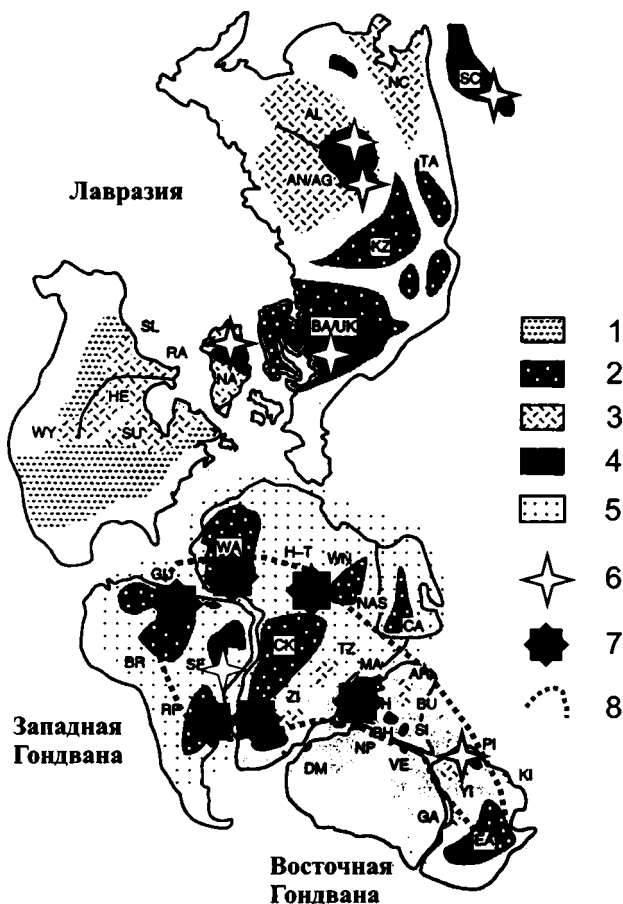


Рис. 10.2. Распространение марганцевых пород и руд в породах архея и раннего протерозоя (в рамках очертания палеоматерика Пангея на время 0.3 млрд. лет), по [Rogers, 1996].

1-4 – возраст пород континентальных блоков, млрд лет: 1 – 1-2, 2 – 1.5-2, 3 – 2.5, 4 – 3 и древнее; 5 – область распространения палеоматерика Западная Гондвана; 6 – местоположение марганцевых пород и руд архейского возраста; 7 – местоположение месторождений марганца раннепротерозойского возраста; 8 – контур раннепротерозойской области седиментации с марганцеворудной специализацией.

Латинскими буквами обозначены: AL – Алдан; AR – Аравали; AN/AC – Анабар/Ангара; BA/UK – Балтия/Украина; BH – Бхандара (Бастар); BR – Бразилия (Гуапоре); BU – Бунделькханд; CA – Ц. Арабия; CK – Конго/Касаи; DH – Вхарвар (Западный и Восточный); DM – Западный Дроннинг Мауд Ланд; EA – Восточная Австралия; GA – Гавлер; GU – Гайана; HE – Херне; Н-Т – террейны, включающие архейские блоки С. Африки; KA – Каапвааль; KI – Кимберли; KZ – Казахстан; MA – Мадагаскар; NA – С. Атлантика, включая Найн, Гренландию и Левисиан; NAS – панафриканская кора Нубийско-Арабского щита; NC – С. Китай (Сино-Корейский); NP – Напиер; PI – Пилбара; RA – Рае; RP – Рио де ла Плата; SC – Ю. Китай (Янгтце); SF – Сан-Франциско (включая Сальвадор); SI – Сингхбхум; SL – Слав; SU – Супериор; TA – Тарим; TZ – Танзания; VE – Вестфолд; WA – З. Африка; WN – З. Нил; YI – Илгарн; ZI – Зимбабве.

10.2. Протерозойский металлогенический период (2500–550 млн. лет)

В геохронологическом отношении этот период является самым продолжительным в истории развития Земли и главнейшим в плане накопления марганцевых руд. С ним связаны основные ресурсы марганца, заключенные в породах суши. Они составляют более 70% ныне известных. Накопление марганца на протяжении этого металлогенического периода проходило с разной интенсивностью. Можно выделить две металлогенической эпохи: ранне-средне- и позднепротерозойскую.

10.2.1. Ранне-среднепротерозойская эпоха (2500–1000 млн. лет)

Эта эпоха в металлогеническом отношении является наиболее важной; во временном отношении соответствует периоду существования гипотетических палео(супер)континентов Пангея-0 и Пангея-1 [Хаин, 2001], Моногея или гипотетический суперконтинент Палеопангея. Накопление марганца в этот период было приурочено к одним и тем же областям (возможно, бассейнам), что и позволяет нам объединить ранний и средний протерозой в одну металлогеническую эпоху. Однако интенсивность и степень концентрации марганца в исходных осадках была разной.

Наиболее важной в металлогеническом аспекте является *раннепротерозойская фаза (2500–1600 млн. лет, фаза 1)* (см. рис. 10.1), особенно ее первая половина, во время которой был накоплен основной промышленный потенциал марганца (более половины его запасов и ресурсов). Это месторождения Африки (ЮАР, Габон, Гана, Конго), Бразилии, Австралии, Индии, Швеции и других стран (см. рис. 10.2).

Наиболее значительным по запасам марганца этой фазы, безусловно, является южноафриканский марганцеворудный бассейн Калахари, в котором сосредоточено более половины всех ресурсов известных месторождений земной суши [Laznika, 1992; Beukes et al., 1995; Gutzmer, Beukes, 1995; Astrup, Tsikos, 1998]. На протяжении геологической истории развития литосферы марганцевые породы этого бассейна в значительной степени были, по-видимому, уничтожены (эродированы, скрыты под тектоническим покровом), и в настоящее время сохранилась только его восточная часть. Марганцевые руды здесь представлены марганцевыми (браунитовыми) люгитами, которые в разрезе подстилаются и перекрываются полосчатыми железистыми (гематитовыми) кремнистыми сланцами. Их образование происходило в условиях мелководного бассейна, располагавшегося на западном погружении консолидированного архейского каапваальского блока и характеризовавшегося высокой биопродуктивностью (цианобактериальные маты) и спокойным тектоническим режимом.

Аналогичные месторождению пустыни Калахари марганцевые руды в других районах мира до сих пор не известны. Можно полагать, что это было единичным и уникальным месторождением в истории формирования литосферы палеоконтинента Атлантики (точнее, его составной части – Западной Гондваны) (см. рис. 10.2; рис. 10.3).

Другим типом бассейнов седиментации первичных марганцевых пород этого времени служили внутрикратонные мелководные бассейны с высокой биопродуктивностью, в которых происходило накопление углеродистых сланцев – ампелитов, содержащих родохрозит. В коре выветривания по ним образуются средние и крупные месторождения марганца (например месторождение Моанда, Габон) [Weber, 1970].

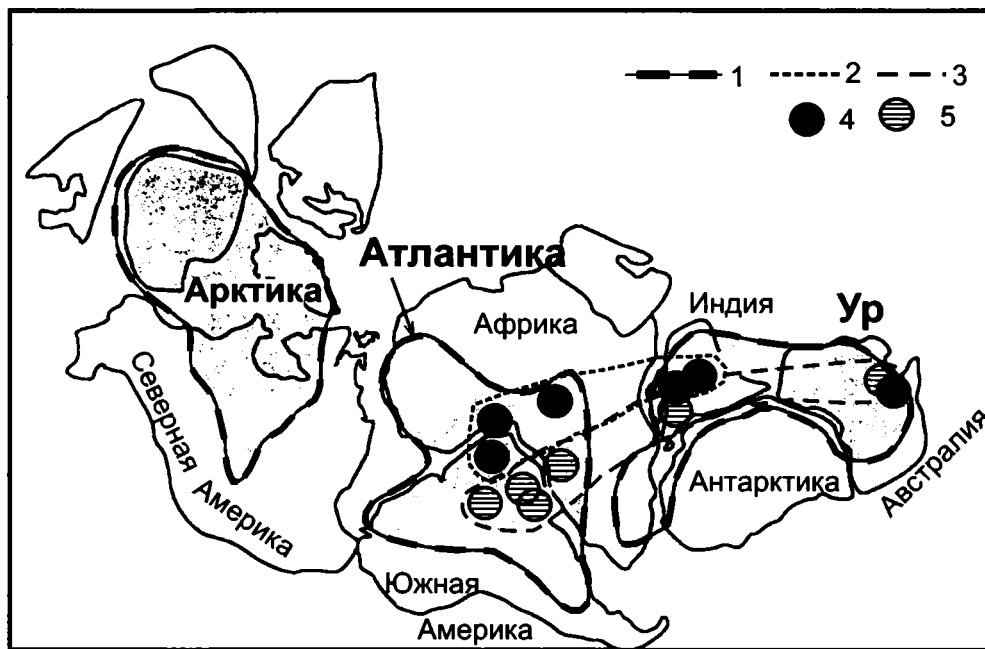


Рис. 10.3. Области распространения марганцевых пород для времени существования Атлантики, по [Rogers, 1996], с добавлениями.

1 – границы палеоконтинентов; 2 – границы распространения месторождений марганца, развитых по гондитам и ампелитам; 3 – границы распространения месторождений марганца, ассоциирующихся с железисто-кремнистыми породами; 4 – главнейшие месторождения марганца, развитые по гондитам и ампелитам; 5 – главнейшие месторождения марганца, ассоциирующиеся с железисто-кремнистыми породами.

Значительные запасы марганца пространственно и, по-видимому, генетически связаны с породами железорудных формаций BIF (Banded Iron Formation) и их метаморфическими аналогами – железистыми кварцитами. Наиболее крупные месторождения такого типа известны в Австралии (бассейн Хамерсли, Пилбарский массив), Бразилии (штат Мато Гроссо, Бразильский щит), Индии, Китае и других странах.

Накопление марганца происходило совместно с железом, но в резко подчиненном количестве по отношению к железу. Наиболее богатые месторождения марганца (так же, как и железа) приурочены к корам выветривания по этим породам. Например, значительные количества марганца заключены в зонах гематит-гетитовой минерализации, развитой по железистым кварцитам железорудной BIF-формации Марра Мамба бассейна Хамерсли, провинция Пилбара (Западная Австралия). Здесь, в пределах месторождений Кристмас Крик, Клоуд Брек и Маунтаин Левин, в корях выветривания присутствуют блоки железо-марганцевых руд с высоким содержанием марганца (отношение Mn/Fe невысокие: 2–3). Общие запасы железных руд в пределах указанных месторождений составляют около 2.5 млрд. т, что позволяет оценить ресурсы железо-марганцевых руд в первые сотни миллионов тонн.

В целом бассейны седиментации раннего протерозоя с железомарганцевой специализацией, за редким исключением, характеризовались спокойным тектоническим режимом, были мелководными, располагались в областях пенепленов, что подтверждается практически полным отсутствием в породах кластического и вулканического материала.

Промышленно важные месторождения высококачественных оксидов марганца расположены в пределах марганцеворудной провинции Пилбара (зап. Австралия), расположенной в 400 км на северо-восток от Порт-Хедленда и протягивающейся на 30 км в меридиональном и на 10 км в широтном направлениях. Наиболее крупными месторождениями этой провинции являются Риппон Хилл, Вуди-Вуди, Ант Хилл, Хи Тек, Джаннери Пул, Де Грей, Ант Хилл Соуверейн, Еначеддонг Крик, Сандей Хилл, Маунтайн Кук, Маунтайн Сидней, Скул Спрингс, Би Хилл, Балфор Доунс, Маунтайн Николас и Рой Хилл. Месторождения связаны, как правило, с древними и современными корами выветривания исходных марганецсодержащих нижнепротерозойских пород формации Доломиты Каравине: карбонатов, сланцев, кварц-гематитовых и других комплексов. Рудное вещество представлено оксидами марганца.

Заслуживает внимания также серия нижнепротерозойских проявлений железомарганцевых руд месторождения Буту Крик Северной провинции Австралии. Оно расположено в 110 км севернее населенного пункта Теннарт Крик и в 10 км восточнее Стюарт Хайвей. Руды приурочены к нижней части формации Буту нижнепротерозойской группы Томкинсон Крик, слагающей ядро синклинали Буту. Обогащенный марганцем горизонт прослеживается на 24 км вокруг ядра синклинали и содержит серию мелких проявлений оксидов марганца в виде линз и жил в окремненных строматолитовых доломитах; присутствуют также линзы с богатым содержанием железа. Рудная пачка погружается к центру синклинали на глубину 100 и более метров.

С раннепротерозойским этапом связаны также и месторождения Индии: супергруппы Аравали – возраст около 2000 млн лет; группы Саусар – возраст около 2000 млн. лет и группы Гангпур – возраст 2000–1700 млн. лет, ассоциирующиеся с метаморфизованными терригенно-осадочными породами и образованные в мелководных (шельфовых) условиях.

К метаосадочным породам комплекса Лукоси (Конго) с возрастом древнее 1845 млн. лет приурочены мелководные омарганцованные строматолитовые карбонаты, переслаивающиеся с марганецсодержащими силикатными породами и графитовыми сланцами. Омарганцованные строматолиты, соотносимые по возрасту с отложениями супергруппы Трансвааль, описаны также в Бостване.

Серия важных в экономическом и генетическом отношении месторождений представлена карстовыми образованиями оксидов марганца района Постмасбург-Сисшен (ЮАР), входящих в состав супергруппы трансвааль.

Значительные количества марганца в породах нижнего протерозоя заключены также и в бедных марганецсодержащих породах метаморфических комплексов кристаллических щитов, которые представлены преимущественно марганецсодержащими гранатами (спессартин) и карбонатсодержащими (родохрозит) углеродистыми сланцами. Одним их характерных примеров может служить крупное месторождение оксидных марганцевых руд, развитое по метаморфическим породам формации Сера-ду-Навиу штата Амапа (Бразилия). Породы формации представлены в основном кварц-биотит-гранатовыми гнейсами и кристаллическими сланцами с микроклином, олигоклазом, графитом, родохрозитом и родонитом. Встречаются также и линзы мра-

моров. Возраст метаосадков оценивается не моложе 1770–1710 млн. лет [Herz, Banerjee, 1973].

Исходные породы этого месторождения, по мнению некоторых авторов [Дорр П, 1972; Scarpelli, 1970], представляли собой мелководные осадки, образованные в нестабильной шельфовой зоне или лагуне (выделяется ряд циклов трансгрессий и регрессий). Промышленный интерес представляют оксидные руды зоны гипергенеза (содержание марганца составляет 46% и выше, исходные запасы богатых марганцевых руд – более 120 млн. т). Резервы марганца в исходных породах бассейна седиментации не оценены.

Не вызывает сомнения, что значительные резервы марганца (по-видимому, первые миллиарды тонн) заключены в марганецсодержащих породах Гайанского и Бразильского щитов (территория Бразилии и сопредельных государств), которые в настоящий момент в силу их слабой геологической изученности оценить не представляется возможным.

Большое практическое значение имеют месторождения марганцевых и железо-марганцевых руд, связанные с толщами углеродистых терригенно-карбонатных пород. В этом отношении заслуживают внимания в первую очередь месторождения, приуроченные к области распространения пород серии франсвиль (Габон). Запасы марганцевых и железо-марганцевых руд здесь (в современных контурах, т.е. не подвергшихся эрозии плато) в общей сложности составляют не менее 250–300 млн. т.

Одним из крупнейших месторождений карбонатных марганцевых руд, залегающих в породах раннепротерозойского возраста и имеющих важное экономическое значение в мировой марганцеворудной промышленности, является месторождение Нсута (Западная Африка, Гана).

Первичные марганцевые руды (карбонаты) и марганецсодержащие породы (гондиты, филлиты) на этом месторождении входят в состав разреза отложений Бириманской серии (супергруппы) нижнего протерозоя, в пределах которой марганецсодержащий горизонт (мощностью до 50–60 м, редко более) занимает промежуточное положение – подстилается и перекрывается зеленокаменными породами (Lower and Upper Greenstones).

В научной литературе при описании пород и руд этого месторождения основное внимание уделялось до сих пор оксидам марганца. Они представляют собой продукт окисления исходных марганецсодержащих пород – гондитов, карбонатов и других более бедных марганцем образований (филлитов, туфов). Оксиды марганца в настоящее время практически выработаны, в пределах месторождения пользуются ограниченным распространением и сегодня не являются характерными для данного месторождения.

Серия месторождений раннепротерозойского возраста связана также с метаморфизованной лептитовой формацией свекофеннского возраста (1900–1700 млн. лет) центральной Швеции (месторождения Лангбан, Харстиген и др), с терригенно-карбонатными отложениями формации Тилинг и Гаоюжуанг Китая (провинция Яньляо, месторождения Вафанжи, Тайпингоу, Чжонсинькун, Баошемиро и др.).

В зачаточном состоянии марганцеворудный процесс проявлен и в отложениях нижнего протерозоя Курской магнитной аномалии (КМА) [Гурвич, Абрамова, 1984]. Здесь в тимской свите оскольской серии, которая представлена углеродистыми сланцами, кварцитами, карбонатными, амфибол- и гранатсодержащими породами, эффузивами и туфами основного состава, широко распространены спессартинсодержащие

породы. Наиболее обогащены марганцем кварц-спессартиновые углеродсодержащие гнейсы, в которых установлено от 9.42 до 24.23% MnO и от 4.8 до 9.42% C_{своб.}. Присутствует также сульфид марганца (алабандин).

Таким образом, приведенный краткий обзор важнейших в практическом и научном отношении месторождений марганца, приуроченных к породам нижнего протерозоя, позволяет видеть, что в пространственном отношении эти месторождения занимают обширную область – центральную часть Западной Гондваны и западную часть Восточной Гондваны (см. рис. 10.2). Можно полагать, что когда-то это была единая область седиментации марганцевых и марганецсодержащих пород, существовавшая длительное время (около 900 млн. лет), имеющая сложную историю геологического развития и характеризовавшаяся в разных частях на протяжении своего существования разными условиями седиментации и, соответственно, разными типами осадков: это углеродистые глинисто-карбонатные отложения – ампелиты (месторождение Моанда, Габон), браунитовые лютиты (месторождения пустыни Калахари, ЮАР), железистые силициты (месторождения Бразилии) и пр.

В целом сегодня можно отметить некоторые закономерности в приуроченности основных типов марганцевых пород к той или иной части рассматриваемой марганцеворудной области. Например, для северной части этой области (месторождения северной Бразилии, Ганы, Габона и др.) характерна (карбонатно)-терригенная углеродистая ассоциация (гондиты, ампелиты), в то время как в ее южной части марганцевые породы ассоциируются преимущественно с полосчатыми железисто-кремнистыми породами (формации BIF) (см. рис. 10.3).

Намечаются также области, где марганцевые породы заключены в разрезах, в составе которых в значительном количестве присутствуют вулканогенно-осадочные породы (месторождения Ганы, Индии). Это может свидетельствовать о том, что область марганцеворудной седиментации в ранне-среднепротерозойскую эпоху представляла собой серию осадочных бассейнов, характеризовавшихся разным геологическим развитием и разными типами осадконакопления.

Среднепротерозойская марганцеворудная металлогеническая фаза (1600–1000 млн. лет, фаза 2), (см. рис. 10.1) также значима в экономическом отношении. Области накопления марганца для этой фазы унаследованы от предыдущей, раннепротерозойской, и в целом выделяются те же бассейны седиментации в пределах некогда существовавшего палеоконтинента Пангея-1 (по [Хаин, 2001]); только, по всей видимости, значительно сокращенные по площади.

Следует отметить, что во время этой металлогенической фазы, так же как и в предыдущие, накапливались в основном марганецсодержащие породы, где концентрации марганца не достигали рудных. Промышленно значимые концентрации марганца (до размеров месторождений) накапливались в более позднее геологическое время, преимущественно в коре выветривания по марганценосным породам.

Значительные ресурсы марганца в среднем протерозое, так же как и в раннем, связаны с породами формации BIF. Руды месторождений этого возраста преимущественно относятся к железо-марганцевым.

Примером такого типа месторождений могут служить марганцеворудные отложения ряда штатов Бразилии, и в первую очередь комплекса пород серии Минас штата Минас-Жераис. Эти породы были образованы в условиях платформенной миогеосинклинали и имеют мощность около 3500 м. Содержание марганца в породах железистых формаций этой серии очень низкое. Однако в зонах выветривания в гипергенных

условиях встречаются марганцеворудные тела с содержанием марганца 30–48% и запасами до 5 млн. т. Протяженность отдельных рудных тел обычно составляет первые сотни метров, но в некоторых случаях может достигать 5 км, а зоны с марганцевым оруднением могут проследиваться на расстояние до 10 км.

С железистыми формациями тесно связаны также и месторождения марганца района Уради, юг штата Байя (Бразилия).

Другой тип месторождений марганца в Бразилии тесно связан с зонами гипергенного разрушения исходных марганецсодержащих филлитов, где происходит аккумуляция оксидов марганца (районы Назарее и Якобина штата Байя) [Дорр II, 1972].

К породам среднепротерозойского возраста приурочена также серия месторождений в Китае [Mineral..., 1995]. К ним относится прежде всего группа месторождений (Вафанжи, Тайпингоу, Чжонсинькун, Баошемиро и др.), которые приурочены к средней части терригенно-карбонатной формации Тилинг (провинция Яньляо). Наиболее крупным является месторождение Вафанжи, занимающее площадь около 80 км². Здесь выделены три марганцеворудных горизонта, в которых заключены 11 рудных залежей (4 из них промышленные); они залегают в метакластитах и доломитах. Руды представлены тремя типами: исходные (диагенетически)осадочные – манганит-родохрозитовые; метаморфизованные – биксбиит-браунитовые, марганцево-силикатные и пирросмангит-родохрозитовые; и гипергенные – оксидно-гидроксидные (пирролюзитовые и псилломелан-вернадит-гетит-гидрогетитовые).

В среднепротерозойских отложениях Китая незначительным распространением пользуются также и бор-марганцевые месторождения типа Цзисянь (металлогеническая провинция Яньляо, северо-восточный Китай). Они приурочены к вулканогенно-осадочной формации Гаюючжуан (вулканиты, глинистые доломиты, сланцы) и представлены линзообразными рудными телами. Первичные рудные минералы: родохрозит и чермесит ($Mn_3B_7O_{13}Cl$).

Серия месторождений среднепротерозойского возраста связана также с вулканогенно-осадочными породами бирримианского комплекса Западной Африки (Гана, Иворское Побережье, Верхняя Вольта, Восточная Либерия и Гвинея).

Необходимо отметить, что ряд месторождений среднего протерозоя многих стран в дальнейшем с уточнением радиологического возраста вмещающих (или исходных) пород могут быть более древними, раннепротерозойскими. Но это в принципе не окажет заметного влияния на наши представления о марганцевом рудогенезе в раннем и среднем протерозое, поскольку область бассейнов седиментации во многих случаях была единой.

10.2.2. Позднепротерозойская (неопротерозойская) эпоха (1000–550 млн. лет)

Эта эпоха марганцевого рудогенеза ассоциируется, как и предыдущая, с комплексами различных по составу и происхождению пород (см. рис. 10.1). Первичные марганцевые руды бедные, часто ассоциируются с железом; наибольший практический интерес, как и для вышерассмотренных среднепротерозойских, представляют гипергенные руды кор выветривания.

Бассейны седиментации марганцевых пород этого возраста располагались в пределах суперконтинента Родиния (рис. 10.4).

Типичным примером месторождений, ассоциирующихся с породами железисто-

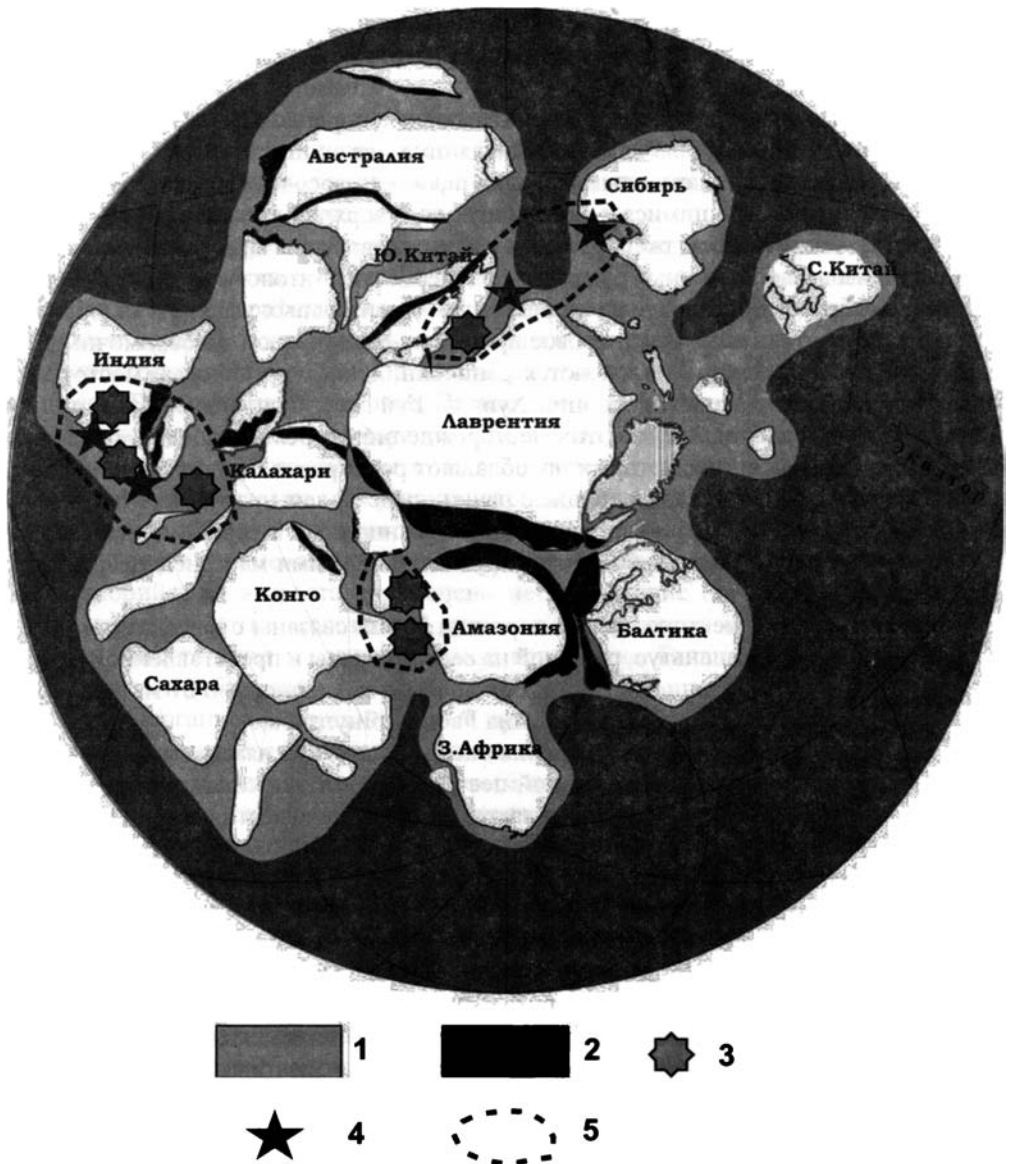


Рис. 10.4. Расположение марганцевых пород и руд в позднем протерозое – суперконтинент Родиния (очертания палеоконтинентов приведено по состоянию на 900 млн. лет назад), по [Богданова и др., 2009].

1 – предполагаемые шельфовые окраины; 2 – главные коллизионные орогены периода распада Родинии; 3, 4 – бассейны формирования марганцевых пород: 3 – в среднем протерозое, 4 – в позднем протерозое; 5 – граница главной марганцеворудной области в среднем и позднем протерозое.

кремнистых формаций, могут служить месторождения штата Мату-Гроссу Бразилии – района Морро ду Уркум с возрастом около 800–600 млн лет, возможно древнее [Walde et. al., 1981; Urban et al., 1992; Klein, Ladeira, 2004]. Этот район относится к железо-марганцеворудным и является одним из крупнейших в мире с резервами железных руд 36 млрд. т (при содержании Fe от 50 до 67%), марганцевых – 608. млн. т (при содержании Mn от 25 до 49%).

Марганцевые руды тесно ассоциируются также с породами формации Санта Груз группы Джакадиго, в составе которой выделяются две толщи: нижняя, представленная мелкозернистыми обломочными осадками, – железосодержащими песчаниками (аркозами), переслаивающимися с джеспилитами, и верхняя, сложенная полосчатыми (слоистыми) гематитовыми джеспилитами с марганцеворудными горизонтами и включающая горизонты обломочных руд разной размерности. Литологические и минералогические особенности позволяют говорить о континентальных условиях их образования; не исключается также и ледниковое происхождение горизонтов обломочных руд.

Экономически значимыми являются раннесинийские марганцевые месторождения юго-восточного Китая (провинции Хунань, Гуйчжоу, Сычуань, Хубэй), приуроченные к черным сланцам. Руды этих месторождений относятся к бедным карбонатным типа сятань, в составе которых преобладают родохрозит и кутнагорит, ассоциирующиеся с сульфидами железа. Рудные пачки представлены разными типами руд и марганцевых пород – серыми карбонатными марганцевыми и черными антракосолит-содержащими оолитовыми карбонатными рудами и черными марганецсодержащими доломитами.

Позднесинийские месторождения марганца Китая связаны с фосфато-марганцевосной формацией Доушаньтуо, развитой на севере страны и представленной продуктивной пачкой черных сланцев и глинистых доломитов мощностью 27 м. Руды также представлены карбонатами (месторождения Гаоянь, Януцзяба).

Позднепротерозойские месторождения оксидов марганца известны также и в Индии; они приурочены к трансгрессивной песчано-карбонатно-сланцевой серии формации Пенганга Бедс. Рудный горизонт заключен в толще известняков.

С вулканогенно-осадочными породами континентального типа ассоциируются месторождения марганца в регионе Анти-Атласа в Марокко (месторождения Тиоуйне, Идикель, Мигоуден, Оуфронт).

Известны мелкие месторождения марганца, связанные с железорудной формацией супергруппы Дамара (Намибия).

В пределах южной части Хингано-Буреинского срединного массива (Дальний Восток, Россия) в составе верхней части хинганского комплекса, представленного в разной степени метаморфизованными терригенно-карбонатными и вулканогенно-осадочными породами верхнепротерозойско (рифей)-нижнепалеозойского (кембрий) возраста, развиты железо-марганцевые рудопоявления. Они образуют рудное поле в виде узкой полосы шириной 6–8 км и протяженностью в субмеридиональном направлении около 60 км [Чеботарев, 1958].

Рудоносная пачка здесь представлена тремя горизонтами – подрудными кремнисто-глинистыми, углистыми сланцами, доломитовыми песчаниками, брекчиями; рудными горизонтами (марганцеворудный и железорудный); надрудными углисто-глинистыми и глинистыми сланцами с линзами известняков и доломитов.

Среди руд наиболее широко распространены кремнисто-браунит-гематитовые и кремнисто-гематит-гаусманит-родохрозитовые. В зоне контактового метаморфиз-

ма появляются силикатные разности магнетит-спессартин-родонитового, магнетит-спессартин-тефроитового и других составов. Для руд характерна тонкая ритмичная полосчатость (переслаивание прослоек рудных и яшмоидного облика), микрозернистость, тесное срастание рудных и нерудных минералов. Рудные минералы представлены родохрозитом, олигонитом, браунитом и гаусманитом, содержат спессартин, бустамит, тефроит и пьомонит.

Одновозрастными с малохинганскими являются железо-марганцевые руды гидротермально-осадочного генезиса Удского бассейна (Дальний Восток, Россия). Они залегают в комплексе вулканогенно-осадочных пород и ассоциируются с полосчатыми железисто-кремнистыми горизонтами.

Существенной марганценосностью характеризуются также и отложения верхнего докембрия Енисейского кряжа (Западная Сибирь), в которых выявлены пять марганценосных стратиграфических уровней, приуроченных к трем марганценосным формациям: кремнисто-терригенно-карбонатной, углисто-кремнисто-карбонатной и туфогенно-кремнисто-карбонатной (месторождения и рудопроявления: Больше-Гремячинское, Глушихинское, Кийское, Выломское и др.). Марганцевая минерализация представлена минералами изоморфного ряда манганокальцит-родохрозит, установлено присутствие манганоанкерита. В зоне гипергенеза (кора выветривания мелпалеогенового возраста) по ним развиты оксиды марганца, слагающие промышленно рентабельные остаточко-инфильтрационные руды [Головки и др., 1982].

В Казахстане (Ерментаусский район) к вулканогенно-осадочными породам венди-нижнекембрийского возраста приурочено месторождение Кумдыколь. Здесь преобладают марганцовистые железистые руды типа железистых кварцитов; железо-марганцевые присутствуют в незначительном количестве. Главные рудные минералы – гематит, магнетит, браунит, родонит.

Железо-марганцевые линзообразные рудные тела известны также в Западном и Северном Прибалхашье (Казахстан), которые приурочены к венд-кембрийским углисто-кремнистым и вулканогенно-сланцевым породам, яшмоидам и гематит-магнетитовым кварцитам. Основные рудные минералы – тефроит, магнетит, родонит.

Таким образом, оценивая общие закономерности марганцевого породообразования на протяжении протерозойского зона можно отметить, что одной из особенностей накопления марганца в это время является приуроченность этого процесса в большинстве случаев к бассейнам седиментации с железо-кремнистой специализацией. Причем эти бассейны (или их части) в некоторых случаях существовали длительное геологическое время, начинаясь в раннем и продолжаясь на протяжении практически всего протерозоя. Характерным примером таких бассейнов могут служить нижне-, средне- и, по-видимому, верхнепротерозойские железорудные бассейны Бразилии и Западной Африки. Некоторые из них просуществовали вплоть до конца позднего протерозоя (Магу-Гросу, Бразилия).

Следует также отметить, что в конце протерозоя появились новые области с кремнисто-железо-марганцевым осадконакоплением. Примером одной из них может служить область, включавшая месторождения Западной Сибири (Енисейский кряж), Казахстана и Забайкалья.

10.3. Фанерозойский металлогенический период (эон)

Этот период накопления марганцевых руд также ознаменовался образованием ряда важных в экономическом отношении месторождений. Марганцевое рудообразование происходило практически во всех частях некогда существовавшего континента Гондвана и его «материков-обломков» как в условиях стабильной платформы, так и в мио- и эвгеосинклинальных областях. Можно выделить несколько металлогенических эпох и этапов, приведших к формированию ряда месторождений разного масштаба (в том числе и такого месторождения-гиганта, как Никопольское): нижне-среднепалеозойскую, позднепалеозойскую и мезозойско-кайнозойскую.

10.3.1. Ранне-среднепалеозойская эпоха (Сm-D)

С ранне-среднепалеозойской эпохой (см. рис. 10.1, фаза 4) связано образование ряда мелких нижнепалеозойских месторождений России, Бразилии, Китая, Казахстана, Канады, Израиля и других стран. С наступлением этой эпохи условия седиментации по сравнению с протерозойскими в целом существенно меняются: марганцenaкопление происходит в основном в областях с активной вулканической деятельностью и тесно связано с вулканогенно-осадочными породами. Источником марганца являются преимущественно гидротермальные растворы, разгрузившиеся в субмаринных условиях. Месторождения марганца (исходный марганцевый протолит) были образованы гидротермально-осадочным путем, часто в ассоциации с железом (месторождения провинции Гуанси, Ю. Китай; Приишимье, Атасу и Каратау, Казахстан; на Салаире и хр. Арга, Западная Сибирь и др.). Наиболее крупным и важным в экономическом отношении для России может служить Парнокское железо-марганцевое месторождение [Шишкин, Герасимов, 1995 и др.].

Большое количество мелких месторождений марганца приурочено к вулканогенным эффузивным и вулканогенно-осадочным отложениям среднего палеозоя (S-D). К ним принадлежат, в первую очередь, ряд мелких месторождений восточного склона Южного Урала, принимающих участие в строении Магнитогорского синклинория. В это же время были сформированы терригенно-, реже вулканогенно-осадочные породы Пай-Хоя, включающие ряд рудопоявлений и в редких случаях мелкие месторождения марганца [Юдович, Кетрис, 1981; Платонов и др., 1992 и др.].

Серия аналогичных проявлений (около 30) и месторождений (Кызылтал, Карамола и др.) обнаружены также среди яшмоидов и кремнистых сланцев верхнего девона – нижнего карбона Джунгарского Алатау. Руды браунит-гаусманитовые, с поверхностью окислены (псиломелан, пиролюзит, лимонит и др.). Серия мелких рудопоявлений известна также в пределах Мугодзар и Алтая.

Накопление относительно незначительных количеств марганцевых пород происходило также и в бассейнах со спокойным тектоническим режимом седиментации; они ассоциируются с углеродистыми и карбонатными фациями: месторождения Испании (Лас-Кабесас), Франции (Казальс, Браши), Германии (Рейнские Сланцевые горы).

В палеогеографическом отношении этот этап соответствует существованию таких палеоконтинентов, как Лавразия, Восточная и Западная Гондвана.

10.3.2. Позднепалеозойская эпоха (С-Р)

Эта металлогеническая эпоха (см. рис. 10.1, фаза 5) ознаменовалась вспышкой накопления бедных марганцевых пород и руд. Одним из обширнейших марганцеворудных бассейнов в истории геологического развития земной коры в палеозое является Пайхойско-Новоземельский, который в пермское время простирался от северного Предуралья на востоке, Пай-Хоя на юге и охватывал острова Новой Земли; он мог распространяться, по всей видимости, на северо-запад (рис. 10.5) [Вояковский и др., 1984; Платонов и др., 1992]. Этот марганцеворудный бассейн характеризуется широким распространением черносланцевых отложений (рис. 10.6) [Климат..., 2004].

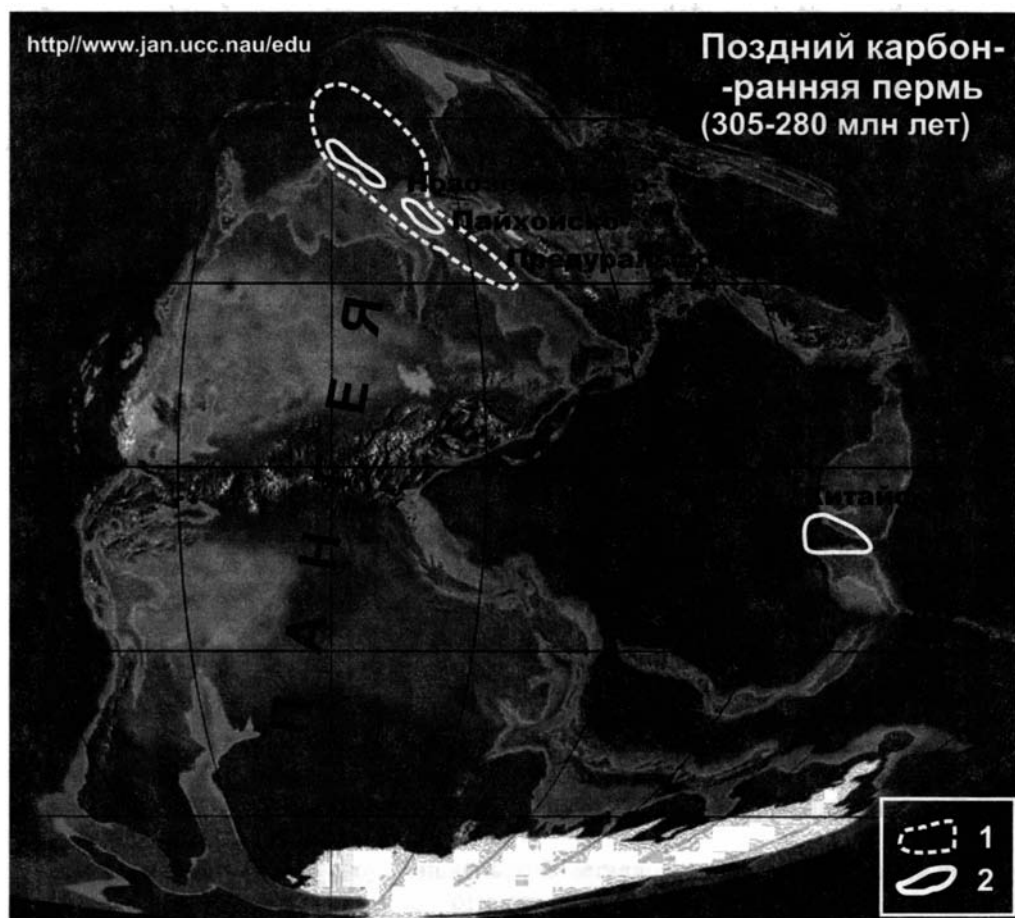


Рис. 10.5. Положение основных марганцеворудных бассейнов в позднем палеозое (очертания палеоконтинентов приводится по <http://www.jan.ucc.nau/edu>).

1 – Новоземельско-Пайхойско-Предуральская марганцеворудная область, 2 – бассейны накопления марганцевых пород.

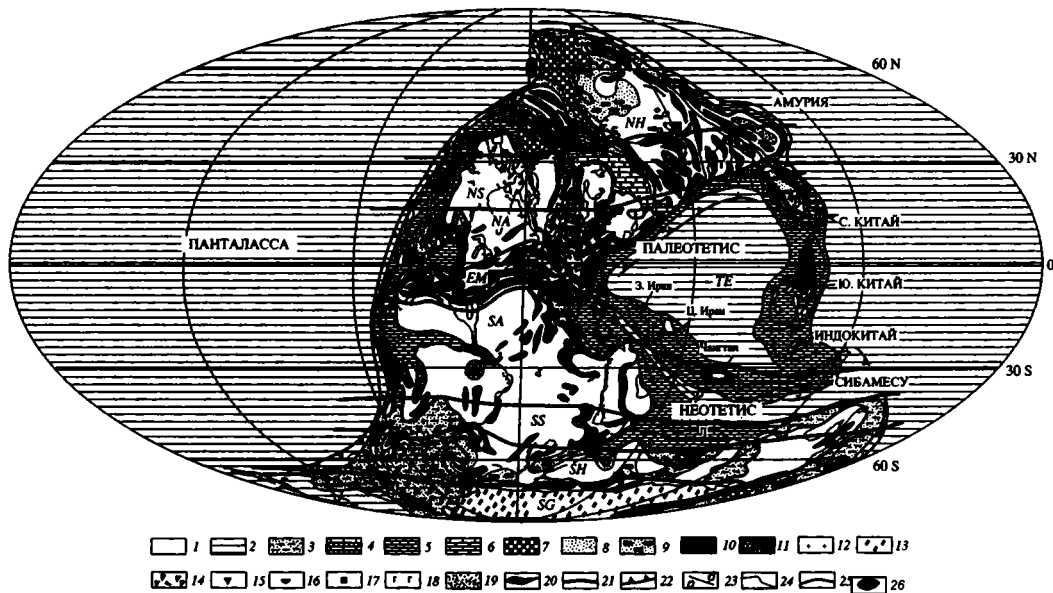


Рис. 10.6. Распространение марганцеворудных бассейнов в позднем палеозое (С-Р). Очертания палеоконтинентов и литолого-палеогеографическая карта для позднекарамско-раннеарктинского времени приводятся по [Климат..., 2004], с добавлениями.

1 — суша; 2 — океаны; 3 — шельфовые терригенные моря; 4 — шельфовые терригенно-карбонатные моря; 5 — карбонатные платформы; 6 — эвапорито-карбонатные платформы; 7 — черносланцевые (аноксичные) бассейны; 8 — внутриконтинентальные и прибрежные аллювиальные и аллювиально-озерные бассейны в гумидных зонах; 9 — угленосные бассейны; 10 — внутриконтинентальные и прибрежные аллювиальные, эоловые и озерные бассейны красноцветной седиментации в аридных зонах; 11 — внутриконтинентальные и прибрежные аллювиальные, эоловые и озерные и сабховые бассейны красноцветной гипсоносной седиментации; 12 — соленосные бассейны; 13 — области развития преимущественно континентальных ледниковых отложений; 14 — преимущественно марино-гляциальные ледниковые отложения; 15 — латеритные отложения, бокситы; 16 — каолиновые глины; 17 — железные руды; 18 — внутриконтинентальные базальты; 19 — вулканогенно-осадочные отложения; 20 — горные сооружения; 21 — границы седиментационно-климатических поясов (EM — экваториально-горный; NA — северный аридный, эвапоритовый; NS — северный семиаридный; NH — северный гумидный, угленосный; SA — южный аридный, эвапоритовый; SS — южный семиаридный; SH — южный гумидный, угленосный; SG — южный ледниковый; TE — тропическо-экваториальный, угленосно-бокситоносный); 26 — контуры марганцеворудных бассейнов.

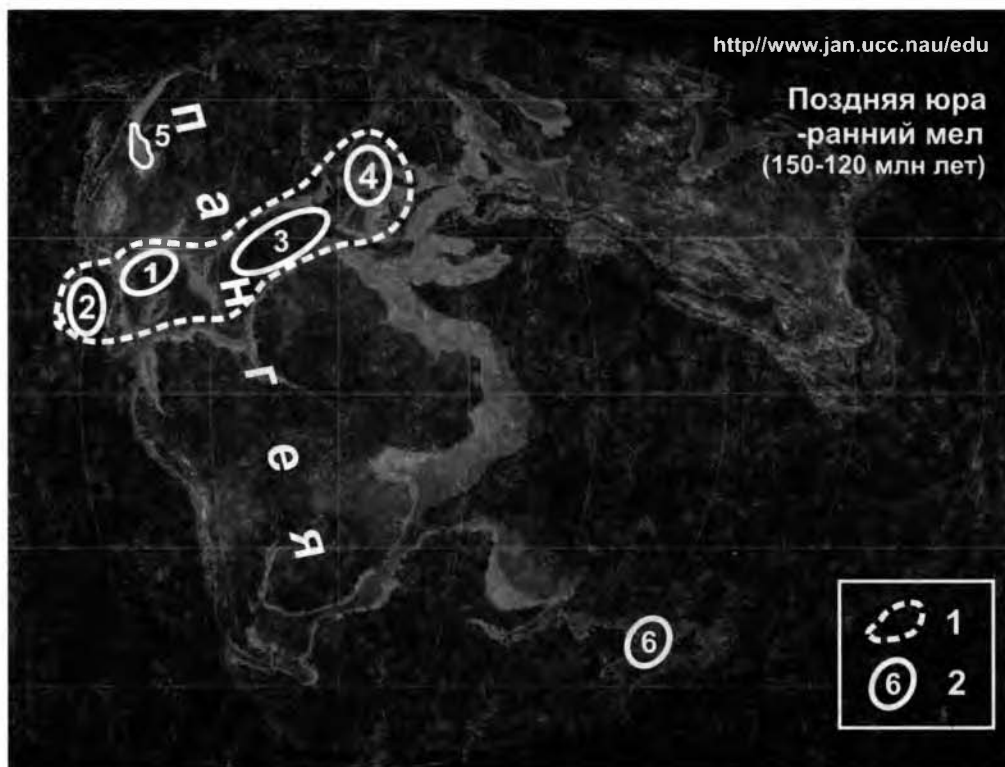


Рис. 10.7. Положение основных марганцеворудных бассейнов в пределах материка Пангея после начала его распада (очертания палеоконтинентов приводятся по <http://www.jan.ucc.nau/edu>).

1 – марганцеворудная область; 2 – бассейны накопления марганцевых пород и руд: 1 – Мексиканский, 2 – Калифорнийский, 3 – Марокканский, 4 – Западно-Европейский, 5 – Юконский, 6 – Северо-Австралийский.

С нижнепермскими отложениями связано и Улутелякское месторождение марганца (Башкортостан, Россия), где марганцевое оруденение приурочено к филлиповско-горизонту кунгурского яруса (P₁kg fl).

Месторождения марганца пермского возраста известны и в некоторых провинциях Китая (платформенные отложения Лохуа-Лопин, провинция Шанси, ряд месторождений Средне-Гуйчжоу-Юньнаньской металлогенической провинции и др.) [Mineral..., 1995].

В пределах Средне-Гуйчжоу-Юньнаньской металлогенической провинции расположен ряд важных в промышленном отношении для Китая марганцевых месторождений типа Цзуньи (разрабатываются: Тунлоуцзин, Фэнцзявань, Гунцинху, Туаньси, Хэшанчан, и Суаньегоу). Они приурочены к верхам разреза пород формации Гуфенг (слои «байнитан»), представленной кремнистыми известняками с отдельными слоями карбонатов марганца, а также (преимущественно) к нижней части разреза верхнепермских отложений формации Лонгтан. Последняя сложена в нижней части карбо-

Рис. 10.8. Литолого-палеогеографическая карта берриасского века мелового периода (по [Климат..., 2004], с добавлениями).

1 – суша; 2-6 – отложения аллювиально-пролювиальных равнин, межгорных впадин, озер, сабх, лагун в аридных зонах: 2 – красноцветные конгломераты, гравелиты, песчаники, 3 – красноцветные и пестроцветные песчаники, алевролиты, глины, 4 – песчаники, алевролиты, глины с гипсом, 5 – гипсоносные карбонатные и терригенно-карбонатные, 6 – соленосные; 7-12 – отложения аллювиальных и озерно-болотных равнин, межгорных впадин, приморских равнин, временами заливавшихся морем, и лагун в гумидных зонах: 7 – сероцветные конгломераты, гравелиты, песчаники, 8 – сероцветные песчаники, алевролиты, глины, 9 – карбонатно-терригенные, 10 – терригенные угленосные (внутриконтинентальные), 11 – карбонатно-терригенные угленосные (приморские), 12 – терригенные красноцветные бескарбонатные; 13-21 – отложения шельфовых и эпиконтинентальных морей: 13 – песчаники, алевролиты, глины, 14 – глауконитоносные, 15 – фосфоритоносные, 16 – турбидиты склонов шельфа и тыловодужных бассейнов, 17 – углеродсодержащие глинистые, глинисто-карбонатные, карбонатно-кремнистые (черные сланцы), 18 – алевролиты, глины, известняки, 19 – глинистые известняки, мергели, 20 – карбонатные платформы, 21 – рифы; 22-25 – отложения подножий склонов континентов, островных дуг, и периферийных зон океанов: 22 – турбидиты, 23 – известково-щелочные и толеитовые, а также терригенно-вулканогенные комплексы островных дуг, 24 – глубоководных желобов, 25 – гемипелагические глинистые карбонатно-глинистые, карбонатные; 26-32 – отложения центральных областей океанов: 26 – пелагические глинистые (красные глины), 27 – пелагические карбонатные и кремнисто-карбонатные, 28 – пелагические кремнистые, 29 – углеродсодержащие глинистые, карбонатно-глинистые, карбонатно-кремнистые, кремнистые (черные сланцы), 30 – карбонатные атоллы, 31 – щелочные и толеитовые базальты внутриплитные, 32 – срединно-океанические хребты с проявлениями толеитовых базальтов; 33 – известково-щелочные магматические породы окраинноконтинентальных вулканоплутонических ассоциаций; 34 – внутриконтинентальные щелочные и толеитовые базальты и бимодальные ассоциации; 35 – дистальные пеплы; 36 – пояса массивов S-гранитоидов в коллизионных сутурах; 37 – бокситы, бокситсодержащие отложения; 38 – каолиновые глины, каолинсодержащие породы; 39 – железные руды; 40 – границы литологических комплексов и палеогеографических областей; 41 – бассейны накопления марганцевых пород и руд: 1 – Мексиканский, 2 – Калифорнийский, 3 – Марокканский, 4 – Западно-Европейский, 5 – Юконский, 6 – Северо-Австралийский.

натизированными глинистыми сланцами с родохрозитом и пиритом, в средней – горизонтом родохрозитовых марганцевых руд с пиритом, в верхней – пиритизированными гидрослюдистыми сланцами с редкими включениями зерен родохрозита и марганцево-железистого оолита и каолиновыми глинами. Считается, что их образование происходило в мелководных лагунно-болотных условиях.

Месторождения этого возраста известны также среди вулканогенно-осадочных отложений Японии (Нода-Тамагава, префектура Ивате; Касо, префектура Тотиги), США (формация Калаверас, Сьерра-Невада, Калифорния), Германии (Келлервальд, Гарц) США (Диллон, штат Монтана) и др.

10.4. Мезо-кайнозойская марганцеворудная эпоха (Т-Pg)

Эта эпоха также является важной в экономическом отношении. С мезозойской металлогенической фазой (Т-К) марганцевого рудогенеза (см. рис. 10.1, фаза б) связаны месторождения Австралии, Чили, Мексики, Марокко, России, Индонезии, Ки-

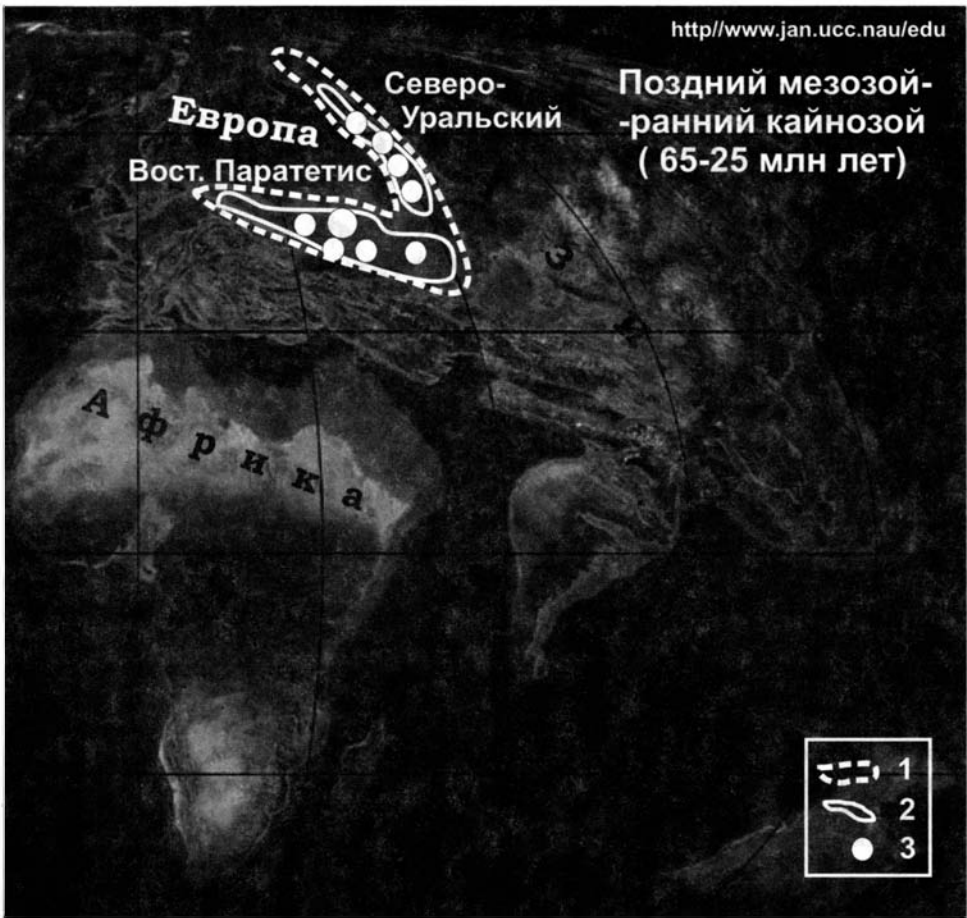


Рис. 10.9. Положение основных марганцеворудных бассейнов в позднемезозойско-раннекайнозойскую эпоху (очертания палеоконтинентов приводится по <http://www.jan.ucc.nau.edu>).

1 – марганцеворудная область; 2 – бассейны накопления марганцевых пород и руд; 3 – местоположение важнейших месторождений марганца.

тая, Турции, многих стран Европы (Венгрия, Болгария, Италия, Румыния) и др. (рис. 10.7). Многие из них относятся к крупным и занимают видное место в мировой марганцеворудной сырьевой базе.

Основными процессами накопления марганцевых руд этого периода являлись седиментационно-диагенетические (месторождения Марокко, Мексики и Венгрии) и приурочены к карбонатным и терригенным осадкам внутриконтинентальных бассейнов. В это же время были накоплены марганецсодержащие карбонаты слоев Малламен бассейна Карпентария на севере Австралии (рис. 10.8, бассейн 6).

Важно отметить, что в этот период были широко распространены процессы ги-

дротермально-осадочного накопления марганца. Примером может служить большое количество (более 400) мелких месторождений Калифорнии (см. рис. 10.8, бассейн 2), приуроченных к глубоководным аргиллит-кремнистым отложениям францисканского комплекса (месторождения Лэдд, Букей, Дубль а Майн и др.) [Hein, Koski, 1987]. По условиям образования, геологическому строению и минеральному составу они близки к месторождениям девона Магнитогорского пояса.

В *позднемезозойско-кайнозойский марганцеворудный период* были образованы месторождения Восточного Паратетиса (см. рис. 10.1, фаза 7). К ним принадлежат такие широко известные и хорошо освещенные в научной литературе месторождения-гиганты, как Никопольское и Больше-Токмакское – Южно-Украинский бассейн, а также ряд крупных месторождений Грузии (Чиатурское, Квирильское) – Западно-Грузинский бассейн, Болгарии (Оброчиште и др.) – Варненская впадина, Казахстана (Мангышлакское) – Южно-Мангышлакский прогиб, Северного Предкавказья (Лабинское), Турции (Бинкилик) – Фракийская впадина, и ряд мелких месторождений и проявлений Венгрии и Словакии – Паннонская впадина с общими ресурсами не менее 2 млрд. т [Никопольский..., 1964; Грязнов, Селин, 1959; Чиатурское..., 1964; Мачабели, 1986; Грязнов, 1960, 1967; Варенцов, 1963; Варенцов и др., 1997, 2004; Страхов и др., 1967, 1968 и др.]. В эту же эпоху были сформированы месторождения Северо-Уральского марганцеворудного бассейна (Южно- и Ново-Березовские, Екатеринбургское, Марсятское, Юркинское, Лозвинское, Ивдельское, Тыньинское и др. с общими ресурсами не менее 120 млн т) [Рабинович, 1971; Контарь и др., 1999]. Их образование происходило так же, как и для пермских, осадочно-диагенетическим путем, зачастую в бассейнах с сероводородным заражением (рис. 10.9).

Вспышка марганцевого рудообразования в пределах Восточного Паратетиса совпадает во времени с переменной тектонической направленности движений – от опускания к воздыманию дна палеобассейна, что сопровождалось ингрессией моря в периферические части бассейна (марганцеворудные районы Украины, Грузии, Казахстана и др. стран) и одновременным подъемом глубинных сероводородных вод, обогащенных марганцем. В условиях мелководья, на шельфе, на окислительном (кислородном) гидрохимическом барьере происходило выпадение марганца в виде гидроксидов [Столяров, 1993]. Месторождения приурочены к терригенным песчано-глинистым фациям эпиконтинентальных бассейнов (рис. 10.10).

Следует отметить, что марганцевая специализация олигоценового бассейна Восточного Паратетиса сохранилась, по-видимому, вплоть до неогена. По данным литохимического опробования в центральных районах России в песчаных отложениях могут быть заключены существенные запасы оксидных марганцевых руд. Так, по результатам опережающих геохимических работ масштаба 1:200 000 на территории листа N-37-XXX на площади северной части Верхнецнинского района, Г.С. Аверьяновым выделено семь аномальных геохимических полей и три точечные аномалии (фиг. 10.1, вклейка) [Минерагенический..., 2008]. Марганценосными являются отложения сосновской свиты неогена (N_1^2) (фиг. 10.2, вклейка). Они представлены глинами различного цвета и облика общей мощностью до 86 м. Наиболее марганценосной является верхняя часть свиты мощностью 4.3 м, в которой выделяется горизонт мощностью 15 см, насыщенный конкрециями оксидов марганца (рис. 10.11). По составу сосновская свита аналогична песчано-глинистой глауконитовой формации никопольского типа. Общие прогнозируемые ресурсы на площади северной части Тамбовской области оцениваются не менее 50 млн. т.

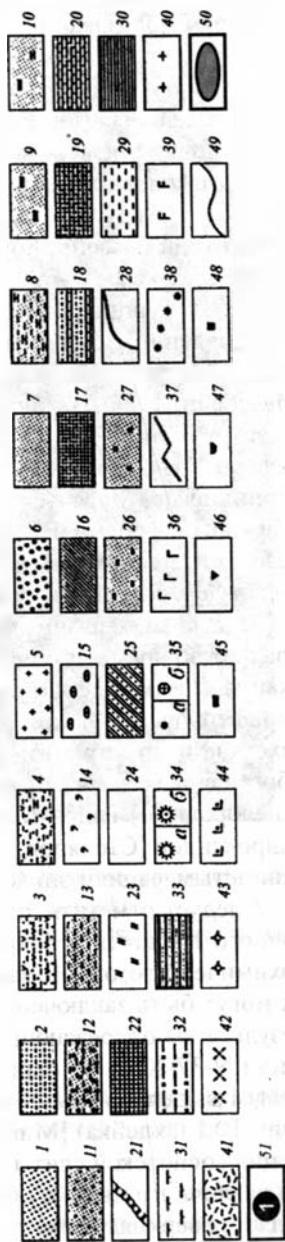


Рис. 10.10. Распространение марганцеворудных бассейнов в мезо-кайнозое (очертания палеоконтинентов и бассейнов седиментации приводится для маастрихта по [Климат..., 2004], с добавлениями).

1-5 – отложения аллювиально-пролювиальных равнин, межгорных впадин, озер, сабх, лагун в аридных зонах: 1 – красноцветные конгломераты, гравелиты, песчаники, 2 – красноцветные и пестроцветные конгломераты, гравелиты, песчаники, 3 – песчаники, алевролиты, глины с гипсом (ангидритом), 4 – гипсоносные карбонатные и терригенно-карбонатные, 5 – соленосные; 6-11 – отложения аллювиальных и озерно-болотных равнин, межгорных впадин, приморских равнин, временами заливавшихся морем, и лагун в гумидных зонах: 6 – сероцветные конгломераты, гравелиты, песчаники, 7 – сероцветные песчаники, алевролиты, глины, 8 – карбонатно-терригенные, 9 – терригенные угленосные (внутриконтинентальные), 10 – карбонатно-терригенно-угленосные (приморские), 11 – терригенные красноцветные бескарбонатные; 12-23 – отложения шельфовых и эпиконтинентальных морей: 12 – конгломераты, песчаники, алевролиты, глины, 13 – песчаники, алевролиты, глины, 14 – глауконитоносные, 15 – фосфоритоносные, 16 – турбидиты склонов шельфа и тыловодужных прогибов, 17 – углеродсодержащие глинистые, глинисто-карбонатные, карбонатно-кремнистые (черные сланцы), 18 – алевролиты, глины, известняки, 19 – глинистые известняки, мергели, 20 – карбонатные мелководные (карбонатные платформы), 21 – рифы, 22 – писчий мел, 23 – опоки; 24 – суша; 25-29 – отложения подножий склонов континентов, островных дуг и периферийных зон океанов: 25 – турбидиты, 26 – терригенные на поднятиях периферийных зон океанов, 27 – известково-щелочные и толеитовые, а также терригенно-вулканогенные комплексы островных дуг, 28 – глубоководных желобов, 29 – гемипелагические глинистые, карбонатно-глинистые, карбонатные; 30-37 – отложения центральных областей океанов: 30 – пелагические глинистые и карбонатно-глинистые (красные глины), 31 – пелагические карбонатные и кремнисто-карбонатные, 32 – пелагические кремнистые, 33 – углеродсодержащие глинистые, карбонатно-глинистые, кремнисто-карбонатные, кремнистые (черные сланцы), 34 – внутриокеанические острова: карбонатные атоллы (а), вулканические – щелочные и бимодальные ассоциации (б), 35 – гайоты: обнаженные с фосфатными и железомарганцевыми хардграундами (а), покрытые пелагическими карбонатными илами (б), 36 – щелочные и толеитовые базальты внутриплитные, 37 – толеитовые базальты срединно-океанических хребтов; 38 – известково-щелочные магматические породы окраинно-континентальных вулканоплутонических ассоциаций; 39 – внутриконтинентальные щелочные и толеитовые базальты и бимодальные ассоциации; 40 – угасающие вулканические пояса; 41 – дистальные пеплы; 42 – угасающие плутонические пояса; 43 – гранитоиды в орогенических поясах; 44 – габброиды и базальтоиды в орогенических поясах; 45 – угленосность; 46 – бокситы; 47 – каолинитовые руды; 48 – железные руды; 49 – границы литологических комплексов и палеогеографических областей; 50 – положение Североуральского марганцевого бассейна; 51 – важнейшие месторождения марганца Восточного Паратетиса: 1 – Варненское, 2 – Никопольское, 3 – Чиатурское, 4 – Мангшлякское.

Современное марганцевое рудобразование широко проявлено как на дне акватории Мирового океана, так и в пределах морских и озерных водоемов материков (окраинные и внутриконтинентальные, пресные и солоноватоводные). Так, например, на дне Тихого, Индийского и Атлантического океанов в железо-марганцевых конкрециях, по некоторым оценкам, сосредоточено около 2.5 трлн. т марганца, что в сотни раз превышает суммарные запасы всех учтенных месторождений суши. Кроме этого следует принимать во внимание, что ежегодно при формировании железомарганцевых конкреций запасы этих руд увеличиваются примерно на 10 млн. т.

Несмотря на колоссальные запасы марганца в океанических железо-марганцевых конкрециях и корках, нередко образующих сплошные «панцири», в настоящее время

Геологический возраст	Геологическая колонка	№ слов	Мощность слов	Общая мощность	Краткое описание пород и марганцевых руд
glldn		1	0.5	0.5	Почвенный слой
		2	0.75	1.25	Песчаник бурый с валунами песчаника и гранита
Ni ³		3	0.9	2.15	Песок кварцевый косослоистый с прослоями глин и углистых глин
N ² ss		4	0.6	2.75	Глина зеленовато-серая с редкими конкрециями марганца до 1 см, в микротрещинах гидроокислы марганца
		5-6	0.25	3.00	Глина темно-серая ожелезненная с зернами кварца
		7-9	1.44	4.44	Глина зеленая горизонтально полосчатая с очень частыми конкрециями марганца
		10	0.20	4.64	Глина темно-серая с омарганцованными зернами кварца
		11-12	1.20	5.84	Глина зеленовато-серая с конкрециями и сферолитами марганцевой руды, с включениями углистых образований и кварцевых зерен
		13	0.15	5.99	Слой наибольшего скопления марганцевой руды преимущественно сферической формы до 0.15 м. Иногда конкреции сливаются в сплошной пласт. Одни участки конкреций аморфны, другие - с металлическим блеском
		14-15	0.46	6.44	
16-19	0.90	7.39	Глина зеленовато-серая с обильными включениями мелких зерен и конкреций марганцевых руд		
				Глина темно-серая, зеленая с примесью тонкозернистого песка и кристаллами гипса до 5 см	

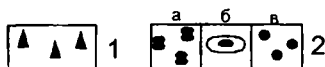


Рис. 10.11. Разрез марганценовой части сосновской свиты (составил Г.С. Аверьянов по [Гриценко, 1932], с дополнениями).

1 – кристаллы гипса; 2 – морфология марганцевых выделений: а – конкреции, б – сферолиты; в – зёрна марганцевых минералов.

они не имеют промышленного значения в качестве марганцеворудного сырья. Однако в ряде случаев являются перспективными на целый комплекс таких ценных компонентов, как Co, Ni, Cu и Pt.

В ряде внутриконтинентальных водоемов также происходит формирование оксидных (марганцевых и железо-марганцевых) и карбонатных руд (Балтийское море – Рижский, Финский другие заливы, ряд глубоководных впадин; озера Канады, Карелии, Балтийского щита, Урала и др.). Эти месторождения мелкие, характеризуются некондиционными рудами и в настоящее время представляют преимущественно научный интерес. Однако в России в связи с острым дефицитом марганцеворудного сырья ведутся опытные работы по промышленному освоению бедных железо-марганцевых руд Финского залива Балтийского моря.

Глава 11

ЭВОЛЮЦИЯ МАРГАНЦЕВОГО РУДОГЕНЕЗА В ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

Изучение геологического строения, вещественного состава, условий образования месторождений марганцевых руд и закономерностей их распространения позволяют прийти к выводу, что накопление марганца в породах верхней оболочки Земли тесно связано с осадочными, реже с вулканогенно(гиротермально)-осадочными породами. Масштабы и формы захоронения марганца в истории развития континентов Земли существенно менялись и были обусловлены закономерностями эволюции условий образования, вещественного состава и последующих процессов преобразования исходных осадков в древних бассейнах.

Выявленные закономерности формирования марганцевых пород и руд позволяют считать, что первичная концентрация марганца до размеров месторождений происходит на всех стадиях литогенеза, начиная с седиментационно-диагенетической (седиментогенез и ранний диагенез) и продолжаясь на последующих этапах преобразования осадочных или вулканогенно-осадочных пород (разные типы диагенеза и катагенеза, конкрециеобразование). Большое влияние на концентрацию марганца в этих условиях оказывала общая исходная биопродуктивность палеоводоемов, т.е. содержание в породе органического вещества и продуктов его разложения.

Несмотря на то что сегодня нам неизвестны значительные по размерам месторождения марганца архейского возраста, тем не менее можно полагать, что в архейский период (эон) происходило широкомасштабное накопление марганца, который был захоронен в рассеянном виде в карбонатных и терригенно-карбонатных, реже вулканогенно(гидротермально)-осадочных породах. Бассейны седиментации были, по-видимому, мелководными, внутрикратонными, с интенсивным развитием органической (микробиальной, прокариоты) жизнью. Наличие высоких концентраций углеродного вещества в осадках раннедокембрийских, в том числе и архейских, водоемов приводило к образованию карбонатных и углеродистых марганценосных фаций [Гурвич и др., 1982], способствовало созданию восстановительных условий зоны диагенеза, в которых подвижный Mn^{2+} фиксировался в карбонатах и гидроксидах.

Можно считать, что с момента появления первых карбонатов и углеродистого вещества в разрезах пород архей земной суши уже существовала атмосфера и гидросфера с характерными для того времени особенностями экзогенных процессов и условий седиментации.

Следует отметить, что время появления первичных гидросферы и атмосферы Земли и их температура разными авторами оцениваются по-разному. Наиболее полно этот вопрос рассмотрен в работах О.Г.Сорохтина с соавторами [1999]. Предполагается, что Мировой океан возник в середине архея (примерно 3.4 млрд. лет назад), воды в гидросфере было еще мало, и вместо единого океана тогда существовали только мелководные морские бассейны. Атмосфера этого времени состояла преимущественно из CO_2 (85–90%) и N_2 (10–15%), а температура океанической воды была высокой – до 75–85°C.

Согласно представлениям А.Н. Казакова [1990], по характеру корообразования, физико-химическим условиям на поверхности планеты, специфике породообразующих процессов ранняя история развития Земли может быть расчленена на две эпохи: 1) формирование и первичная консолидация коры (ранний архей) и 2) развитие геологических процессов на стабилизированной коре (поздний архей – ранний протерозой). Геологический рубеж между этими эпохами – появление первых зеленокаменных поясов, т.е. примерно 3.5 млрд. лет назад. С этого рубежа начинается развитие экзогенных процессов и водного осадконакопления.

Наиболее представительную информацию о времени появления первой гидросферы, т.е. водных бассейнов седиментации, в том числе и с карбонатным осадконакоплением, включают в себе изотопные данные, и прежде всего данные по изотопному составу серы, углерода и кислорода. Эти элементы относятся к циклическим; разделение их изотопов происходит в экзогенных процессах при активном участии $\text{C}_{\text{орг}}$: принос вещества в бассейн седиментации – разделение (физико-химическое или биологическое) изотопов – седиментация. Это приводит к образованию осадочных пород с характерными изотопными признаками (или «метками»).

Для углерода основной цикл разделения изотопов, как хорошо известно, происходит в процессе растворения CO_2 атмосферы в гидросфере, т.е. образования бикарбонат(HCO_3^-)-иона в водной среде и выпадения осадка (химическим или биогенным путем) в карбонатной форме. Разница в изотопном составе между исходной углекислотой и образующимся карбонатом при 25°C близка к 12–13‰ [Friedman, O'Neil, 1977]. Имеющаяся база изотопных данных по составу древних карбонатов архейского возраста позволяет считать, что начиная с рубежа примерно 3.7–3.5 млрд. лет в системе атмосфера–гидросфера–осадок установилось близкое к современному изотопное равновесие [Nagyetal., 1974; Eichman, Schidlowski, 1975; Сидоренко и др., 1974; Schidlowskietal., 1975; Виноградов, Кулешов, 1976; Кулешов, 1978, 1986а и др.].

Важную информацию о существовании ранней гидросферы включает в себе изотопный состав серы сульфатов. Оказалось, что разделение изотопов серы в процессе микробиальнойсульфат-редукции установилось уже к концу архея. До этого существовал, согласно представлениям В.И. Виноградова, «добиологический» этап развития Земли, который должен был характеризоваться «нулевым» изотопным составом серы ($\delta^{34}\text{S}=0$), т.е. составом, свойственным ювенильному веществу Земли и метеоритам [Виноградов, 1973, 1980].

Таким образом, можно считать установленным фактом, что осадочные породы в разрезах глубокого докембрия появились уже на рубеже конца среднего – начала позднего архея. Палеобассейны этого времени с марганцевой специализацией были мелководными, окраинными или внутриконтинентальными, характеризовались высокой биопродуктивностью. Но концентрация марганца в породе была низкой (до 10%) и собственно марганцевые руды (15% и выше) не образовывались.

Не подлежит сомнению, что основным источником марганца (так же как и железа) служили глубинные породы, прежде всего основного и ультраосновного состава, интенсивно поступавшие к поверхности Земли в периоды рифтогенеза (спрединга), а также продукты их разложения.

Исходные содержания марганца в первичных, т.е. архейских, породах (осадочного и вулканогенно-осадочного генезиса) были незначительными. Последующие процессы метаморфизма привели к образованию ряда марганцевых минералов: манганокальцита, родохрозита, браунита, голландита, якобсита, гаусманита, родонита, пироксмангита, спессартина и др., а также марганецсодержащих минералов различных классов и групп (пироксенов – членов диопсид-салит-ферросалит-геденбергитовой, диопсид-эгириновой и др. серий; амфиболов – куммингтонит-гюбнеритовой, тремолит-актинолит-ферроактинолитовой и др. серий, джосмитита, коцулита, минералов группы эпидота, оливина, гранатов, а также ряда сульфидов, фосфатов, боратов и ванадатов).

Таким образом, исходно низкое содержание марганца, не достигающее промышленных концентраций, является характерной особенностью марганцевых пород архейского возраста. Только в гипергенных условиях в коре выветривания по исходным марганецсодержащим и марганцевым породам происходит вторичная концентрация марганца с образованием промышленно рентабельных месторождений.

Оценить масштабы и, соответственно, количество накопившегося марганца в водоемах архейской марганцеворудной эпохи сегодня невозможно. Тем не менее, не вызывает сомнения, что продукты разрушения марганецсодержащих пород архейского возраста во многих случаях служили источником марганца в марганценосных осадках водоемов последующих эпох, и в первую очередь протерозойских, заключающих в себе основные резервы марганца верхней оболочки Земли. Это позволяет сделать вывод о значительных объемах исходных марганецсодержащих пород архейского возраста и высоких содержаниях (ресурсах) в них марганца.

Наиболее широкомасштабной и значительной по ресурсам марганца, безусловно, является нижнепротерозойская эпоха. В это время в пределах гипотетического суперконтинента Пангея-0 (или ранних этапов существования суперконтинента Палеопангея, или Мегагея) выделяется обширная область, в пределах которой были расположены марганцеворудные бассейны, занимавшие в контурах более позднего палеоконтинента Атлантика центральную часть Западной Гондваны, западную часть Восточной Гондваны и западную часть Ура. Наиболее крупные из них пространственно и во многих случаях генетически связаны с породами железорудных формаций – BIF, и их метаморфическими аналогами – железистыми кварцитами.

По ресурсам заключенного в породах этого возраста марганца, безусловно, выделяется Южно-Африканский бассейн. В настоящее время мы видим только его восточную часть – марганцеворудное поле Калахари. Повторение разреза (месторождение Блэк Рок) и наличие тектонического покрова, перекрывающего западную часть рудного бассейна, позволяет судить о более широком первоначальном распространении бассейна седиментации на запад по сравнению с современным его положением.

В нижнепротерозойских бассейнах Австралии (Хамерсли, Пилбарский массив) и Бразилии (штат Мато Гроссо, Бразильский щит) с формацией железистых кварцитов связан ряд железо-марганцевых месторождений и рудопроявлений. Наиболее богатые из них приурочены к коре выветривания.

Другим типом первичных марганцевых пород служили бедные родохрозитсодержащие углеродистые сланцы – ампелиты. В коре выветривания по ним образовались средние и крупные месторождения марганца (Моанда, Габон; Рио ду Навио, Бразилия).

Широким распространением среди докембрийских пород пользуются также марганецсодержащие метаморфические породы – гондиты, характеризующиеся присутствием в качестве основных породообразующих минералов спессартина и кварца, в качестве второстепенных – родонита, родохрозита, марганецсодержащих амфиболов и др. Эти породы образованы в результате метаморфизма исходных марганецсодержащих карбонатно-глинистых осадков.

В целом бассейны седиментации раннего протерозоя с железо-марганцевой специализацией развивались в областях со спокойным тектоническим режимом, были мелководными, располагались в областях пенеппленов, о чем свидетельствует практически полное отсутствие в породах кластического и вулканического материала. Этот же режим седиментации и характер накопления марганецсодержащих пород сохранялся также и на протяжении последующей среднепротерозойской марганцеворудной эпохи примерно в контуре распространения раннепротерозойских бассейнов седиментации.

В неопротерозое, уже в пределах палеоконтинента Родиния, характер марганцакопления принципиально не изменился. Основными областями седиментации с марганцевой специализацией оставались унаследованные ранне- и среднепротерозойские бассейны центральной части Западной (Латинская Америка) и западной части Восточной Пангеи и западной части Ура (Индия). Кроме этого появились и новые области, в которых были образованы осадки будущих месторождений Китая, Сибири (Енисейский кряж, Южно-Хинганский массив, ряд мелких месторождений юга Сибири) и Казахстана.

С распадом суперконтинента Родиния характер накопления осадков и, видимо, типы бассейнов седиментации принципиально изменились. В нижне-среднепалеозойских бассейнах наряду с углистымиалевроито-глинистыми широким распространением пользовались марганецсодержащие джасперитовые породы гидротермально-осадочного генезиса. Бассейны седиментации по масштабам и количеству накопившегося марганца (месторождения Казахстана, Урала, Китая, Западной Европы и др.) значительно уступали протерозойским. В это время, по-видимому, не пользовались широким распространением обширные мелководные внутриконтинентальные и окраинные бассейны. Геологическое развитие материков характеризовалось высокой вулканической и тектонической активностью. Очертания палеоконтинентов (Западная и Восточная Гондваны, Лавразия) быстро менялись, изменялось также и их взаиморасположение. Все это приводило к короткому (в геологическом смысле) времени существования бассейнов седиментации и как следствие – к незначительному накоплению в них количества марганца.

В карбоне в целом уже был сформирован палеоконтинент Пангея. В его пределах в ранней перми на северо-востоке нынешней Русской платформы образовался обширный стагнированный бассейн с формированием углеродистых, т.е. богатых органическим веществом, карбонатно-терригенных отложений. Здесь было накоплено колоссальное количество (первые миллиарды тонн, возможно – десятки) бедных карбонатных марганцевых руд (Новоземельское, ряд рудопроявлений автономной республики Коми, Башкортостан). По-видимому, аналогичный, но меньший по размеру бассейн в это время существовал и в пределах Китая.

В начале поздней юры (в келловее) начался прогрессивный распад суперконтинента Пангея. Он просуществовал немногим более 160 млн. лет (с конца девона – начала карбона до верхней юры). Первоначально Пангея разделилась на Лавразию и Гондвану, между которыми образовалась центральная часть будущего Атлантического океана. В поздней юре начали обособляться Восточная и Западная Гондваны, а в середине мела (альб) Западная Гондвана разделилась на Южную Америку и Африку. Примерно в это же время, или чуть раньше, от Восточной Гондваны «откололась» Индия [Климат..., 2004].

С моментом распада Пангеи можно связать начало мезо-кайнозойской марганцеворудной эпохи. Начиная с этого этапа развития континентальной суши, в мезозое образовалось значительное количество бассейнов седиментации, во многих из которых происходило интенсивное накопление марганца. Так сформировались месторождения и рудопроявления Австралии, Чили, Мексики, Марокко, России, Индонезии, Канады, Китая, Турции и многих стран Европы: Венгрии, Болгарии, Италии, Румынии и др. (см. рис. 10.1, марганцеворудная фаза б). Видное место здесь занимают марганцеворудные бассейны Австралии (Земля Борнхольм, Карпентария, Грут-Айленд) и северо-западной Африки.

Последней фазой формирования крупных и гигантских месторождений марганца является позднемезозойско-кайнозойская. В это время были образованы крупнейшие марганцевые месторождения провинции Паратетиса (Больше-Токмакское, Никопольское, Чиатурское, Мангышлакское, Варненское и др. с общими ресурсами не менее 2 млрд. т). Накопление марганца в осадках связано в основном с процессами диагенеза; гидротермально-осадочный и вулканические процессы играли резко подчиненную роль.

В геолого-историческом аспекте нельзя рассматривать формирование таких важных в промышленном отношении месторождений богатых оксидных марганцевых руд, как месторождения массива Пилбара, Западная Австралия (Вуди-Вуди и др.), а также, по-видимому, и ряда месторождений провинции Постмасбург (ЮАР), образование которых во многих случаях связано с процессами карстообразования. Эти процессы широко проявлены также и на Улутелякском месторождении (Башкортостан, Россия) [Михайлов, 1993, 2001].

К этой же группе можно отнести и ряд месторождений, которые были сформированы на постседиментационном этапе геологической жизни осадка. К ним принадлежит известное месторождение карбонатных марганцевых руд Кузнецкого Алатау – Усинское, образованное в процессе марганцевого метасоматоза по исходным органогенно-обломочным известнякам (обломочные рифогенные фации) [Кулешов, Быч, 2002], а также многочисленные проявления конкреционных карбонатов марганца (например, проявления и мелкие месторождения Пай-Хоя), образованных на разных стадиях (по-стороннедиагенетическая, катагенетическая) литогенеза [Кулешов, Бельев, 1991].

Современное марганцевое рудообразование проявлено незначительно. Кроме океанических железомарганцевых конкреций, как правило, рассеянных и с незначительными удельными запасами (по сравнению с месторождениями суши) и занимающих обширные поля глубоководных акваторий океанов, в ряде внутриконтинентальных водоемов происходит формирование оксидных (марганцевых и железо-марганцевых) и карбонатных руд (Балтийское море – Рижский и другие заливы, ряд глубоководных впадин; озера Карелии, Скандинавского полуострова, Урала и др.). Эти месторождения в настоящее время представляют только научный интерес.

С точки зрения изучения процессов формирования богатых оксидных руд марганца, несомненно, заслуживает внимание зона гипергенеза в условиях влажного тропического климата.

Следует отметить, что образование марганцевых пород и руд на многих геологических рубежах, например, девона и карбона, перми и триаса, мела и палеогена и других стратиграфических уровнях, тесно связано с глобальными климатическими и тектоническими перестройками (распад материка Гондвана, периоды оледенений и аридизации), а также биотическими событиями (массовые вымирания организмов). Эти явления определяли количество органического вещества в палеоводоемах, поступление рудного вещества в осадочный бассейн с гидротермами или материковым сносом. Наиболее значимые из них в историко-геологическом отношении в целом совпадают с фазами марганцевого рудогенеза (мел–палеоген, триас–юра, карбон–пермь и др.) (см. рис. 10.1).

Глава 12

РОЛЬ БИОСФЕРЫ В РУДОГЕНЕЗЕ МАРГАНЦА В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ИСТОРИИ ЗЕМЛИ

Изложенный в настоящей монографии материал позволяет считать, что концентрация марганца в породах осадочных и вулканогенно-осадочных бассейнов на всем протяжении истории формирования земной коры тесно связана с органическим веществом биосферы.

Первичная концентрация марганца в осадочных породах, достигающая масштабов рудопроявлений и месторождений, во многих случаях связана с карбонатами (марганецсодержащие и марганцевые). В их образовании непременно участвует углерод окисленного органического вещества.

Механизм участия органического углерода в марганцеворудном процессе детально разработан на примере раннедиагенетических карбонатов олигоценовых месторождений марганцеворудного бассейна Восточного Паратеритиса [Страхов и др., 1968 и др.].

Результаты изучения изотопного состава углерода в карбонатах марганца на известных месторождениях мира (Украины, Грузии, Казахстана, Мексики, Венгрии, Китая, ЮАР и др.) [Okita et al., 1988; Кулешов, Беляев, 1999; Кулешов, 2001; Kuleshov, 2003 и др.] полностью подтвердили их постседиментационную (осадочно-диагенетическую и катагенетическую) природу. Практически во всех Mn-карбонатах, как древних месторождений земной суши, так и осадков современных водоемов (океаны, моря, озера), отмечается участие окисленного углерода органического вещества [Coleman et al., 1982; Кулешов, 1999]. При этом доля (или степень) участия окисленного $C_{\text{орг}}$ в их формировании различная. Это обусловлено разными причинами, и прежде всего количеством в осадке органического вещества и активностью процессов его микробного окисления. В некоторых случаях величины изотопного состава углерода ($\delta^{13}C$) в карбонатах марганца характеризуются значениями, близкими (часто аналогичными) углероду $C_{\text{орг}}$ (-25...-20 ‰), а в ряде случаев даже ниже, свойственными углероду углеводородов нефтяного ряда и метана (-50...-35‰) [Кулешов, Брусницын, 2005 и др.].

Образование аутигенных карбонатов марганца в условиях диагенеза в современных водоемах протекает при активном участии окисленного углерода органического вещества. Детали этого процесса были подробно изучены на примерах морских [Штеренберг, 1971; Штеренберг и др., 1968; Варенцов, 1975 и др.] и озерных [Соколова-Дубинина, Дерюгина, 1967а, б; Штеренберг и др., 1966, 1970 и др.] осадков. В изотопном

отношении этот процесс нами был изучен на примере осадков оз. Пуннус-Ярви [Кулешов, Штеренберг, 1988] и Балтийского моря [Кулешов, Розанов, 1998].

Следует отметить, что на основании данных по изотопному составу углерода можно утверждать, что участие углекислоты окисленного углерода органического происхождения ($C_{\text{орг}}$) является определяющим фактором в процессе концентрации марганца в аутигенных карбонатах осадков как современных водоемов, так и геологического прошлого. Большое значение в этом процессе имела биопродуктивность палеоводоемов.

Начиная с отложений раннего докембрия, четко прослеживается пространственная и во многих случаях генетическая связь месторождений марганца и углеродистых формаций. Углеродсодержащие породы, в том числе и углеродистые сланцы, присутствуют в разрезах пород многих месторождений марганца фанерозоя. Это позволило ряду исследователей предложить модели формирования марганцевых руд, ассоциирующихся с углеродистыми фациями многих бассейнов седиментации в истории формирования земной коры [Гурвич, 1980; Polgáry et al., 2009 и др.].

Карбонаты марганца в отложениях могут быть заключены в различных формах – как в виде конкреционных выделений и вторичной цементации, так и представлять собой продукты метасоматоза по субстрату исходных пород, в том числе и по различным органическим остаткам и минерализованным цианобактериальным матам (биосоматоз). Микробные структуры в марганцевых рудах, заключенных в осадочных и вулканогенно-осадочных толщах, отмечаются практически повсеместно (достоверно – начиная с раннего протерозоя) [Исследование..., 2012]. За счет процессов биосоматоза были образованы многие известные месторождения марганца, в том числе, по видимому, и руды такого месторождения-супергиганта, как марганцеворудного поля Калахари (ЮАР) раннепротерозойского возраста [Кулешов, 2012].

Формирование наиболее ценных в промышленном отношении месторождений оксидных марганцевых руд происходит преимущественно в зоне гипергенеза за счет разрушения первичных марганцевых и марганецсодержащих пород разного генезиса – как первичных, осадочно-диагенетических и прошедших более поздние процессы преобразования (поздний диагенез, катагенез), так и вторичных, в разной степени метаморфизованных и метаморфических пород. Эти процессы протекают в зоне гипергенеза при активном участии простейших организмов (бактерии, водоросли и др.) и наиболее интенсивно и широкомасштабно проявлены в областях с гумидным климатом, особенно в приэкваториальных.

Таким образом, роль биосферы как системы – оболочки Земли, заселенной живыми организмами, находящейся под их воздействием и занятой продуктами их жизнедеятельности, в рудогенезе марганца несомненно является определяющей. На разных этапах образования марганцевых пород и руд это проявлено: а) в участии в составе карбонатов марганца окисленного углерода органического вещества – CO_2 , образованной в процессах микробного окисления $C_{\text{орг}}$ (сульфат-редукция и окисление кислородом оксидов марганца); б) в минерализации карбонатами марганца органических (микробных и др.) остатков; в) в процессах микробного окисления марганцевых пород и руд в зоне гипергенеза.

Накопление марганца в осадочных и вулканогенно-осадочных породах в истории формирования литосферы Земли, как было показано выше (см. рис. 10.1), происходило неравномерно. Отчетливо выделяется несколько марганцеворудных металлогенических периодов, эпох и фаз, которые во многих случаях совпадают с биогическими событиями.

Можно считать установленным фактом, что осадочные породы в разрезах глубокого докембрия появились уже на рубеже конца среднего – начала позднего архея. Палеобассейны этого времени с марганцевой специализацией были мелководными, окраинными или внутриконтинентальными, характеризовались высокой биопродуктивностью. Первые прокариоты (рис. 12.1), так же как и строматолитовые постройки (рис. 12.2), известны начиная уже с раннего архея.

Исходные содержания марганца в первичных породах архейского возраста были незначительными (до 10%) и не достигали промышленных концентраций. Последующие процессы метаморфизма и метасоматоза (с участием углерода окисленного органического вещества) привели к образованию марганцевых и марганецсодержащих минералов и пород. Однако только в коре выветривания в гипергенных условиях при активном участии микроорганизмов происходит последующая (вторичная, третичная и др.) концентрация марганца до размеров месторождений с образованием высококачественных оксидных марганцевых руд.

Наиболее широкомащштабной и значительной по ресурсам марганца безусловно является ранне-среднепротерозойская эпоха накопления марганца, и прежде всего фаза 1 (см. рис. 10.1). В это время существовал наиболее значительный по металлогеническому потенциалу марганца Южно-Африканский бассейн (Калахари), ресурсы которого составляют сегодня не менее 5–6 млрд. т. Марганцевые руды здесь представлены браунитовыми лютитамы, имевшими, по-видимому, исходный карбонатный состав и представляющими собой продукт биосоматоза по первичным цианобактериальным матам (см. рис. 8.92).

Распространенным типом неокисленных марганцевых пород этого возраста кроме гондитов и кварц-гематитовых полосчатых сланцев служили бедные родохрозитсодержащие углеродистые сланцы – ампелиты. В коре выветривания по ним образуются средние и крупные месторождения марганца (Моанда, Габон; Рио ду Навио, Бразилия и др.).

Таким образом, бассейны седиментации раннего протерозоя с железо-марганцевой специализацией в целом были мелководными, располагались в областях пенеппленов (практически полное отсутствие кластического и вулканического материала) и, по-видимому, с обильной органической (микробальной) жизнью. Этот же режим седиментации и характер накопления марганецсодержащих пород в целом сохранился также и на протяжении среднего протерозоя.

В неопротерозое, уже в пределах палеоконтинента Родиния, характер марганценоаккумуляции, как уже отмечалось в главе 11, принципиально не изменился.

В нижне-среднепалеозойских бассейнах наряду с углистыми алеврито-глинистыми, широким распространением пользовались марганецсодержащие джасперитовые породы гидротермально-осадочного генезиса. Бассейны седиментации по масштабам и количеству накопившегося марганца (месторождения Казахстана, Урала, Китая, Западной Европы и др.) значительно уступали протерозойским. В это время, по-видимому, не были распространены обширные мелководные внутриконтинентальные и окраинные бассейны. Геологическое развитие материков характеризовалось интенсивной вулканической и тектонической активностью. Очертания палеоконтинентов (Западная и Восточная Гондвана, Лавразия) быстро менялись, изменялось также и их взаиморасположение. Все это приводило к короткому (в геологическом смысле) времени существования бассейнов седиментации и, как следствие – к незначительному накоплению в них количества марганца. В этот металлогенический период были

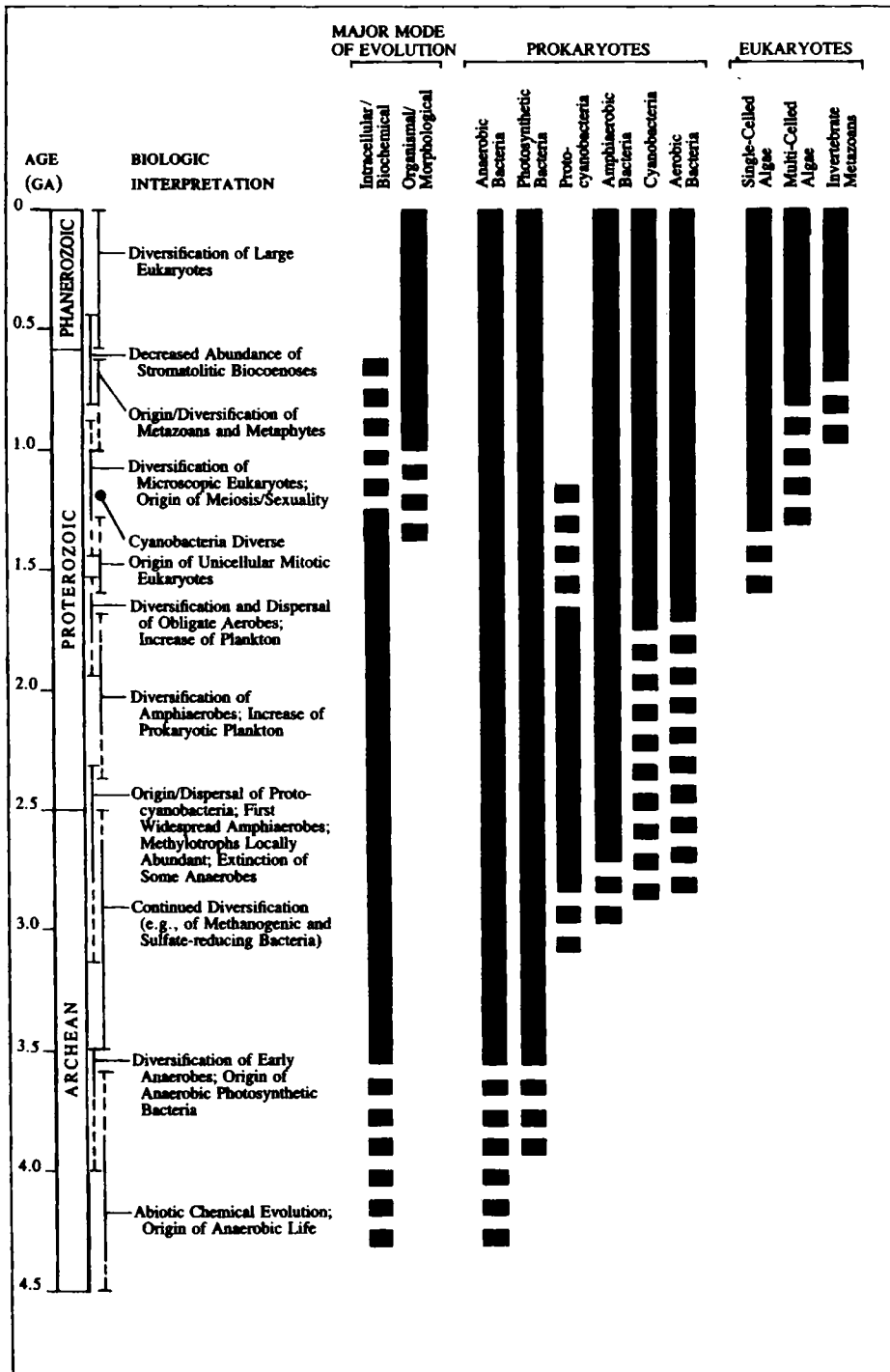


Рис. 12.1. Эволюция простейших организмов в истории Земли [Earth's..., 2003].

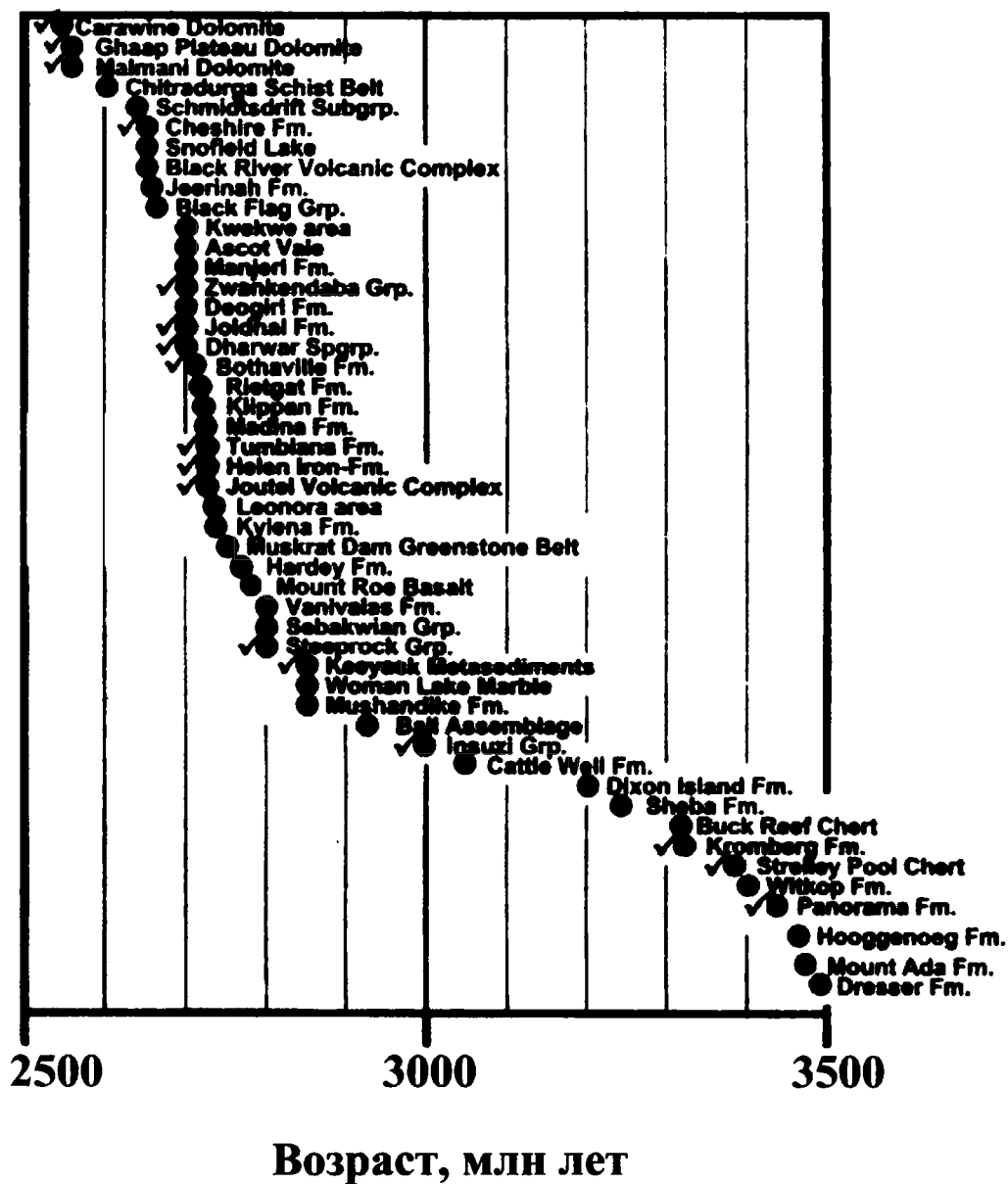


Рис. 12.2. Распространенность строматолитов в архее; геологические формации и возраст [Shopf, 2006].

сформированы обломочные рифовые фации месторождений Дзюдингшань и Давашань (провинция Сичуан, Китай) и Усинского (Кузнецкий Алатау), по которым были развиты процессы метасоматического замещения исходных пород карбонатом марганца с участием углерода окисленного органического вещества (см. фиг. 8.11; рис. 8.117).

В карбоне в целом уже был сформирован палеоконтинент Пангея. В его пределах в ранней перми на северо-востоке Восточно-Европейской платформы образовался обширный стагнированный бассейн с накоплением углеродистых, богатых органическим веществом карбонатно-терригенных отложений. Здесь было накоплено колоссальное количество (первые миллиарды – десятки миллиардов тонн) бедных карбонатных марганцевых руд (Новоземельское, ряд рудопроявлений автономной республики Коми, Башкортостан). В их образовании непременно участвовала уголекислота, образованная в результате окисления углерода органического вещества. По-видимому, аналогичный, но меньший по размеру бассейн в это время существовал и в пределах Китая.

В начале верхней юры начался прогрессивный распад суперконтинента Пангея. С его распадом связано, по-видимому, начало мезо-кайнозойской марганцеворудной эпохи. Начиная с этого этапа развития континентальной суши было образовано значительное количество бассейнов седиментации с накоплением углеродистых формаций; во многих из них накапливался марганец (месторождения и рудопроявления Австралии, Чили, Мексики, Марокко, России, Индонезии, Канады, Китая, Турции и многих стран Европы - Венгрии, Болгарии, Италии, Румынии и др.) (см. рис. 10.1, марганцеворудная фаза б). Видное место здесь занимают марганцеворудные бассейны Австралии (Земля Борнхольм, Карпентария, Грут-Айленд) и северо-западной Африки. Многие из этих месторождений связаны с углеродистыми формациями.

Последней фазой (см. рис. 10.1, фаза 7) накопления крупных и гигантских месторождений марганца является позднемезозойско-кайнозойская. Были образованы крупнейшие марганцеворудные провинции Паратетиса (Больше-Токмакское, Никопольское, Чиатурское, Мангышлакское, Варненское и др. с общими ресурсами не менее 2 млрд. т). Образование марганцевых концентраций в осадках связано в основном с процессами раннего диагенеза при активном участии окисленного органического углерода. Гидротермально-осадочный и вулканические процессы в накоплении марганцевых осадков имели резко подчиненную роль.

В ряде современных окраинных и внутриконтинентальных морей и озер происходит формирование оксидных (марганцевых и железо-марганцевых) и карбонатных пород и руд (Балтийское море – ряд глубоководных впадин, Рижский и другие заливы; озера Карелии, Скандинавского полуострова, Урала и др.). Эти марганцевые образования также формируются при активном участии микроорганизмов и микробиально окисленного органического углерода.

Следует отметить, что накопление марганцевых пород и руд на многих геологических рубежах, например, девона и карбона, перми и триаса, мела и палеогена и других стратиграфических уровнях, тесно связано с глобальными климатическими и тектоническими перестройками (распад материка Гондвана, периоды оледенений и аридизации), и биотическими событиями (массовые вымирания организмов, по [Алексеев, 1989, 1998]). Эти явления определяли количество органического вещества в палеоводоемах, поступление рудного вещества в осадочный бассейн с гидротермами или материковым сносом. Наиболее значимые из этих событий в историко-геологическом отношении в целом совпадают с выявленными фазами марганцевого рудогенеза в истории развития Земли, см. рис. 10.1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в настоящем обзоре примеры формирования месторождений марганцевых руд разных генетических типов могут служить, по нашему мнению, модельными и могут быть использованы при интерпретации геологических данных для других, уже известных, и поисков новых марганцеворудных объектов.

Первичные марганцевые руды подавляющего большинства месторождений мира представлены карбонатами и оксидами (реже – гидроксидами) марганца, которые образованы в осадочно-породных бассейнах и парагенетически (во многих случаях и генетически) тесно связаны с осадочными и вулканогенно-осадочными породами. Минеральная форма отлагающихся соединений марганца обусловлена господствующими физико-химическими условиями (Eh, pH и др.) разных зон бассейна седиментации или стадии литификации исходного осадка (литогенеза).

Если оксиды марганца образуются в среде с высоким окислительным потенциалом (Eh) преимущественно в прибрежных зонах мелководья или на дне бассейнов при субмаринной разгрузке гидротерм, то карбонаты марганца формируются в основном в восстановительных условиях внутри самого осадка на разных стадиях литогенеза.

В природе не существует собственно осадочных карбонатов марганца, т.е. тех, которые выпадали бы непосредственно из толщи озерной или морской воды. Все они аутигенны, и их образование происходит внутри осадка в условиях раннего диагенеза в результате перераспределения уже заключенного в самом осадке марганца (в форме оксидов) или позже – при категенезе, вследствие привноса в уже литифицированный осадок новых порций марганца.

Общей закономерностью образования карбонатов марганца в условиях раннего диагенеза является неперемное участие в этом процессе микробиажно окисленного углерода органического вещества, а для постранидиагенетических стадий (этапов) литогенеза – изотопно легкой углекислоты, образованной при метаморфизме (деструкции) органического вещества в условиях погружения осадочных толщ на глубину (в том числе и в разные фазы нефте- и газогенерации).

Концентрация марганца до размеров месторождений происходит главным образом в экзогенных условиях земной коры – на границах раздела атмосфера–порода (зона гипергенеза) и на осадочно-диагентическом (ранний диагенез), в меньшей степени – на последующих этапах литификации исходного осадка и преобразования осадочной или вулканогенно-осадочной породы (диагенез погружения, конкрециообразование). Большое влияние на концентрацию марганца оказывает присутствие в осадке (породе) органического вещества, обусловленное биопродуктивностью палеоводоёма. Окисленное органическое вещество (углекислота) способствует концентрации марганца до рудных скоплений.

Распределение месторождений марганца во времени (геологическом) и пространстве (в пределах палеоматериков и современных континентов) позволяет констатировать, что марганценакопление происходило в осадочно-порodных бассейнах с разным режимом седиментации, в разных палеотектонических и палеоклиматических обстановках, было приурочено к разрезам осадочных (терригенно-, хемогенно- и биогенно-) и вулканогенно-осадочных пород, образованных на разных стадиях седименто- и литогенеза.

На ранних этапах становления земной коры (в архейских период) марганец в породах накапливался преимущественно в рассеянной форме; значительных скоплений марганца в породах этого возраста сегодня пока не обнаружено. Промышленно значимые скопления марганцевых руд представлены корами выветривания по марганецсодержащим породам и бедным марганцевым рудам (метаморфизованным).

Это же относится и к месторождениям протерозойского марганцеворудного периода, когда накапливались в основном марганецсодержащие породы (углеродистые глинистые, кремнисто-железистые сланцы и др.), которые послужили материнскими для многих крупных месторождений кор выветривания. Источником марганца являлись преимущественно продукты разрушения пород архея.

Отдельно стоит в этом ряду месторождение-гигант марганцево-рудного поля Калахари (ЮАР), генезис которого до сих пор не до конца ясен. Имеющиеся данные позволяют предполагать его постседиментационное (биометасоматоз) происхождение.

В фанерозойский марганцеворудный период условия накопления марганца существенно меняются. В мелководных прибрежных зонах многих водоемов формируются залежи первичных оксидно-марганцевых, а в осадках более глубоководных областей бассейнов – первичных карбонатных марганцевых руд. В областях с активными проявлениями вулканической и гидротермальной (подводной) деятельности во многих бассейнах были образованы преимущественно железо-марганцевые месторождения.

Наиболее ценные в промышленном отношении месторождения марганца сегодня представлены месторождениями древних и современных кор выветривания (зона гипергенеза), и прежде всего приэкваториальных областей стран Южной Америки, Африки, а также Австралии и Индии. Поэтому эти области безусловно являются наиболее перспективными на наличие новых месторождений качественных руд (например, Бразильский и Гайанский щиты Южной Америки, докембрийские породы Западной Центральной Африки и др.).

Марганцевые «шляпы» кор выветривания развиты также и на многих месторождениях с гумидным климатом (Урал, Сибирь и пр.). Но по масштабам развития зон с богатыми содержаниями марганца они существенно уступают приэкваториальным.

Значительные ресурсы марганца заключены в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) современных океанических осадков. Их добыча в современных условиях пока не рентабельна.

Приложение

МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗОТОПНОМУ АНАЛИЗУ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА

Определение изотопного состава углерода и кислорода в карбонатах марганца осуществляется масс-спектрометрически в газовой фазе. Для этого изучаемая проба карбоната разлагается различными способами до газа CO_2 . Выделившийся газ очищается от посторонних газообразных примесей, поскольку они могут влиять на процесс масс-спектрометрических измерений и в конечном счёте приводить к искажению исходных изотопных отношений в анализируемой пробе.

Масс-спектрометрические изотопные исследования осуществляются относительным методом посредством сравнения изотопных отношений в анализируемом образце и некоем (обычно лабораторном) стандарте. Лабораторный стандарт должен быть хорошо привязан к распространённым международным стандартам, которые имеют известный изотопный состав.

В настоящее время в изотопных исследованиях углерода и кислорода наиболее широко применяется международный стандарт PDB (ростр верхнемелового белемнита из формации Пи Ди штата Королина, США). Для кислорода также широко используется стандарт SMOW (средний состав океанической воды). Кроме этого, существует ряд международных стандартов (NBS-18, NBS-19, KH-2 и др.), которые используются в основном в качестве промежуточных в процессе привязки внутрилабораторных стандартов к международным PDB и SMOW. Используются также и отраслевые российские стандарты МСА-7 и МСА-8.

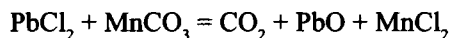
Масс-спектрометрический анализ углерода и кислорода из одной пробы марганцевых карбонатов в зависимости от типа применяемого масс-спектрометра требует от 0,2–0,5 до 50 мг вещества, измельченного до размерности 200 меш.

В практике изотопных исследований существует несколько методических способов разложения карбонатов до CO_2 : 1) кислотный, являющийся стандартным и наиболее широко применяемым, заключающийся в разложении карбонатов в обезвоженной ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) специального приготовления; 2) термический, при котором разложение карбонатов происходит при высоких температурах до CO_2 и окислов металлов и 3) солевой, где разложение проб происходит в расплаве хлористого свинца (PbCl_2).

Аппаратура и выделительные установки для экспериментальных исследований описаны автором ранее [Кулешов, 1986б; Ерохин, Кулешов, 1998].

П.1. Способы разложения карбонатов до газообразной CO_2

Солевой способ [Борщевский и др., 1974]. В качестве реагента в этом методе используется бихлорид свинца (PbCl_2), имеющий температуру плавления 501°C . Навеску образца (примерно 100 мг) помещают в ампулу из молибденового стекла (с перетяжкой), добавляют реагент из расчёта 250 мг (стехиометрия), вакуумируют до 10^{-3} Торр и отпаивают. Ампулу (обычно серию из 10–20 шт) помещают в термостат, где при $T=500^\circ\text{C}$ происходит разложение карбонатов марганца бихлоридом свинца до углекислоты по реакции:



Очистку выделенного CO_2 от примесных (мешающих масс-спектрометрическому анализу) соединений осуществляют непосредственно в системе ввода масс-спектрометра. Для этого в этой системе ампулу вакуумируют, перекрывают откачку, ампулу разбивают и заключённый в ней диоксид углерода с помощью жидкого азота перемораживают в дополнительный объём в течение 15 мин. После этого несконденсировавшиеся примеси откачивают сначала с помощью форвакуумного, а затем – и высоковакуумного насоса. Подставляют сосуд Дьюара с криогенной смесью (ацетон в смеси с жидким азотом) или «сухим» льдом под промежуточный объём ловушки и производят перепуск CO_2 в сильфонный объём масс-спектрометра.

При разложении карбонатов таким способом нами использовался несколько иной прием [Кулешов, Домбровская, 1988]. Для эксперимента бралась навеска (20 мг) предварительно растертой пробы и тщательно перемешивалась с реактивом PbCl_2 . Затем приготовленная таким образом проба засыпалась в контейнер из никелевой фольги и погружалась в реактор. Реакция проводилась при температуре $550\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 20 мин. Газ очищался от невыморозившихся примесей на жидком азоте и ловушке с «сухим льдом» и переводился в ампулу:

Далее производят масс-спектрометрические измерения изотопных отношений углерода и кислорода.

Термическое разложение карбонатов [Устинов и др., 1987]. Этот способ реализуют в кварцевом реакторе. Навеску образца закладывают в кварцевый стаканчик и помещают в печь из кварцевого реактора выделительной установки. Затем реактор герметизируют, вакуумируют до 10^{-3} Торр и подвергают образец термолузу (нагревают) в течение 1 часа при температуре 1000°C с циркулирующей выделяющихся продуктов над катализатором Cu-CuO . Катализатор находится в рядом расположенной печи при температуре 800°C .

Выделившийся CO_2 конденсируют в ловушке с помощью жидкого азота (сосуд Дьюара), кварцевый реактор вакуумируют, производят очистку CO_2 от примесей, используя вышеописанную технологию и переводят в ампулу. Затем ампулу с диоксидом углерода отпаивают и передают для масс-спектрометрического анализа.

Очевидно, что при термическом способе разложения карбонатов информативным в изотопном отношении оказывается только углерод. Изотопный состав кислорода исследуемого образца существенно искажается на разных стадиях процесса разложения вещества (фракционирование между оксидом кальция и диоксидом углерода, изотопный обмен с катализатором – оксидом меди) и не отражает исходный состав пробы.

Кислотный способ является наиболее распространенным [McCrea, 1950]. Для трудно растворимых в кислоте карбонатов его осуществляют в два этапа: при комнатной температуре (25°C) и при 100°C (температура кипящей воды) [Rosenbaum, Sheppard, 1986].

В лабораторных исследованиях разложение карбонатов обычно проводят на установках, собранных из стекла. Навеску образца карбоната (до 100 мг) помещают в один из отростков стеклянного реактора (сосуд Риттенберга) на шлифе, в другой отросток заливают 2 см³ ортофосфорной кислоты специального приготовления [Боуэн, 1969; Алексеев и др., 1967]. Реактор вакуумируют до 10⁻² Торр, перекрывают откачку и поворотом реактора переводят кислоту в отросток с образцом. В течение 1 часа происходит разложение кальцита до CO₂ [Rosenbaum, Sheppard, 1986]. Выделившийся газ переводят в параллельный объём, чистят от примесей (см. выше), измеряют при помощи ртутного манометра объём выделившегося газа и переводят его в отпаиваемую ампулу.

Освободив реактор от продукта разложения кальцита (собранный газ CO₂), дальнейшее разложение пробы проводится уже при температуре 100°C в течение 1 часа. Очистку выделившегося газа и его перевод в ампулу осуществляется таким же способом, как и при разложении при комнатной температуре. Выделившийся газ CO₂ в этом случае уже будет соответствовать продукту разложения карбоната марганца (родохрозит, марганокальцит).

Использованная нами установка по разложению карбонатов почти полностью изготовлена из металла и не содержит стеклянных вакуумных вентелей, работающих на вакуумной смазке. Ее детальное описание приведено автором ранее [Геохимия..., 1984].

Таким образом, при кислотном способе разложения пробы исследователь имеет возможность изучать в одном и том же образце природные вариации изотопных отношений углерода и кислорода в сосуществующих кальците и минералах карбонатов марганца.

Следовательно, сопоставление результатов методических исследований по разложению природных карбонатов марганца тремя вышеизложенными способами (солевой, термический и кислотный) дает возможность выбора того или иного способа разложения пробы в соответствии с поставленной научной задачей и особенностями минералогии изучаемых образцов.

Все перечисленные методики имеют ряд преимуществ и недостатков. Поэтому исследователями при решении конкретных задач постоянно вносятся соответствующие усовершенствования.

Теоретические основы разделения изотопов углерода и кислорода при образовании карбонов марганца приведены в работе М.Е. Бёттхера [Beüttcher, 1993]. Установленные закономерности позволяют выбрать наиболее пригодный способ подготовки проб к изотопному анализу и ввести соответствующие поправки на коэффициенты разделения (фракционирования) изотопов. В существующих отдельных научных публикациях по изотопному составу углерода и кислорода в марганецсодержащих карбонатах приводятся только краткие описания методических приемов разложения карбонатов Mn без соответствующих пояснений. Поэтому при изотопных исследованиях *конкретного* природного геологического объекта автору пришлось проводить специальные методические исследования. Они заключались в том, что в каждом случае разложение проб параллельно проводилось разными способами. Выбор той или иной методики, как будет показано ниже, главным образом зависит от химического и минерального состава пробы карбонатно-марганцевых пород, которые в природных объектах имеют зачастую полиминеральный состав.

С методических позиций Mn-содержащие пробы изученных природных объектов можно условно разделить на две группы. В первую из них вошли собственно марганецсодержащие карбонаты того или иного минералогического состава и с тем или иным содержанием карбонатов в пробе. Вторая группа представлена оксидными Fe-Mn-образованиями с незначительным содержанием карбонатов (CO_2 до 2–3%).

II.2. Подготовка проб карбонатов марганца к изотопному анализу разными методами и их сравнение

Для методических исследований были выбраны природные карбонаты марганца наиболее хорошо изученных месторождений Грузии – Чиатурское и России – Усинское (Кузнецкий Алатау). Выбор именно природных карбонатов марганца не случаен. Это обусловлено тем, что природные руды, как правило, имеют полиминеральный состав и представлены смесью минералов изоморфного ряда: марганцовистый кальцит – манганокальцит – родохрозит – кутнагорит. Эти минералы по-разному разлагаются в ортофосфорной кислоте и в природных объектах могут иметь разный исходный изотопный состав углерода и кислорода.

Карбонатные марганцевые руды Усинского месторождения. Для экспериментальных исследований нами была подобрана коллекция природных карбонатов марганца Усинского месторождения (Кузнецкий Алатау) из семи проб. Пробы изучались с химических (см. табл. 8.26), рентгенографических (см. рис. 8.111) и термографических (см. рис. 8.112) позиций.

Проба 2085. Скрытокристаллическая зеленовато-серая карбонатная порода, тонкослоистая. Под микроскопом отмечаются редкие тонкие прожилки, заполненные рудным веществом (окислы Mn и Fe) и карбонатом.

На кривой ДТА (см. рис. 8.112) наблюдается глубокий эндоэффект в области температур около 630°C . На рентгенограмме (см. рис. 8.111) отмечаются пики, соответствующие межплоскостным расстояниям (d Å): 1.534, 1.765, 1.828, 2.00, 2.172, 3.384, 2.845, 3.65. Эти данные позволяют заключить, что карбонатное вещество в изученном образце представлено родохрозитом.

Проба 2091. Полосчатая темно-серая скрытокристаллическая карбонатная порода. Полосчатость обусловлена окислением породы (ожелезнением) по слоистости. На термограмме отмечается глубокий эндоэффект в области температур около 530°C , и незначительные – при температурах 640 и 740°C . Набор пиков на рентгенограмме (d , Å): 1.533, 1.768, 1.770, 1.830, 2.0, 2.174, 2.386, 2.849, 3.65 соответствует родохрозиту.

Проба 2077. Темно-серая мелкокристаллическая карбонатная порода. На кривых нагревания в области температур около 630°C присутствует глубокий эндоэффект, который соответствует, как и в предыдущих пробах, родохрозиту. Кроме этого, в области более высоких температур: 660 , 720 и 760°C также отмечаются незначительные эндоэффекты. На рентгенограмме основной набор пиков (d Å): 1.536, 1.771, 1.831, 2.004, 2.176, 2.396, 2.858, 3.67 также соответствует родохрозиту. Однако несколько завышенные величины межплоскостных расстояний обусловлены изоморфным вхождением кальция в кристаллическую решетку.

Присутствие эндоэффектов в области высоких температур, а также наличие пика на рентгенограмме, соответствующего межплоскостному расстоянию (d) 2.944, сви-

детельствуют о присутствии в пробе кроме родохрозита также иного карбонатного минерала сложного химического состава, характеризующегося более высокими содержаниями Са, Mg и Fe.

Проба 2090. Светло-серая (местами серая, зеленовато-серая) тонкослоистая карбонатная порода, скрытокристаллическая. Под микроскопом видны реликты пойкилобластов исходных зёрен карбонатных минералов (кальцит, доломит). Отмечаются также редкие трещинки, заполненные кварцем и рудным веществом (окислы Mn, Fe). Набор основных пиков ($d \text{ \AA}$): 1.538, 1.772, 1.834, 2.002, 2.179, 2.392, 2.858, 3.66 соответствует родохрозиу с незначительной примесью кальция, по-видимому изоморфно замещающего марганец в кристаллической решётке. Кроме этого, отмечается ряд мелких пиков, соответствующих межплоскостным расстояниям ($d \text{ \AA}$): 2.849, 2.575, 2.644, и 3.12, которые свидетельствуют о присутствии в пробе иного карбонатного минерала сложного, в основном Mn-Са-состава.

На термограмме отмечается глубокий эндозффект в области температур около 650°C , отвечающий, по-видимому, кальциевому родохрозиу. Также присутствует более мелкий эндозффект в области $740\text{--}745^{\circ}\text{C}$ и незначительный – около 820°C .

Эти данные позволяют заключить, что карбонатное вещество в анализируемой пробе представлено набором сложных карбонатных минералов. Главным из них, безусловно, является Са-родохрозит.

Кроме этого, в пробе, по-видимому, присутствуют минералы каолиновой группы (диксит, накрит), сепиолит, стильпномелан и др., которые обусловили наличие на рентгенограмме рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям ($d \text{ \AA}$): 7.19, 9.29 и 11.76.

Проба 2073. Темно-серая, плотная (сливная), скрытокристаллическая карбонатная порода. На термограмме отмечается ряд пиков в областях температур 670 , $760\text{--}770$, 820 и 870°C . Также большой набор пиков обнаруживается и на рентгенограмме, где основные пики «растянуты». Это свидетельствует о наложении рефлексов, соответствующих разным карбонатным минералам. Набор основных по интенсивности пиков ($d \text{ \AA}$): 1.77, 1.784, 1.836, 2.01, 2.184, 2.402, 2.872, 3.68 соответствует, по-видимому, Са-родохрозиу. В то же время, наличие пиков ($d \text{ \AA}$): 2.075, 2.211, 2.44, 2.485, 2.777; 2.920, 3.11 и 3.60, не характерных для родохрозита, свидетельствует о наличии в пробе других карбонатных минералов. Судя по данным химического анализа пробы (см. табл. 8.26) эти минералы представлены карбонатом сложного состава и соответствуют (или близки) к изоморфным разностям (Са, Mg, Fe)-кутнагорита.

Проба 2071. Темно-серая, плотная, тонкослоистая карбонатная порода. Согласно данным ДТА и рентгена, карбонатное вещество имеет сложный состав и представлено рядом минералов. Так, на кривой нагревания в области низких температур – $650\text{--}670^{\circ}\text{C}$ отмечается незначительный эндозффект, выраженный достаточно растянутым пиком. Далее, с повышением температуры в области 670°C наблюдается наиболее глубокий эндозффект. В интервале температур $820\text{--}920^{\circ}\text{C}$ также происходит достаточно интенсивная диссоциация карбонатного вещества без резко выраженных пиков.

На рентгенограмме этой пробы обнаруженные пики «растянуты», что свидетельствует, по-видимому, о наложении рефлексов разных карбонатных минералов близкого состава изоморфной смеси: кальциевый родохрозит – манганокальцит ($d \text{ \AA}$: 1.545, 1.572, 1.789, 1.807, 2.018, 2.194, 2.410, 2.890, 3.70), кутнагорита ($d \text{ \AA}$: 2.042, 2.222, 2.430, 2.936) и кальциевого кутнагорита ($d \text{ \AA}$: 2.066, 2.254, 2.468, 2.984).

Проба 2068. Мелкообломочная карбонатная порода. Обломки представлены известняками, часто с органогенной текстурой (кораллы?). Они цементируются карбонатным цементом, в котором наблюдаются мелкие непрозрачные выделения изометричной формы (по-видимому, окислов Mn). В шлифах присутствуют отдельные зерна кварца. На кривой нагревания наблюдаются два глубоких эндоэффекта при температурах 810 и 980°C, соответствующих, по-видимому, разным минералам. Набор рефлексов на рентгенограмме также позволяет говорить о присутствии в пробе разных карбонатных минералов: магнезиально-кальциевого кутнагорита ($d \text{ \AA}$: 1.594, 1.654, 1.796, 1.814, 1.854, 1.862, 2.02, 2.199, 2.410, 2.895, 3.71) и марганцовистого кальцита ($d \text{ \AA}$: 1.594, 1.862, 1.891, 1.903, 2.076, 2.274, 2.479, 3.0, 3.81).

Таким образом, из приведенных данных химического (см. табл. 8.26), рентгеновского (см. рис. 8.111) и дифференциально-термического (см. рис. 8.112) анализов следует, что карбонатное вещество в изученных пробах представлено широким спектром карбонатных минералов изоморфного ряда кальцит-манганокальцит-родохрозит-кутнагорит. Вариации величин межплоскостных расстояний $d \text{ (\AA)}$, фиксируемых пиками на рентгенограммах, зависят от химического состава анализируемого вещества (рис. П.1) и обусловлены рентгеноструктурными особенностями изучаемых минералов (находящихся в виде твердых растворов).

Результаты методических исследований по разложению карбонатов кислотным, солевым и термическим способами представлены в табл. П.1 и П.2. В табл. П.1 приведены данные изотопного состава углерода и кислорода в углекислоте, выделяющейся в процессе разложения карбонатов в зависимости от времени. Можно видеть, что карбонаты марганца при комнатной температуре в зависимости от химического состава разлагаются в основном в течение 2-3 суток. Причем скорость разложения прямо пропорциональна содержанию Са и обратно пропорциональна содержанию Mn и Fe (рис. П.2, П.3).

В течение первого часа реакции разлагаются в основном кальцит и марганцовистый кальцит. Например, на кривых нагревания пробы 2068 (см. рис. 8.112) отчетливо видны два пика, соответствующие, по-видимому, двум минеральным фазам – марганцовистому кальциту и магнезиально-кальциевому кутнагориту. На рентгенограммах этим минералам соответствуют пики с величинами межплоскостных расстояний 3.0 и 2.895 (см. рис. 8.111).

После прекращения разложения пробы при комнатной температуре остатки пробы доразлагались при 100°C. Максимальные количества газа в этом случае выделились в пробах с наибольшими содержаниями Mn и Fe (см. рис. П.3). Из этого следует, что родохрозиты при комнатной температуре полностью не разлагаются. Например, проба 2085 выдерживалась в реакторе при комнатной температуре в течение 217 часов. При этом разложилось только 63% карбонатов. Остальные 37% были разложены при нагревании оставшейся пробы до 100°C в течение 60 мин.

Разложение карбонатов в изученных пробах при 100°C проходит за первые 30–40 мин. В течение 60 мин в этих условиях карбонаты марганца разлагаются полностью (табл. П.3).

Изотопный состав выделяющегося газа в зависимости от времени в процессе разложения при комнатной температуре в целом остается постоянным. Однако в конечных порциях газа CO_2 , улавливаемых во временном интервале опыта, составляющего 97–169 часов, часто отмечается облегчение изотопного состава кислорода на 4–5% (пробы 2090, 2091).

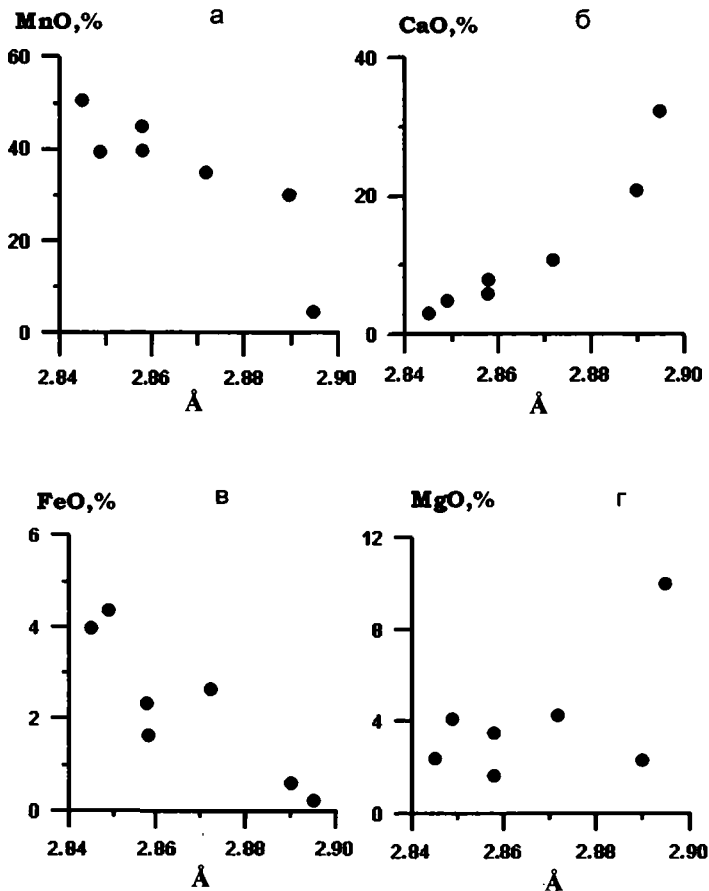


Рис. П.1. Зависимость величины межплоскостного расстояния (d , Å) карбонатных минералов марганцевых руд Усинского месторождения от содержания MnO (а), CaO (б), FeO (в) и MgO (г).

В некоторых случаях (например проба 2073) первые порции выделяющегося газа (первые 60 мин реакции при комнатной температуре от начала опыта, см. табл. П.3) отличаются по изотопному составу углерода. Эти отличия отражают, по всей видимости, исходные природные вариации изотопного состава и обусловлены генетическими причинами. Такие вариации мы можем отмечать и для изотопов кислорода в других природных объектах [Кулешов, Домбровская, 19976].

Сопоставление изотопных данных для CO_2 , выделяющейся из одной и той же пробы разными способами разложения, показывает (см. табл. П.3; табл. П.4), что изотопный состав углерода при кислотном разложении не меняется в зависимости от температуры разложения (20 и 100°C). При солевом методе (PbCl_2) в некоторых случаях отмечается утяжеление величин $\delta^{13}\text{C}$ на 1–2‰. При термическом способе, наоборот, выделяющийся углекислый газ по углероду в целом облегчается.

Таблица П.1

**Динамика разложения карбонатов марганца в ортофосфорной кислоте
и изотопный состав выделяющегося углекислого газа**

№ пробы	Температура, °С	Время разложения	Выход, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
2068	20	60 мин	34	-3.9	21.3
	20	25 час	56	-3.1	22.3
	20	73 час	8	-2.8	21.8
	20	145 час	1	-4.8	22.9
	20	169 час	0	-	-
	100	25 мин	<1	-1.9	21.2
	100	50 мин	0	-	-
2071	20	60 мин	38	-6.7	20.9
	20	73 час	51	-8.4	20.6
	20	97 час	<2	-8.1	23.2
	100	25 мин	8	-	-
	100	50 мин	<1	-8.2	17.5
2073	20	60 мин	16	-7.6	22.2
	20	49 час	60	-11.4	22.1
	20	97 час	5	-13.6	24.5
	20	193 час	<2	-	-
	100	30 мин	17	-12.8	21.1
	100	60 мин	0	-	-
2077	20	60 мин	-	-13.0	20.9
	20	25 час	-	-14.6	23.3
	20	73 час	-	-17.8	24.5
	20	169 час	-	-15.3	24.7
2085	20	60 мин	10	-17.4	23.1
	20	25 час	32	-18.8	20.3
	20	49 час	11	-19.2	20.9
	20	121 час	10	-18.0	20.8
	20	217 час	0	-	-
	100	30 мин	25	-19.6	18.1
	100	60 мин	10	-	-
	100	90 мин	0	-	-
2090	20	60 мин	18	-17.6	20.0
	20	25 час	51	-16.4	20.4
	20	73 час	20	-15.6	23.1
	20	121 час	5	-19.4	21.5
	20	169 час	<1	-21.4	16.8
	100	30 мин	5	-6.5	21.9
	100	60 мин	0	-	-

Таблица П.1 (окончание)

№ пробы	Температура, °С	Время разложения	Выход, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
2091	20	60 мин	11	-17.4	25.3
	20	25 час	42	-18.2	21.1
	20	73 час	21	-17.4	20.9
	20	121 час	8	-19.3	24.0
	20	169 час	<2	-20.7	19.5
	100	30 мин	4	-19.8	20.4
	100	60 мин	12	-18.6	21.8

Таблица П.2

Результаты разложения карбонатов марганца кислотным (H_3PO_4), соевым (PbCl_2) и термическим способами

Кислотный					С о л е в о й			Термический		
20 °С, 60 мин					100 °С,					
№ пробы	V, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	Время разложения	V, %	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ (SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)
2068	45	-4.9	22.8	25 мин	53	-2.7	20.2	-2.2	20.0	-5.0
				50 мин	2	-4.7	17.1			
2071	39	-7.6	20.9	25 мин	61	-9.0	18.9	-4.8	17.6	-8.5
				50 мин	0	-	-			
2073	15	-9.5	23.3	25 мин	83	-13.7	17.0	-11.1	19.0	-13.0
				50 мин	<2	-11.8	11.3			
2077	12	-13.2	20.9	25 мин	26	-14.6	21.0	-12.8	-	-15.5
				50 мин	<2	-	-			
2085	6	-16.8	21.2	25 мин	91	-18.7	18.3	-18.2	15.7	-19.1
				50 мин	<3	-19.3	19.0			
2090	18	-16.5	19.5	25 мин	82	-15.5	22.5	-15.2	18.8	-16.8
				50 мин	0	-	-			
			Повтор:	15 мин	98	-17.3	19.3			
				30 мин	<2	-	-			
				60 мин	0	-	-			
2091	5	-14.8	21.1	25 мин	94	-17.7	18.9	-16.0	20.0	-17.4
				50 мин	<1	-19.2	16.2			
			Повтор:	15 мин	98	-18.2	18.0			
				30 мин	<2	-18.6	18.2			
				60 мин	0	-	-			

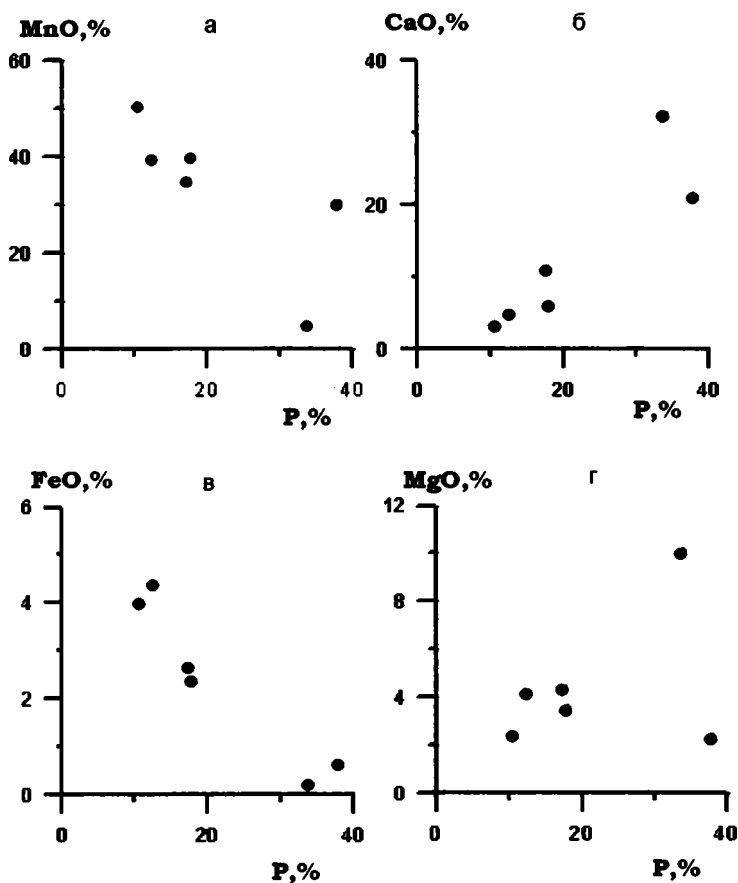


Рис. П.2. Зависимость полноты разложения (P) карбонатного вещества марганцевых руд Усинского месторождения в течение 1 часа при комнатной температуре в ортофосфорной кислоте от содержания MnO (а), CaO (б), FeO (в) и MgO (г).

Изотопный состав кислорода при кислотном способе разложения при 100°C приобретает более низкие величины $\delta^{18}\text{O}$ (примерно на 2‰) по сравнению с разложением этой же пробы при комнатной температуре. Такая же тенденция отмечается и при солевом способе разложения (примерно 2–3‰).

Воспроизводимость изотопных данных для CO_2 в опыте разложения пробы 2073 не всегда постоянная. Это обусловлено, по-видимому, сложной природной смесью карбонатных Mn-минералов, присутствующих в изучаемой пробе, которые могут представлять собой разные генерации с разным исходным изотопным составом углерода и кислорода. Поэтому установленные вариации величин $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ могут отражать исходный изотопный состав разлагающихся минералов.

Результаты изотопных исследований по разложению карбонатов марганца кислотным, солевым и термическим способами позволяют сделать следующие выводы:

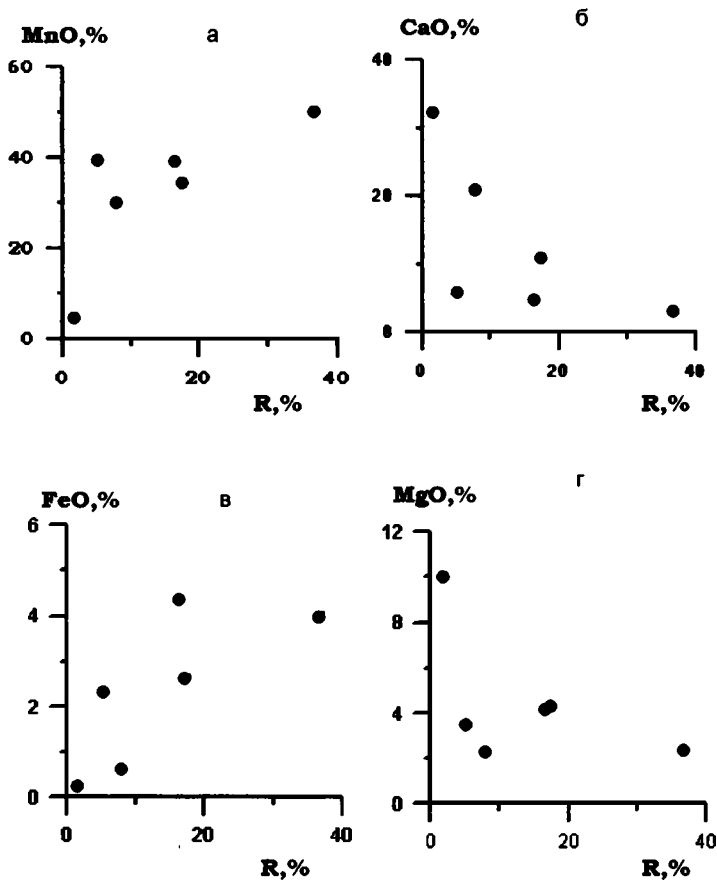


Рис. П.3. Зависимость величины остатка породы (R) неразложившегося карбонатного вещества марганцевых руд Усинского месторождения при комнатной температуре в ортофосфорной кислоте от содержания MnO (а), CaO (б), FeO (в) и MgO (г).

А) Полнота разложения карбонатов марганца в ортофосфорной кислоте при комнатной температуре зависит от химического и, соответственно, минерального состава пробы. Родохрозиты в этих условиях полностью не разлагаются (даже при выдерживании в кислоте в течение 217 часов).

Б) Карбонаты марганца в ортофосфорной кислоте при 100°C полностью разлагаются в течение 60 мин. При этом основное количество пробы разлагается в течение первых 30 мин.

Представительность изотопных данных. При сравнении изотопного состава углекислоты, получаемой разными способами разложения карбонатных проб, можно заключить, что по сравнению с кислотным способом в условиях комнатной температуры:

а) при разложении карбонатов в кислоте при 100°C происходит облегчение изотопного состава кислорода выделяющегося газа CO_2 примерно на 2%. Необходимо вносить соответствующие поправки;

Таблица П.3

**Результаты разложения карбонатов марганца Чинатурского месторождения
в ортофосфорной кислоте при разных температурах**

№ анализа	№ образца	22°C				100°C	
		Кальцит (1 ч.)		Mn-карбонат (48ч.)		Mn-карбонат (1.5ч.)	
		$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$, ‰ SMOW
2640	109-2	-18.6	21.3	-17.3	26.4	-17.2	26.2
2641	108-1	-	-	-25.2	25.9	-24.8	26.2
2642	108-2	-	-	-33.3	25.4	-31.6	26.3
2644	17-4	-31.0	28.0	-33.6	27.8	-31.9	26.3
2646	18-2	-	-	-18.7	26.9	-18.4	25.9

Таблица П.4

**Результаты изучения изотопного состава углекислоты, выделенной при
термической обработке пробы без реактива PbCl_2 (I) и той же прокаленной
пробы в смеси с ним (II)**

№ пробы	Т°С	(I), $\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	(II), $\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ ^{общ.} (PDB)
1831	200-600	-24.5	-25.9	-25.2
1832	200-400	-24.5	-25.9	-25.0
	400-600	-23.8		
1844	250-400	-26.9	-	-26.6
	400-600	-24.8		

б) при солевом способе разложения происходит утяжеление изотопного состава углерода (до 2‰) и облегчение изотопного состава кислорода (1.5–2.5‰). Необходимо вносить соответствующие поправки;

в) при термическом разложении карбонатов отмечается облегчение изотопного состава углерода (до 2‰). Необходимо вносить соответствующие поправки.

Учитывая опыт изотопных исследований в области изучения карбонатов марганца, проведенных на разных природных объектах, и основываясь на результатах настоящих методических исследований, при изучении изотопного состава карбонатных марганцевых руд и марганецсодержащих карбонатных минералов желательнее придерживаться следующих методических рекомендаций:

1. Для серийных изотопных исследований карбонатных марганцевых руд и марганецсодержащих карбонатов подготовку проб к изотопным измерениям наиболее рационально проводить двухступенчатым кислотным методом. Он заключается в следующем.

А) Сначала проба разлагается при комнатной температуре (20°C) в течение 60 мин. За это время разлагаются легко растворимые в кислоте карбонаты (кальцит, марганцовистый кальцит), которые в генетическом отношении могут иметь иную природу (например наложенная кальцитизация) по сравнению с не разложившимися за это время карбонатами марганца. Эти карбонаты во многих случаях могут заметно отличаться по изотопному составу углерода и кислорода.

Б) Затем проба «доразлагается» при температуре 100°C в течение 60 мин. Выделившийся газ CO_2 соответствует продукту разложения карбонатов марганца. В зависимости от минерального состава необходимо вносить соответствующую поправку в измеренные величины $\delta^{18}\text{O}$.

2. Другие способы подготовки проб карбонатов марганца к изотопному анализу могут заключать в себе ряд методических погрешностей, поскольку:

а) при кислотном способе разложения высокомарганцевые карбонаты при комнатной температуре в ортофосфорной кислоте разлагаются не полностью;

б) при солевом и термическом способах происходит усреднение изотопного состава углерода и кислорода смеси карбонатных минералов, которые в природных объектах зачастую имеют разную природу и характеризуются разным исходным изотопным составом.

3. Наиболее достоверная интерпретация изотопных данных возможна только при наличии комплекса экспериментальных исследований изучаемой пробы, в который входят химические, рентгенографические, термографические и другие методы исследования.

Карбонатные марганцевые руды Чиатурского месторождения. В качестве предварительных методических исследований мы провели опытное разложение пяти образцов.

Выделение CO_2 из проб карбонатных руд марганца для изотопного анализа проводилось по известной методике ступенчатого разложения карбонатного вещества в обезвоженной ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) в вакууме. Применение этого способа обусловлено тем, что природные карбонатные породы в подавляющем своем большинстве представляют собой физическую смесь разных минералов. Последние достаточно часто не находятся между собой в изотопном равновесии и в генетическом отношении могут представлять разные фазы карбонатовыделения (например, наряду с диагенетическими карбонатами в породе могут присутствовать и более поздние - катагенетические). Поэтому, как показывает опыт наших изотопных исследований, в таких сложных природных объектах, как осадочно-диагенетические карбонатные образования, необходимо отдельно изучать изотопный состав кальцитов и сосуществующих с ним других (трудно растворимых в кислоте) карбонатных минералов.

Разложение проб проводилось в два этапа следующим образом. Тонкорастертая проба сначала разлагалась в ортофосфорной кислоте при комнатной температуре в течение одного часа по общепринятой методике [McCrea, 1950]. Предполагалось, что выделяющийся при этом газ CO_2 соответствует продукту растворения кальцита [Walters et al., 1972]. Затем проводилось доразложение пробы при температуре 100°C в течение 1.5 часов путем погружения реактора в сосуд с кипящей водой. Выделяющийся при этом газ CO_2 соответствует продукту разложения труднорастворимых карбонатов [Rosenbaum, Sheppard, 1986]. В нашем случае – это минералы изоморфного ряда манганокальцит-родохрозит (см. рис. 8.31). К сожалению, используемая

методика также не лишена некоторых недостатков. Они заключаются прежде всего в том, что на сегодняшний день отсутствуют методические работы по определению коэффициентов фракционирования изотопов углерода и кислорода в процессе разложения в ортофосфорной кислоте при разных температурах (25–100°C) карбонатных минералов изовалентного изоморфного ряда: марганцовистый кальцит–манганокальцит–родохрозит. Если ориентироваться на такие данные для сидерита, доломита и карбонатов Sr и Ba [Rosenbaum, Sheppard, 1986; Friedman, O'Neil, 1977], то мы вправе ожидать заметную разницу в изотопном составе кислорода. Например, для родохрозита, разлагающегося при 25°C и 100°C, эта разница может составлять 2.75‰ (в сторону обогащения CO₂, выделяющейся при более высоких температурах, легкими изотопами). Близкие величины, как это было показано выше, нами реально получены для метаморфогенных родохрозитов Усинского марганцевого месторождения (Кузнецкий Алатау, см. выше). Таким образом, принимая во внимание фракционирование изотопов кислорода (в незначительной степени также и углерода) при кислотной обработке карбонатных проб в ортофосфорной кислоте при разных температурах, а также разные коэффициенты фракционирования для разных карбонатных минералов (при одних и тех же температурах), можно полагать, что для сравнения изотопных данных все полученные величины $\delta^{18}\text{O}$ необходимо было бы привести к единому «знаменателю» или одной «точке отсчета». Таковыми, на наш взгляд, следовало бы принять условия разложения карбонатных минералов при 25°C. Поэтому с целью контроля степени отклонения величины $\delta^{18}\text{O}$, которое может наблюдаться при разложении наших образцов при высоких температурах, мы провели опытное разложение пяти проб из трех образцов карбонатных марганцевых руд, отобранных с Чиатурского месторождения Грузии (нагорье Дарквети).

Образец 108. Карбонатная марганцевая руда, серая, монолитная (сплошная). Поверхность скола мелкобугристая. Под микроскопом наблюдается замещение спонголитового алевролита карбонатной массой. Спонголитовый алевролит сложен обломками спикул губок, кварцем, полевыми шпатами, слюдами, обломками вулканического стекла, цементированными опалом. Карбонат раскристаллизован. Наблюдается вкрапленность пирита, иногда оксидов Mn. Объемный вес породы 2.49 г/см³, эффективная пористость – 14.85%.

Проба 2641 (обр. 108-2) из этого образца представляет собой собственно карбонатную марганцевую руду с содержанием MnO = 30.55%. Согласно пересчету химического анализа (см. табл. 8.7), карбонатное вещество в составе породы составляет 62.55%, причем 49.49% приходится на MnCO₃, 10.96 – на CaCO₃ и 2.10 – на MgCO₃. По данным рентгеновского анализа, карбонаты сложены родохрозитом с примесью кальцита и манганокальцита, в незначительном количестве присутствует кутнагорит. На термической кривой имеется глубокий родохрозитовый эндоэффект при 675°C и небольшой кальцитовый при 880°C. Между ними слабо проявлен манганокальцитовый эффект при 800°C. Нерастворимый остаток в образце составляет 36.83% и представлен в основном аутигенными минералами – опалом, цеолитами, смектит-глауконитовыми смешаннослойными минералами, баритом, пиритом, гипсом. Терригенная примесь сложена в основном кварцем и полевыми шпатами.

Проба 2641 (обр. 108-1) взята из основной вмещающей массы и содержит незначительное количество карбоната, представленного тем же набором минералов, что и проба 2642. Она сложена опалом, цеолитами и другими силикатными минералами и их обломками.

Образец 109-2. Карбонатная марганцевая руда, серая, массивная, вкрапленная. Поверхность скола шероховатая, бугристая. Вкрапленники более светлые, розовато-светло-серые. Основная масса представлена раскристаллизованным карбонатом. Под микроскопом здесь наблюдаются округлые выделения, выполненные опалом. Они часто или полностью замещены кристаллическим карбонатом. Объемный вес породы 2.30 г/см, эффективная пористость 28.19%.

Проба 2640. По данным пересчета химического анализа (см. табл. 8.7), сумма карбонатов в породе составляет 69.33%, из них: $MnCO_3$ – 51.65%, $CaCO_3$ – 17.68%. По данным рентгеновского анализа, карбонатный материал представлен смесью родохрозита и кальцита. Это также подтверждается данными термического анализа. На термограммах имеется глубокий эндозэффект при 700°C, указывающий на родохрозит, и небольшой – при 890°C, обусловленный присутствием кальцита. Нерастворимый остаток в породе составляет 30.02%. Он представлен в основном аутигенными породами – опалом, цеолитами, смектит-глауконитовыми смешаннослойными образованиями с небольшой примесью пирита и барита. Терригенная примесь представлена главным образом зернами кварца и полевых шпатов.

Образцы 17-4 и 18-2 представляют собой светло-серые, разрыхленные, часто раскристаллизованные карбонатные марганцевые руды. *Проба 2644* сложена карбонатами (69.70%), которые после пересчета химических анализов (см. табл. 8.7) были отнесены к родохрозиту – 41.97% и кальциту – 27.43%. По данным рентгеновского анализа (см. рис. 8.31), карбонатное вещество этой пробы представлено в основном кальциевым кутнагоритом. Присутствует также, по-видимому, незначительная примесь кальцита. Некарбонатная составляющая пробы представлена неотокитом (4%), опалом и кварцем (16%). Монтмориллонит, глауконит и цеолиты составляют около 7%. *Проба 2646* представлена кальциевыми карбонатными минералами сложной изоморфной смеси родохрозит-кутнагоритового ряда (см. рис. 8.31). Нерастворимая в кислоте часть представлена кварцем, цеолитом, смектитом.

Разложение проб производилось двумя способами. В первом случае образец разлагался в H_3PO_4 в течение двух суток, во втором – при 100°C в течение 1.5 часов. Во всех случаях в начале опыта из системы выводилась порция газа, образующаяся при разложении пробы в течение одного часа при 25°C. Результаты эксперимента приведены в табл. П.3.

Из полученных данных следует, что мы не получили ожидаемых различий величин $\delta^{18}O$. Более того, наблюдаемые отклонения в целом близки к пределу вариаций точности воспроизведения параллельных опытов. Отсутствие ожидаемого эффекта уменьшения величин $\delta^{18}O$ выделяющегося газа при более высоких температурах разложения карбонатного вещества обоснованно объяснить в настоящее время автор пока затрудняется. По всей видимости, это может быть следствием разных причин, что требует специального изучения.

Таким образом, на основании вышеизложенного материала и результатов проведенного эксперимента автор счел возможным не вводить методические поправки в экспериментально полученные величины $\delta^{13}C$ и $\delta^{18}O$ при разложении проб при разных температурах. Далее, автор также считает, что приведенные в настоящей работе значения изотопного состава углерода и кислорода для карбонатов, разлагавшихся при 100°C (по описанной методике), могут быть сопоставимы с таковыми для карбонатов, которые были разложены при 25°C по стандартной методике [McCrea, 1950]. Результаты изотопных исследований, полученные в настоящей работе, могут быть вполне сопоставимы с

изотопными данными, приведенными как в наших более ранних работах, так и в работах зарубежных авторов. Это заключение подтверждается также и теми генетическими выводами, которые основаны на полученных изотопных данных и которые хорошо согласуются с результатами наших предыдущих изотопных исследований.

П.3. Подготовка проб Fe-Mn-оксидных стяжений оз. Пуннус-Ярви к изотопному анализу углерода и кислорода

Выбор способа обработки проб для выделения CO_2 на изотопный анализ определялся необходимостью изучения изотопного состава, во-первых, общего углерода пробы и, во-вторых, углерода и кислорода карбонатной составляющей окисных Fe-Mn-руд и, в-третьих, углерода органического вещества в породах этих руд. Для этого в качестве одной из методик нами использовался способ обработки проб в расплаве хлористого свинца (PbCl_2) при температуре 550–600°C в течение 20 мин, предложенный Ю.А. Борщевским с соавторами [1974]. Согласно методическим описаниям и нашим наблюдениям, при таком способе обработки карбонатное вещество полностью разлагается до CO_2 .

Для эксперимента, в зависимости от содержания CO_2 , бралась навеска предварительно растертой до пудры пробы от 100 до 250 мг и тщательно перемешивалась с реактивом PbCl_2 . Затем подготовленная таким образом проба засыпалась в контейнер из никелевой фольги и погружалась в реактор, где откачивалась на форвакуум при 100–150°C в течение 25–30 мин. После этого температура повышалась до 550–600°C и собиралась выделявшаяся CO_2 .

При нагревании вещества до таких относительно высоких температур кроме карбонатной из исследуемых, методически довольно сложных, проб может выделяться и иная углекислота, образующаяся главным образом за счёт окисления органического вещества, входящего в состав самой пробы. Подтверждением этого служат данные по содержанию $\text{C}_{\text{орг}}$ и CO_2 в предварительно прокаленной (без PbCl_2) при 600°C в течение 20 мин пробе Fe-Mn-руды (обр. №1844). Оказалось, что после термической обработки $\text{C}_{\text{орг}}$ не обнаруживается (исходное содержание составляет 0.88%), а содержание CO_2 снизилось с 2.9 до 1.0%. Это свидетельствует о том, что в условиях эксперимента происходит полное «выгорание» органического вещества и разложение части термически малоустойчивых карбонатов (манганокальцит, родохрозит).

Следовательно, при разложении проб в расплаве PbCl_2 при температурах 550–600°C углеродное вещество из пробы выделяется полностью. Кроме того, часть проб параллельно была обработана в ортофосфорной кислоте (H_3PO_4) по стандартной методике [McCrea, 1950] при комнатной температуре. При таком способе разложения карбонатного вещества, где было возможно, мы улавливали две порции выделившегося углекислого газа. Первая из них собиралась в течение первого часа с момента погружения пробы в ортофосфорную кислоту. Выделяющуюся в этом случае CO_2 считали продуктом разложения карбоната кальция [Epstein et al., 1964; Walters et al., 1972] и, естественно, значения изотопного состава углерода и кислорода для углекислоты этой порции мы относили к кальциту.

Затем оставляли пробу «доразлагаться» в течение 2–3 суток. В последнем случае собранный углекислый газ должен соответствовать трудно растворимым в кислоте карбонатам.

Как было показано ранее [Кулешов, Штеренберг, 1988], карбонатная часть в исследуемых образцах представлена в основном родохрозитом. В незначительных коли-

чествах также присутствуют манганокальцит и кальцит, редко – сидерит. В табл. 5.3 данные изотопного состава для CO_2 второй порции приведены как для родохрозита.

С методической точки зрения представляло интерес проследить, как меняется изотопный состав углерода от формы его содержания в образце. Опыт сводился к следующему. Навески подготовленных проб (№№ 1831 и 1832) сначала подвергались нагреванию в вакууме без реактива до $550\text{--}600^\circ\text{C}$. При этом собирался выделявшийся углекислый газ. Затем эта же прокаленная проба смешивалась с PbCl_2 и снова нагревалась до 600°C . Выделявшийся газ второй порции также улавливался и анализировался на изотопный состав углерода и кислорода. Результаты изотопных измерений приведены в табл. П.4.

Результаты этого эксперимента еще раз свидетельствуют о выделении в условиях эксперимента CO_2 , не связанной с карбонатной фазой.

Согласно данным рентгеновского (дифрактометрического) анализа этих же образцов (см. гл. 5, рис. 5.11), их карбонатная часть представлена в основном трудно растворимыми в кислоте родохрозитом и кальциевым родохрозитом. Эти минералы начинают разлагаться при температурах не ниже $550\text{--}600^\circ\text{C}$ [Иванова и др., 1974; Цветков и др., 1964]. Очевидно, что при ступенчатом нагревании пробы в области низких температур (до $400\text{--}450^\circ\text{C}$) карбонатные минералы остаются устойчивыми. Поэтому в составе выделяющегося газа в этом температурном интервале добавкой CO_2 за счёт разложения карбонатов можно пренебречь. При более высоких температурах ($450\text{--}600^\circ\text{C}$ уже могут разлагаться термически малоустойчивые минералы и вносить свой вклад в общее количество выделяющегося газа.

Исходя из вышеизложенного можно заключить, что в первом случае при простом нагревании пробы без реактива при температурах $400\text{--}450^\circ\text{C}$ выделяющаяся CO_2 не связана с карбонатной фазой в образце, а представляет собой продукт окисления органического вещества. При обработке пробы в интервале более высоких температур – до $550\text{--}600^\circ\text{C}$, в составе выделяющейся углекислоты уже может присутствовать CO_2 за счёт термического разложения малоустойчивых карбонатных минералов. Очевидно, в этом случае выделяющийся газ из смеси пробы с реактивом PbCl_2 целиком представляет собой продукт разложения карбонатного вещества.

Кроме рассмотренных выше форм соединений углерода в пробах может присутствовать также и углекислота, которая сорбирована заряженной поверхностью железомарганцевых окисных частичек [Giovanolu, 1980; Stumm et al., 1980]. Однако ее вклад в общее количество выделяющейся CO_2 незначителен и при дальнейших наших рассуждениях им можно пренебречь.

Таким образом, углекислота, которая выделяется при нагревании пробы в смеси с реактивом PbCl_2 , представляет собой смесь газов CO_2 следующего происхождения: 1) образующаяся за счет окисления органического вещества, 2) образующаяся при разложении карбонатов в присутствии PbCl_2 и 3) сорбированная на поверхности окислов Fe и Mn. Поэтому изотопный состав углерода в CO_2 , выделенной таким образом, будет соответствовать составу общего углерода пробы.

С целью определения изотопного состава углерода и кислорода карбонатной составляющей в изучаемых железомарганцевых стяжениях часть проб была подвергнута кислотной обработке по упоминавшейся выше методике. Результаты анализов также приведены в табл. 5.3.

Результаты проведенного методического исследования (см. табл. П.4 и 5.3) показывают, что изотопный состав углерода в CO_2 , выделенной разными способами, как правило идентичен (хотя в некоторых случаях карбонатный углерод незначительно

обогащен тяжелыми изотопами). Это позволяет говорить о едином источнике углерода, заключенного в разных его формах в изучаемых образцах. Поэтому применяемые методики выделения CO_2 из проб для поставленной задачи вполне пригодны, а изотопные данные, соответствующие разным фазам выделяющейся углекислоты, в большой степени информативны и надежны.

ЛИТЕРАТУРА

- Авалиани Г.А.* Марганцевые месторождения Грузии (геология, минералогия, генезис). М.: Наука, 1982. 170 с.
- Авалиани Г.А., Штеренберг Л.Е., Дolidзе Д.П., Шотниев В.Г.* Некоторые особенности формирования Чиатурского месторождения // Тр. Груз. политехнич. ин-та. 1965. № 4. С. 111-122.
- Алексеев А.С.* Глобальные биотические кризисы и массовые вымирания в фанерозойской истории Земли // Биотические события на основных рубежах фанерозоя. М.: МГУ, 1989. С. 22-47.
- Алексеев А.С.* Массовые вымирания в фанерозое. Дисс. в форме научн. доклада на соиск. ученой степени доктора. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1998. 76 с.
- Алексеев Ф.А., Лебедев В.С., Крылова Т.А. и др.* Изотопный состав углерода природных углеводородов и некоторые вопросы их генезиса. М.: ВНИИЯГГ, 1967. 230 с.
- Алексиев Б.* Пирокластични седиментни скали с олигоценска възраст от Варненско // Изв. Геол. Бълг. АН. 1959. Кн. 7. С. 101-117.
- Андрусов Н.И.* Избранные труды. М.: АН СССР, 1961. Т. 1. 687 с.
- Атлас литолого-палеогеографических карт СССР. М.: Недра, 1967. Т. IV.
- Басков Е.А.* Значение и основные задачи палеогидрогеологического анализа при металлогенических построениях // Методика палеогидрогеологических исследований. Ашхабад, 1970. С. 31-37.
- Басков Е.А., Пустовалова Г.И.* Металлоносность термальных вод Кавказа // Металлоносность вод складчатых областей СССР. Л.: Тр. ВСЕГЕИ, 1979. Т. 260. С. 30-46
- Беленькая И.Ю.* Влияние углеводородных газов на аутигенное минераллообразование в осадках холодных сипов // Вестник МГУ. Геология. 2003. № 3. С. 15-21.
- Беляев А.А., Кулешов В.Н.* Изотопный состав и происхождение карбонатных марганцевых руд Карской зоны Пай-Хоя // Литогенез и геохимия осадочных формаций Тимано-Уральского региона. Тр. Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Вып. 84. Сыктывкар, 1994. С. 71-84.
- Беляев А.А., Юдович Э.Я.* Конкреционные комплексы палеозойских отложений Лемвинской фациально-структурной зоны на Урале и Пай-Хое // Конкреции и конкреционный анализ нефтегазоносных формаций. Тез. докл. Всесоюзн. научн. конференции 11-13 окт. 1983 г. Тюмень: Тюменская правда, 1983. С. 30-31.
- Беляев А.А., Семенов Г.Ф., Суханов Н.В.* Изотопный состав кислорода и углерода карбонатных пород сланцевой зоны Пай-Хоя // Геология и полезные ископаемые Европейского Северо-Востока СССР. Тр. Института геологии Коми НЦ УрО АН СССР. 1983. Вып. 44. Сыктывкар, 1983. С. 53-54.

- Бердичевская М.Е., Рахманов В.П.* О перспективах выявления марганцевых руд на полуострове Мангышлак // Полезные ископаемые в осадочных толщах. М.: Наука, 1981. С. 157-168.
- Бетехтин А.Г.* Промышленные марганцевые руды СССР. М.: АН СССР, 1946. 315 с.
- Билибин Ю.А.* Металлогенические провинции и металлогенические эпохи. М.: Госгелтехиздат, 1955. 86 с.
- Билибина Т.В., Кратц К.О., Лаверов Н.П. и др.* Металлогения докембрия и металлогенические эпохи // Проблемы металлогении докембрия. Л., 1978. С. 3-29.
- Биогеохимия диагенеза осадков океана.* М.: Наука, 1976. 207 с.
- Блажчишин А.И.* Минеральный состав донных осадков // Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976. С. 221-254.
- Богданова С.В., Пиаревский С.А., Ли Ч.Х.* Образование и распад Родинии (по результатам МПГК 440) // Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2009. Т. 17. № 3. С. 29-45.
- Борщевский Ю.А., Борисова С.Л., Попова Н.К.* Новый метод выделения кислорода и углерода из карбонатов и карбонатно-силикатных пород для изотопного анализа // Тез. докл. V Всесоюзн. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ, 1974. С. 207-209.
- Боуэн Р.* Палеотемпературный анализ. Л.: Недра, 1969. 208 с.
- Брандт С.Б., Брандт С.С., Коняев А.А.* К вопросу об изотопной кинетике кислорода в скарновом процессе // ДАН СССР. 1980. Т. 251. № 6. С. 1481-1485.
- Брусницын А.И., Жуков И.Г.* Южно-Файзулинское марганцевое месторождение (Южный Урал): геологическое строение, петрография, процессы формирования // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 1. С. 35-55.
- Брусницын А.И., Жуков И.Г.* Марганценозные отложения магнитогорского палеовулканического пояса (Южный Урал): строение залежей, состав, генезис // Литосфера. 2010. № 2. С. 77-90.
- Брусницын А.И., Кулешов В.Н.* Геохимия рудоносных отложений Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал) // Металлогения древних и современных океанов – 2011. Рудоносность осадочно-вулканогенных и гипербазитовых комплексов. Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. С. 97-104.
- Брусницын А.И., Старикова Е.В., Жуков И.Г.* Марганцевое месторождение Кызыл-Таш (Южный Урал, Россия): девонский прототип низкотемпературных гидротермальных построек современного океана // Геология рудных месторождений. 2000. Т. 42. № 3. С. 231-247.
- Брусницын А.И., Жуков И.Г., Кулешов В.Н.* Биккуловское марганцевое месторождение (Южный Урал): геологическое строение, состав металлоносных отложений, модель формирования // Литология и полезные ископаемые. 2009. № 6. С. 613-636.
- Будзе В.И.* Рудоносные системы Кавказа и проблемы его металлогении // Геология, прогнозирование и технологическая оценка месторождений полезных ископаемых Кавказа. М.: Недра, 1991. С. 5-39.
- Будейшвили Д.А.* Оценка перспектив нефтеносности третичных отложений восточной Грузии // Геология нефти. 1957. № 10. С. 8-16.
- Будейшвили Д.А.* Глубинные недра межгорной впадины Грузии как основной резерв запасов нефти и газа // Труды ВНИГНИ. 1972. Вып. 120. С. 211-229.
- Бутузова Г.Ю.* К познанию цеолитов гейландитовой группы. Цеолит из палеогеновых отложений юга СССР // Литология и полезные ископаемые. 1964. № 4. С. 66-79.

- Быч А.Ф., Миртов Ю.В., Тарасова С.М. Марганцевое оруденение в рифейских отложениях Кузнецкого Алатау // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Западной Сибири. Томск: Томский гос. ун-т, 1975. Вып. 10. С. 18-22.
- Вакуленко Л.Г., Казанский Ю.П., Москвин В.И. и др. Метагенез терригенных отложений триаса в сверхглубокой скважине СГС-6 (Уренгойский район, Западная Сибирь) // Литология и палеогеография. СПб.: СПбГУ, 1997. Вып. 5. С. 178-192.
- Варенцов И.М. Некоторые вопросы геохимии Усинского марганцевого месторождения (Кузнецкий Алатау) // ДАН СССР. 1961. Т. 138. № 5. С. 1175-1178.
- Варенцов И.М. О геохимии Усинского марганцевого месторождения в Кузнецком Алатау // Осадочные руды железа и марганца. Тр. ГИН АН СССР. Вып. 70. М.: АН СССР, 1962а. С. 28-64.
- Варенцов И.М. О главнейших марганценосных формациях // Осадочные руды железа и марганца. Тр. ГИН АН СССР. М.: АН СССР, 1962б. Вып. 70. С. 119-173.
- Варенцов И.М. К геохимии олигоцена Южно-Украинского марганцеворудного бассейна // Тр. ГИН АН СССР. 1963. Вып. 97. С. 72-164.
- Варенцов И.М. К познанию условий образования Никопольского и других месторождений Южно-Украинского марганцеворудного бассейна // Литология и полезные ископаемые. 1964. № 1. С. 25-39.
- Варенцов И.М. Геохимические аспекты формирования железо-марганцевых руд в современных шельфовых морях // Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. М.: Наука, 1975. С. 150-165.
- Варенцов И.М. Месторождение марганца Грут Эйландт, Австралия // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 66-83.
- Варенцов И.М., Головин Д.И. Марганцевое месторождение Грут-Эйланд, Северная Австралия: К-Аг-возраст криптомелановых руд и аспекты генезиса // ДАН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 203-207.
- Варенцов И.М., Рахманов В.П. Месторождения марганца // Рудные месторождения СССР. М.: Недра, 1974. Т. 1. С. 109-167.
- Варенцов И.М., Базилевская Е.С., Белова И.В. и др. Особенности распределения Ni, Co, Cu, V, Cr в рудах и вмещающих отложениях Южно-Украинского марганцево-рудного бассейна // Марганцевые месторождения СССР. М.: Наука, 1967. С. 179-198.
- Варенцов И.М., Блажчишин А.И., Соколова Г.В. Региональные вариации минерального состава железомарганцевых конкреций, корок Балтийского моря // Конкрекции и конкреционный анализ. Харьков, ХГУ, 1973. С. 157-159.
- Варенцов И.М., Блажчишин А.И., Соколова Г.В. Региональные вариации минерального состава железомарганцевых конкреций и корок, Балтийское море // Конкрекции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977. С. 180-187.
- Варенцов И.М., Вейнмарн А.Б., Рожнов А.А. и др. Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полезные ископаемые. 1993. №3. С. 56-79.
- Варенцов И.М., Столяров А.С., Ивлева Е.И. и др. К геохимической модели формирования раннеолигоценовых Mn-руд Восточного Паратетиса: Никопольское и другие месторождения Южно-Украинского бассейна // Геология рудных месторождений. 1997. Т. 39. № 1. С. 49-67.
- Варенцов И.М., Музылев Н.Г., Николаев В.Г. и др. Процессы формирования крупнейших марганцеворудных накоплений в олигоценовых бассейнах Паратетиса.

- Статья 1. Стратиграфия и тектоническая позиция // Бюлл. МОИП. Геология. 2004. Т. 79. Вып. 6. С. 28-38.
- Васильев Е.К., Васильева Н.П.* Рентгенографический определитель минералов. Новосибирск: Наука, 1980. 141 с.
- Вассоевич Н.В.* Еще о терминах для обозначения стадий и этапов литогенеза // Тр. ВНИГРИ, 1962. Вып. 190. (Геологический сборник, №7). С. 220-242.
- Вассоевич Н.В.* Стадии литогенеза // Справочник по литологии. М.: Недра, 1983. С. 85-96.
- Виноградов В.И.* Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 1980. 192 с.
- Виноградов В.И.* Историзм в геохимии в свете данных по изотопному составу серы // Очерки отдельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 244-274.
- Виноградов В.И., Кулешов В.Н.* Изотопный состав углерода и кислорода в архейских карбонатах Алданского щита // Тез. докл. VI Всесоюзн. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ, 1976. С. 23-24.
- Виноградов В.И., Корж М.В., Сорокина И.Э. и др.* Изотопные признаки эпигенетических преобразований довендских отложений осадочного чехла Байкитского поднятия, Сибирская платформа // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 3. С. 268-279.
- Волков И.И.* Геохимия серы в осадках океана. М.: Наука, 1984. 170 с.
- Войткевич Г.В., Лебедев Г.И.* Полезные ископаемые и металлогения докембрия. М.: Недра, 1975. 228. с.
- Вояковский С.К., Ильин В.Ф., Павлов Л.Г. и др.* Новая Земля – новая марганцевая провинция // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 174-177.
- Вулканогенно-осадочные и гидротермальные марганцевые месторождения (Центральный Казахстан, Малый Кавказ и Енисейский кряж). М.: Наука, 1985. 196 с.
- Гавашели А.В.* Марганцевые руды Чиатуро-Сачхерского бассейна. Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1969. 87 с.
- Гаврилов А.А.* Марганцевосный вулканогенно-осадочный комплекс ордовика Южного Урала и Северных Мугоджар. М.: Наука, 1967. 115 с.
- Гаврилов А.А.* Эксгалиционно-осадочное рудонакопление марганца. М.: Недра, 1972. 215 с.
- Галимов Э.М.* Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
- Галимов Э.М., Гирин Ю.П.* Изменение изотопного состава углерода в процессе образования карбонатных конкреций // Геохимия. 1968. № 2. С. 228-233.
- Галимов Э.М., Мазур В.М.* Связь изотопного состава углерода сидеритов с фациальной характеристикой отложений и условиями существования фауны (на примере верхнеюрских и нижнемеловых пород Западной Сибири) // Известия вузов. Геология и разведка. 1972. № 10. С. 26-32.
- Галимов Э.М., Мигдисов А.А., Ронов А.Б.* Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли // Геохимия. 1975. № 3. С. 323-343.
- Гальянов А.В., Яковлев В.Л.* Сырьевая база промышленного комплекса черной металлургии. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 297 с.
- Гамкрелидзе И.П.* Основные черты тектонического строения и развития Кавказа // Проблемы нефтегазоносности Кавказа. М.: Наука, 1988. С. 10-19.

- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
- Геологический словарь. М.: Недра, 1973а. Т. 1. 486 с.
- Геологический словарь. М.: Недра, 1973б. Т. 2. 456 с.
- Геология Балтийского моря. Ред. Гуделис В.К., Волков Е.М. Вильнюс: Мокслас, 1976. 384 с.
- Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций мира. Киев: Наукова думка, 1972. 388 с.
- Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. 265 с.
- Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (транстихоокеанский профиль). М.: Наука, 1980. 288 с.
- Геохимия изотопов в офиолитах Полярного Урала. М.: Наука, 1984.
- Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М.: Наука, 1986.
- Герасимов Н.Н. Геологическое строение и генезис Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал) // Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2000. 24 с.
- Гецева Р.В. Контроль химического обогащения карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения минералогическими методами // Советская геология. 1947. Сб. 27. С. 96-100.
- Гогишвили В.Г., Гогишвили Т.Ш., Зулиашвили Т.Г., Чхеидзе Р.Г. Высококремнистые цеолиты Закавказья // Вопросы геологии и технологии полезных ископаемых Кавказа. Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1979. С. 115-121.
- Гогишвили В.Г., Хамхадзе Н.И., Гуниава В.И. Марганцеворудный пояс Закавказья // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 117-126.
- Гогишвили В.Г., Хамхадзе Н.И., Гуниава В.И. Генетические типы кремнисто-марганцевой минерализации Закавказья // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 140-147.
- Головко В.А. К вопросу о теории осадочного рудогенеза марганца // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 5. С. 121-128.
- Головко В.А., Мстиславский М.М., Наседкина В.Х. и др. Марганценосность докембрия Енисейского кряжа // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 94-104.
- Голота В.В. Подготовительная стадия осадочного марганцеворудного процесса. Уфа: Башнефтехим, 2000. 56 с.
- Голуб Д.Л., Сидоров Ю.С. Строение поверхности докембрийского фундамента Балтийского моря (по данным магнитных съёмок э/с «Заря») // Океанология. 1971. № 11. Вып. 2. С. 239-244.
- Горная энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1989. Т. 4. 623 с.
- Горшкова Т.И. Химико-минералогические исследования осадков Баренцова и Белого морей // Тр. гос. Океанологического института. М., 1931. Т. 1. Вып. 2-3. С. 83-127.
- Горшкова Т.И. Осадки Балтийского моря. Тр. ВНИРО. Т. XVII. М.: Пищепромиздат, 1960.
- Горшкова Т.И. Марганец в донных отложениях северных морей // Марганцевые месторождения СССР. М.: Наука, 1967. С. 117-134.
- Грибов Е.М. Алабандин из Улутеляжского марганцевого месторождения (Башкирское Приуралье) // Известия вузов. Геология и разведка. 1972а. № 8. С. 34-36.
- Грибов Е.М. Улутеляжское марганцевое месторождение (Башкирское Приуралье) // Геология рудных месторождений. 1972б. № 6. С. 95-101.

- Грибов Е.М. Условия образования нижнепермских марганценосных известняков Улутелякского месторождения (Башкирское Приуралье): Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. М., 1974. 28 с.
- Грибов Е.М. Вещественный состав рудовмещающей толщи Улутелякского месторождения // Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических толщ. М.: Наука, 1978. С. 107-110.
- Грибов Е.М. Марганец в отложениях регрессивной серии (Улутелякское месторождение) // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 137-139.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974. 274 с.
- Гриненко В.А., Кроуз Х.Р., Рабинович А.Л. Изотопный состав кислорода речных сульфатов // Тез. докл. XI Всес. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ, 1986. С.110-111.
- Грязнов В.И. Минералогия никопольских марганцевых руд в связи с ролью диагенеза в рудном минералообразовании // Вопросы минералогии осадочных образований. Львов, 1956. Кн. 3-4. С. 212-226.
- Грязнов В.И. Материалы к геохимии и промышленной оценке Больше-Токмакского марганцевого месторождения // Вопросы геологии и минералогии осадочных формаций Украинской ССР. Научн. Зап. Днепропетровского. ун-та. 1960. № 59. С. 3-32.
- Грязнов В.И. Генезис марганцевых руд Никопольского бассейна и методика прогноза морских осадочных месторождений марганца // Марганцевые месторождения СССР. М.: Наука, 1967. С. 135-146.
- Грязнов В.И., Селин Ю.И. Основные черты геологии Больше-Токмакского марганцевого месторождения (УССР) // Геология рудных месторождений. 1959. № 1. С. 35-55.
- Гуделис В.К. История развития Балтийского моря // Геология Балтийского моря. Вильнюс: Мокслас, 1976. С. 95-116.
- Гурвич Е.М. Углеродистые марганценосные формации // Геология рудных месторождений. 1980. Т. 22. № 2. С. 76-84.
- Гурвич Е.М., Абрамова И.А. Некоторые особенности марганцевой минерализации в тимской свите Курской магнитной аномалии // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 64-73.
- Гурвич Е.М., Грибов Е.М., Рахманов В.П. Углеродсодержащая марганценосная формация докембрия // Геология и геохимия марганца. М.: Наука, 1982. С. 47-59.
- Данилов И.А., Юдович Я.Э. Первая находка осадочных марганцевых руд в Северном Предтимање // Рудообразование на Тимане и Севере Урала. Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1981. Вып. 34. С. 94-99.
- Данилов И.А., Пивень В.А., Гриб В.П., Алексеев Н.Е. Новые данные о рудоносности юрских отложений на западном склоне Северного Тимана // Геология и геохимия севера европейской части СССР. Межведомственный сборник научных трудов Министерства просвещения РСФСР, Московский госуд. пед. институт им. Ленина. М., 1983. С. 145-156.
- Дворов В.И., Соколова Е.А. О генезисе Мангышлакского марганцевого месторождения // Геология рудных месторождений. 1986. Т. 28. № 1. С. 98-100.
- Дворов В.И., Соколова Е.А. Геолого-геохимические предпосылки формирования марганцевых руд Мангышлакского месторождения. Сообщение 2 // Литология и полезные ископаемые. 1987. № 4. С. 28-47.
- Дегенс Э.Т. Геохимия осадочных образований. М.: Мир, 1967. 299 с.

- Дегенс Э.Т. Распределение устойчивых изотопов в карбонатах // Карбонатные породы: физико-химическая характеристика и методы исследования. М.: Мир, 1971. Т. 2. С. 141-153.
- Дзоценидзе Г.С. О генезисе Чиатурского месторождения марганца // Литология и полезные ископаемые. 1965. № 1. С. 3-17.
- Дзоценидзе Г.С. Геологические условия формирования марганцевых месторождений Чиатуры и Квирильской депрессии // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 62-69.
- Диagenез и катагенез осадочных образований. Ред. Г. Ларсен, Дж.В. Чиллинггар. Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 464 с.
- Додин А.Л. Усинское месторождение марганцевых руд // Советская геология. 1947. Сб. 27. С. 55-63.
- Доленко Г.Н., Киселев А.Е. Зоны вторичной пористости на больших глубинах - перспективный объект поисков залежей нефти и газа // Коллекторские свойства пород на больших глубинах. М.: Наука, 1985. С. 26-31.
- Долидзе Д.П., Мачабели Г.А., Табагари В.И., Гогоадзе Б.С. Литогенезис олигоценовых марганценосных отложений Квирильской депрессии и направление дальнейших поисково-разведочных работ // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 75-86.
- Дорр Дж.В.Н., П. Железистые и связанные с ними марганцовистые формации Бразилии // Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций мира. Киев: Наукова Думка, 1972. С. 103-111.
- Дриц В.А., Петрова В.В., Горшков А.И. и др. Марганцевые минералы Fe-Mn-микроконкреций в осадках центральной части Тихого океана и их постседиментационные преобразования // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 5. С. 17-39.
- Дружинин И.П. Фациальный контроль марганцевого оруденения Мангышлака и циклический тип строения разреза // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 191-199.
- Дружинин И.П. Фашии нижнемайкопских марганценосных отложений Мангышлака // Полезные ископаемые в осадочных толщах. М.: Наука, 1981а. С. 183-204.
- Дружинин И.П. Фашии марганцевоносных отложений куолусской свиты (Мангышлак) // Известия вузов. Геология и разведка. 1981б. № 12. С. 30-33.
- Дружинин И.П. Поступная стадия глубинного разлома, гидротермальный процесс и новый тип седиментационной ловушки при формировании морских марганцевых руд Мангышлака // ДАН СССР. 1986. Т. 289. № 5. С. 1194-1198.
- Елисеев А.И., Юдович. Я.Э., Беляев А.А., Семёнов Г.Ф. Осадочные формации Пай-Хоя и перспективы их рудоносности. Научные рекомендации – народному хозяйству. Коми фил. АН СССР, 1984. Вып. 48. 50 с.
- Елисеев А.И., Юдович. Я.Э., Беляев А.А. и др. Осадочные формации Лемвинской зоны Урала и перспективы их рудоносности. Научные доклады. Коми фил. АН СССР, 1986. Вып. 151. 28 с.
- Емельянов Е.М., Пустельников О.С. Количество взвешенных форм элементов (C_{org} , SiO_2 , Fe, Al, Ti, Ni, Cu, Co) в водах Балтийского моря // Геохимия. 1975. № 7. С. 1049-1063.
- Емельянов Е.М., Волков И.И., Розанов А.Г. и др. Процессы восстановительного диагенеза в осадках впадин // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М.: Наука, 1986. С. 131-155.

- Ерохин В.Е., Кулешов В.Н.* Подготовка проб карбонатов марганца к изотопному анализу углерода и кислорода // Тез. докл. XV симпози. по геохимии изотопов. М.: ГЕОХИ РАН, 1998. С. 89.
- Есиков А.Д.* Изотопная гидрология геотермальных систем. М.: Наука, 1989. 208 с.
- Жабин А.В., Сиротин В.И.* К вопросу о происхождении железистых кварцитов курской серии КМА // Докл. РАН. 2009. Т. 427. № 1. С. 64-66.
- Жариков В.Г.* Программа опытной разработки и изучения руд Улутеляжского месторождения // Тр. первой научно-технической конференции, Екатеринбург, 12-14 мая 1999 г. Состояние марганцеворудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем. Екатеринбург: Екатеринбургская ассоциация малого бизнеса, 2000. С. 137-141.
- Железные и марганцевые руды Дальнего Востока. Архипов Г.И., Кулиш Е.А., Кулиш Л.И., Меркурьев К.М., Фрумкин И.М. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1985. 296 с.
- Железомарганцевые конкреции Мирового океана – новый вид минерального сырья // Тр. ВНИИ геол. и минерал. ресурсов Мирового океана. 1984. Т. 192. С. 7-10.
- Железородные месторождения докембрия Украины и их прогнозная оценка. Белевцев Я.Н., Епасько Ю.М., Веригин М.И. и др. Киев: Наукова думка, 1981. 232 с.
- Жуков И.Г.* Положение девонских марганцевоносных отложений в структурах Магнитогорской палеоостроводужной системы // Металлогения древних и современных океанов – 2002. Формирование и освоение месторождений в офиолитовых зонах. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. С. 148-153.
- Жуков И.Е., Мизенс Л.И., Сапельников В.П.* О находке бентосной фауны на низкотемпературном палеогидротермальном поле Южно-Файзулинского марганцевого месторождения (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-98. Руды и генезис месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 1998. С. 111-115.
- Жуков И.Г., Леонова Л.В.* Бентосная фауна из придонной гидротермальной постройки Файзулинского низкотемпературного палеогидротермального поля (Южный Урал) // Металлогения древних и современных океанов-99. Рудоносность гидротермальных систем. Миасс: ИМин УрО РАН, 1999. С. 74-79.
- Жукова Г.А., Киселев В.М.* Оценка перспектив рационального использования железомарганцевых конкреций в качестве высокосортного марганцевого сырья // М.: ЦНИГРИ, 1990. 44 с. (Деп. в ВИНТИ 08.08.90, № 4537-В90).
- Жуховицкая А.Л., Генералова В.А., Жолнерович В.А.* Марганец в осадках современных озер Белоруссии // ДАН БССР. 1986. Т. XXX. № 9. С. 839-842.
- Завалишин А.А.* Почвообразование и генезис болотных и озерных руд в таежной зоне севера европейской части СССР // Научн. бюлл. ЛГУ, 1951. № 27.
- Загитко В.Н., Луговая И.П.* Изотопная геохимия карбонатных и железисто-кремнистых пород Украинского щита. Киев: Наукова Думка, 1989. 316 с.
- Зайков В.В.* Вулканизм и сульфидные холмы палеоокеанических окраин (на примере колчеданосных зон Урала и Сибири). М.: Наука, 2006. 429 с.
- Зайков В.В., Масленников В.В., Зайкова Е.В. и др.* Рудно-формационный анализ колчеданных месторождений Уральского палеоокеана. Миасс: ИМин УрО РАН, 2002. 214 с.
- Зайкова Е.В., Зайков В.В.* Признаки придонного гидротермального происхождения месторождения железисто-кремнистых построек Магнитогорско-Мугоджарской островодужной системы Урала // Металлогения древних и современных океанов -2003. Формирование и освоение месторождений в островодужных системах. Миасс: ИМин УрО РАН, 2003. С. 208-215.

- Зайкова Е.В., Зайков В.В.* Кремнисто-железистые постройки на гидротермальных полях окраинно-океанических структур (обзор) // Металлогения древних и современных океанов-2005. Формирование месторождений на разновозрастных океанических окраинах. Миасс: ИМин УрО РАН, 2005. Т. 1. С. 91-97.
- Зарицкий П.В.* Конкрекции угленосных отложений Донецкого бассейна. Харьков: ХГУ, 1959. 240 с.
- Зарицкий П.В.* Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений. Харьков: ХГУ, 1970. Ч. 1. 223 с.
- Зарицкий П.В., Македонов А.В.* Конкрециеобразование и стадийность литогенеза. // Геологический журнал. 1985. Т. 45. № 6. С. 101-105.
- Золотарев В.Н.* Строение раковин моллюсков и палеотемпературный анализ // Палеобиология донных беспозвоночных прибрежных зон моря. Сб. работ № 4 Ин-та биологии моря ДВНЦ АН СССР. Владивосток, 1975. С. 114-123.
- Зоненшайн Л.П., Кориневский В.Г., Казьмин В.Т. и др.* Строение и развитие Южного Урала с точки зрения тектоники литосферных плит // История развития Уральского палеокеана. М.: ИО АН СССР, 1984. С. 6-56.
- Зыкин Н.Н.* Геологическое строение и генезис Парнокского железо-марганцевого месторождения (Полярный Урал) // Вестник МГУ. Геология. 2002. № 2. С. 40-49.
- Иванов М.Б., Леин А.Ю.* Распространение микроорганизмов и их роль в процессах диагенетического минералообразования // Геохимия диагенеза осадков Тихого океана (Тихоокеанский профиль). М.: Наука, 1980. С. 117-137.
- Иванов Л.А., Петровский А.Д.* О новом возможном механизме формирования осадочных марганцевых руд на примере Улутеляжского месторождения в Южном Приуралье // Закономерности строения осадочных толщ. Тез. докл. Третьего Уральского литологического совещания, Екатеринбург, 15-16 сент. 1998 г. Екатеринбург: УГГА, 1998. С. 110-112.
- Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н. и др.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 400 с.
- Икошвили Д.В.* К литологии олигоценых отложений Чиатурского марганцевого месторождения // Тр. КИМС. 1971. Вып. 9/11. С. 189-193.
- Исследование марганцевой и железомарганцевой минерализации в разных природных обстановках методами сканирующей электронной микроскопии. Науч. ред. Г.Н. Батулин. М.: Эслан, 2012. 472 с.
- Калинин В.В.* Марганцевые и железомарганцевые месторождения восточного склона Южного Урала // Марганцевые месторождения складчатых областей СССР. М.: Наука, 1978. С. 55-90.
- Карцев А.А., Вагин С.Б., Басков Е.А.* Палеогидрогеология. М.: Недра, 1969. 150 с.
- Кекелия С.А., Амбокадзе А.Н., Гудушаури М.П.* К вопросу об источнике рудного вещества ртутных месторождений Кавказа // Материалы по полезным ископаемым Кавказа. Тбилиси: Ганатлеба, 1979. С. 163-181.
- Киссин И.Г., Пахомов С.И.* О возможности генерации углекислоты в недрах при умеренно высоких температурах // ДАН СССР. 1967. Т. 174. № 2. С. 134-137.
- Киссин И.Г., Пахомов С.И.* К геохимии углекислого газа в глубоких зонах подземной гидросферы // Геохимия. 1969. № 4. С. 460-471.
- Климат в эпохи крупных биосферных перестроек. М.: Наука, 2004. 299 с.
- Князев Г.И., Шевченко Е.С.* Зональность и генезис марганцевых руд Никопольского бассейна // Литолого-фациальный анализ осадочных рудоносных формаций (Al-Fe-Mn). Л.: ВСЕГЕИ, 1986. С. 79-81.

- Кодина Л.А., Галимов Э.М. Формирование изотопного состава углерода органического вещества «гумусового» и «сапропелевого» типов в морских отложениях // Геохимия. 1984. № 11. С. 1742-1756.
- Кожевников К.Е., Рабинович С.Д. Североуральский марганцеворудный бассейн // Использование бедных марганцевых руд Северного Урала. Тр. Ин-та металлургии Уральского фил. АН СССР. Свердловск, 1961. Вып. 7. С. 23-51.
- Контарь Е.С., Либарова Л.Е. Металлогения меди, цинка, свинца на Урале. Екатеринбург: Уралгеолком, 1997. 233 с.
- Контарь Е.С., Савельева К.П., Сурганов А.В. и др. Марганцевые месторождения Урала. Ред. К.К. Золоев, Е.С. Контарь. Екатеринбург, 1999. 120 с.
- Коротеев В.А., Сазонов В.Н. Геодинамика, рудогенез, прогноз (на примере Урала). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2005. 258 с.
- Коссовская А.Г., Логвиненко Н.В., Шутов В.Д. О стадиях формирования и изменения терригенных пород // ДАН СССР. 1957. Т. 116. № 2. С. 293-296.
- Кравцов В.А. Формы миграции Fe, Mn, Zn, Cd, Pb Ca в сероводородных водах Готландской впадины Балтийского моря // Геохимия. 1998. № 4. С. 404-415.
- Краснова Н.И., Петров Т.Г. Генезис минеральных индивидов и агрегатов. СПб.: Невский курьер, 1997. 228 с.
- Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970. 280 с.
- Кротов Б.П. Выделение гидроокислов железа и марганца в озерах // ДАН СССР. 1950а. Т. 71. № 3. С. 533-536.
- Кротов Б.П. Типы пресных озер и образующиеся в нем руды // ДАН СССР. 1950б. Т. 70. № 5. С. 907-910.
- Кулешов В.Н. Изотопный состав углерода и кислорода карбонатов и графита метаморфических пород Алданского щита // Тез. докл. «Карбонатное осадконакопление и проблема эвапоритов в докембрии». Ростов-на-Дону: РГУ, 1978. С. 100-101.
- Кулешов В.Н. Изотопный состав и происхождение глубинных карбонатов. М.: Наука, 1986а. 126 с.
- Кулешов В.Н. К вопросу о генезисе марганцевых карбонатных руд Никопольского и Больше-Токмакского месторождений (по данным изотопного состава углерода и кислорода) // Тез. докл. XI Всесоюз. симпоз. по геохимии изотопов. М.: ГЕОХИ, 1986б. С. 210-212.
- Кулешов В.Н. Карбонаты марганца в современных осадках: геохимия изотопов ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 5. С. 483-502.
- Кулешов В.Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 1. Седиментогенез и диагенез // Литология и полезные ископаемые. 2001а. № 5. С. 491-508.
- Кулешов В.Н. Эволюция изотопных углекислотно-водных систем в литогенезе. Сообщение 2. Катагенез // Литология и полезные ископаемые. 2001б. № 6. С. 610-630.
- Кулешов В.Н. Геохимия изотопов (^{13}C , ^{18}O) и происхождение карбонатных марганцевых руд // Геология, методика поисков разведки и оценки месторождений твердых полезных ископаемых. М. 2001в. 56 с.
- Кулешов В.Н. Месторождения марганца. Сообщение 1. Генетические модели марганцевого рудогенеза // Литология и полезные ископаемые. 2011а. № 5. С. 527-550.
- Кулешов В.Н. Месторождения марганца. Сообщение 2. Главнейшие эпохи и фазы накопления марганца в истории Земли // Литология и полезные ископаемые. 2011б. № 6. С. 612-634.

- Кулешов В.Н. Месторождение-супергигант – марганцеворудное поле Калахари (северный Кейп, ЮАР): геохимия изотопов ($\delta^{13}\text{C}$; $\delta^{18}\text{O}$) и генезис // Литология и полезные ископаемые. 2012. № 3. С. 245-263.
- Кулешов В.Н., Беляев А.А. Происхождение карбонатных марганецсодержащих конкреций в палеозойских отложениях Пай-Хоя (по данным изотопного состава углерода и кислорода) // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 3. С. 252-261.
- Кулешов В.Н., Брусницын А.И. О новом механизме формирования карбонатных марганцевых руд (по данным $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ для Южно-Файзулинского месторождения, Южный Урал) // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 5. С. 661-666.
- Кулешов В.Н., Брусницын А.И. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение карбонатов из марганцевых месторождений Южного Урала // Литология и полезные ископаемые. 2005. № 4. С. 416-429.
- Кулешов В.Н., Быч А.Ф. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения (Кузнецкий Алатау) // Литология и полезные ископаемые. 2002. № 4. С. 381-396.
- Кулешов В.Н., Гаврилов Ю.О. Изотопный состав ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) и происхождение карбонатных конкреций Восточного Предкавказья // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 2. С. 187-190.
- Кулешов В.Н., Домбровская Ж.В. Изотопный состав и условия образования Никопольских карбонатных марганцевых руд // Изотопная геохимия процесса рудообразования. М.: Наука, 1988. С. 233-258.
- Кулешов В.Н., Домбровская Ж.В. Изотопный состав и происхождение карбонатных марганцевых руд Мангышлакского месторождения // Литология и полезные ископаемые. 1990. № 2. С. 50-62.
- Кулешов В.Н., Домбровская Ж.В. К вопросу о генезисе карбонатных марганцевых руд Мангышлакского месторождения (по данным изотопного состава углерода и кислорода) // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 2. С. 34-43.
- Кулешов В.Н., Домбровская Ж.В. Марганцевые месторождения Грузии. Сообщение 1. Геологические особенности и изотопный состав карбонатных марганцевых руд Чиатурского и Квирильского месторождений // Литология и полезные ископаемые. 1997а. № 3. С. 286-306.
- Кулешов В.Н., Домбровская Ж.В. Марганцевые месторождения Грузии. Сообщение 2. Происхождение марганцевых руд (на примере Чиатурского и Квирильского месторождений) // Литология и полезные ископаемые. 1997б. № 4. С. 339-355.
- Кулешов В.Н., Жегалло Е.А. Изотопный состав углерода и кислорода в карбонатных породах венда и кембрия Западной Монголии // Литология и полезные ископаемые. 1997. №1. С. 48-57.
- Кулешов В.Н., Розанов А.Г. Изотопный состав и происхождение карбонатов марганца в глубоководных осадках Центральной Балтики // Литология и полезные ископаемые. 1998. № 4. С. 525-531.
- Кулешов В.Н., Чистякова И.А. $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ железомарганцевых конкреций Онежского залива Белого моря // Литология и полезные ископаемые. 1989. № 2. С. 126-130.
- Кулешов В.Н., Штеренберг Л.Е. Изотопный состав Fe-Mn-конкреций оз.Красного (Карельский перешеек) // Известия АН СССР. Геология. 1988. № 10. С. 92-104.
- Кулешов В.Н., Горностаев Б.А., Чопоров Д.Я. и др. Изотопный состав и происхождение карбонатных марганцевых руд Безмошицкого проявления // Советская геология. 1991. № 10. С. 34-39.

- Лаврухина А.К., Юркина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. 219 с.
- Лаврушин В.Ю., Кулешов В.Н. Оолиты Каспийского моря (закономерности распространения, геохимические особенности, генезис) // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 6. С. 596-618.
- Лалиев А.Г. Майкопская серия Грузии. М.: Недра, 1964. 308 с.
- Левин Л.Е., Фельдман С.Л. Балтийское море // Нефть и нефтегазоносность окраинных и внутренних морей СССР. М.: Недра, 1970. С. 190-251.
- Лейн А.Ю., Логвиненко Н.В., Волков И.И. и др. Минеральный и изотопный состав диагенетических карбонатных минералов конкреций из восстановительных осадков Калифорнийского залива // ДАН СССР. 1975. Т. 224. № 2. 426-429.
- Лейн А.Ю., Логвиненко Н.В., Сулерджицкий Л.Д. и др. Об источнике углерода и возрасте диагенетических карбонатных конкреций Калифорнийского залива // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 1. С. 23-29.
- Лейн А.Ю., Ваншейн Б.М., Кашпарова Е.В. и др. Биогеохимия анаэробного диагенеза и материально-изотопный баланс серы и углерода в осадках Балтийского моря // Геохимия осадочного процесса в Балтийском море. М.: Наука, 1986. С. 155-176.
- Лейн А.Ю., Гальченко В.Ф., Покровский Б.Г. и др. Морские карбонатные конкреции как результат процессов микробияльного окисления газгидратного метана в охотском море // Геохимия. 1989. № 10. С. 1396-1406.
- Лейн А.Ю., Горшков А.И., Пименов Н.В. и др. Аутигенные карбонаты на метановых сипах в Норвежском море: минералогия, геохимия, генезис // Литология и полезные ископаемые. 2000а. № 4. С. 339-354.
- Лейн А.Ю., Гричук Д.В., Гурвич Е.Г., Богданов Ю.А. Новый тип гидротермальных растворов, обогащенных водородом и метаном, в рифтовой зоне Срединно-Атлантического хребта // Доклады РАН, 2000б. Т. 375. № 3. С. 380-383.
- Лемешев А.В., Вишев В.С., Дьяконова А.Г. и др. Новые данные о строении Парнокского железно-марганцевого месторождения (Приполярный Урал) // Геология и минеральные ресурсы Европейского северо-востока России. Материалы XV геологического съезда республики Коми. Т. III. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 216-218.
- Лисицын А.П. Гидротермальные системы мирового океана – поставка эндогенного вещества // Гидротермальные системы и осадочные формации срединно-океанических хребтов Атлантики. Под ред. А.П.Лисицына, М.: Наука, 1993. С. 147-246.
- Логвиненко Н.В. Состав и генезис карбонатов железа и марганца в осадочных образованиях // Литология и полезные ископаемые. 1972. № 1. С. 86-96.
- Логвиненко Н.В., Орлова Л.В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987. 237 с.
- Логвиненко Н.В., Волков И.И., Соколова Е.Г. Родохрозит в глубоководных осадках Тихого океана // ДАН СССР. Т. 203. 1972. № 1. С. 204-207.
- Мавыев Н.Ч., Надилов Б.Р., Шаранов В.К. Катагенез и коллекторские свойства нижнемеловых песчано-алевритовых пород Мургабского осадочного бассейна // Осадочные бассейны и их нефтегазоносность. М.: Наука, 1983. С. 298-301.
- Мазадеев Б.Д., Грешилов К.В., Антонов К.В. и др. Минерально-сырьевая база Республики Башкортостан. Концепция её освоения // Горный журнал. 1997. № 5-6. С. 3-10.
- Македонов А.В. История и современное состояние изучения конкреций, их геологическое значение. // Конкреции и конкреционный анализ. Л.: ВСЕГЕИ, 1970. С. 3-11.
- Македонов А.В., Зарицкий П.В. Конкрециеобразование и стадийность литогенеза // Конкреции и конкреционный анализ. Харьков: ХГУ, 1973. С. 64-68.

- Македонов А.В., Зарицкий П.В. Конкрециеобразование и стадийность литогенеза // Конкреции и конкреционный анализ. М.: Наука, 1977. С. 5-17.
- Макушин А.А. О марганце в нижнепермской галогенной формации Башкирского Приуралья // ДАН СССР. 1970. Т. 191. № 6. С. 1381-1384.
- Макушин А.А. О генезисе марганцевого оруденения среди отложений нижнепермской галогенной формации Башкирии // ДАН СССР. 1972. Т. 206. № 3. С. 683-686.
- Макушин А.А. Закономерности распределения марганца в отложениях улутеляжской свиты (Башкирское Приуралье) // Литология и полезные ископаемые. 1975. № 2. С. 70-80.
- Марганцево-железисто-кремнистая формация Дальнего Востока СССР. Е.А. Кулиш, Л.И. Кулиш, К.М. Меркурьев и др. М.: Наука, 1981. 208 с.
- Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. 280 с.
- Марганцевые и железорудные концентрации джайльминской мульды. М.: Наука, 1966. 143 с.
- Марганцевые месторождения Урала. Ред. К.К. Золоев, Е.К. Контарь. Екатеринбург, 1999. 120 с.
- Марганцевые месторождения складчатых областей. М.: Наука, 1978. 245 с.
- Марганцевые месторождения в осадочных и вулканогенно-осадочных отложениях // Тез. докладов III Всесоюз. совещания по марганцевым рудам СССР, 25-27 мая 1982 г., Каражал. М.: ОПЛОП ВИЭМС, 1982. 115 с.
- Мартмаа Т.А., Пиррус Р.О., Пуннинг Я.-М.К. Формирование карбонатных озерных отложений // Тез. докладов IX Всес. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. 1982 г. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1982. С. 399-400.
- Материалы метеорологических исследований. Изотопный состав метеорных осадков в Центральной и Восточной Европе. М.: ВИНТИ, 1987. № 12. 88 с.
- Махарадзе А.И. Об источниках и путях привноса Mn, Si, Fe и P в нижнеолигоценых отложениях Западной Грузии // ДАН СССР. 1972. Т. 202. № 4. С. 929-931.
- Махарадзе А.И. Кремнисто-цёолитовые породы майкопской серии Грузии и условия их формирования // Материалы по полезным ископаемым Кавказа. Тбилиси, 1979. С. 207-218.
- Махарадзе А.И., Чхеидзе Р.Г. Литология олигоценых отложений Квирильской депрессии и о генезисе связанных с ними полезных ископаемых // Тр. КИМС. 1971. Вып. 9(2). С. 177-188.
- Махнач А.А. Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника, 1989. 335 с.
- Махнач А.А. К вопросу об объеме и содержании стадии катагенеза // Литология и полезные ископаемые. 1992. № 4. С. 138-142.
- Махнач А.А. Изотопы углерода и кислорода в карбонатных конкрециях и породах верхнедевонской толщи Припятского прогиба // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 6. С. 614-624.
- Махнач А.А., Михайлов Н.Д., Колосов И.Л. и др. Изотопы углерода и кислорода в девонских карбонатных образованиях Беларуси. Минск.: Институт геологических наук, 1994а. 96 с.
- Махнач А.А., Шиманович В.М., Колосов И.Л. Стабильные изотопы в карбонатах несолевых прослоев верхнефаменской эвапоритовой формации Припятского прогиба // Литасфера. 1994б. № 1. С. 138-145.
- Мачабели Г.А. Специфика седименто- и диагенеза олигоценых марганценосных отложений Грузии // Условия образования рудных месторождений. М.: Наука, 1986. Т. 2. С. 839-849.

- Мачабели Г.А., Хамхадзе Н.И.* О литологических особенностях олигоценовых марганценосных отложений Кавказа и источнике марганца // Вопросы геологии и технологии полезных ископаемых Кавказа. Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1979. С. 33-39.
- Медноколчеданные месторождения Урала: геологические условия размещения. Под ред. В.И. Смирнова. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. 288 с.
- Мерабишвили М.С., Чхеидзе Р.Г., Доленджтшвили Ц.Г. и др.* Высококремнистые цеолиты Закавказья и возможные пути их миграции // Вопросы геологии и технологии полезных ископаемых Кавказа. Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1979. С. 221-230.
- Мизенс Г.А.* Рудопроявления марганца в нижнепермских отложениях Среднего Урала // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 5. С. 155-156.
- Минерагенический потенциал недр России. Вып. 1. Восточноевропейско-Баренцевская мегапровинция. М.: Геокарт, ГЕОС, 2008. С. 338-343.
- Минеральные месторождения Китая. Сост. В.П. Федорчук. М.: Геоинформмарк, 1999. 279 с.
- Минский Н.А.* Закономерности формирования поясов оптимальных коллекторов. М.: Недра, 1979. 398 с.
- Миртов Ю.В., Тарасова С.М.* Марганценосность древних отложений Алтае-Саянской складчатой области // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 211-215.
- Миртов Ю.В., Тарасова С.М., Быч А.Ф.* К стратиграфии позднего докембрия и раннего кембрия Усинско-Бельсинского района Кузнецкого Алатау // Геология. Томск: ТГУ, 1973. С. 35-48.
- Миртова С.М.* О генезисе карбонатных руд Усинского месторождения марганца // Минералогия и петрография пород и руд главнейших рудных районов Сибири. Новосибирск: Наука, Сибирское отд., 1983. С. 138-143.
- Михайлов Д.А.* Метасоматическое происхождение железистых кварцитов докембрия. Л.: Наука, 1983. 168 с.
- Михайлов Б.М.* Прогнозная оценка России на марганцевые руды. Марганцевые руды. // Тез. докл. Межведомственного совещания «Актуальные проблемы образования, прогнозирования и поисков марганцевых руд». СПб., 1992. С.69-72.
- Михайлов Б.М.* Марганцевые руды России // Литология и полезные ископаемые. 1993. № 4. С. 23-33.
- Михайлов Б.М.* Актуальные проблемы прогнозирования марганцевых месторождений на Урале // Литология и полезные ископаемые. 2001. № 1. С. 3-15.
- Михайлов Б.М., Рогов В.С.* Геологические предпосылки прогнозирования марганцевых месторождений на Урале // Советская геология. 1985. № 8. С. 24-31.
- Мстиславский М.М.* Палеотектонические особенности локализации олигоценовых марганцеворудных месторождений юга СССР // ДАН СССР. 1981. Т. 260. № 5. С. 1207-1212.
- Мстиславский М.М.* О рудоподводящем канале Чиатурского месторождения марганца // Геология рудных месторождений. 1984. Т. 26. С. 68-76.
- Мстиславский М.М.* Существуют ли в природе «классически осадочные» месторождения марганца Чиатурского типа? // Геология рудных месторождений. 1985. Т. 27. № 6. С. 3-16.
- Мстиславский М.М.* Принципы прогнозирования промышленных месторождений марганца // Руды и металлы. 1994. № 3-5. С. 29-38.

- Мухин А.С., Ладыгин П.П.* Новые данные по геолого-промышленной характеристике Усинского месторождения марганцевых руд // Вестник Западносибирского геологического управления. 1957. № 2. С. 29-37.
- Найдин Д.П., Кияшко С.И.* Геохимическая характеристика пограничных отложений сеноман-турона Горного Крыма. Статья 2. Изотопный состав углерода и кислорода, условия накопления органического углерода // Бюлл. МОИП. Геология. 1994. Т. 69. № 2. С.59-74.
- Найдин Д.П., Тейс Р.В.* Изотопный состав кислорода органогенных карбонатов и некоторые проблемы биологии морских беспозвоночных // Палеобиология морских беспозвоночных прибрежных зон моря (АН ДВНЦ. Ин-т биологии моря). Сб. 4. Владивосток, 1975. С. 141-158.
- Неручев С.Г., Трофимук А.А., Рогозина Е. А.* Основные этапы и количественная сторона генерации и эмиграции углеводородов из нефтематеринских пород // Генерация углеводородов в процессе литогенеза осадков. Тр. ИГиГ СО АН СССР. Вып. 30. Новосибирск: Наука, 1976. С. 161-186.
- Никопольский марганцеворудный бассейн. М.: Недра, 1964. 525 с.
- Овчинников Л.Н.* Полезные ископаемые и металлогения Урала. М.: Геоинформатик, 1998. 413 с.
- Осадочные формации Пай-Хоя и перспективы их рудоносности. А.И. Алексеев, Я.Э. Юдович, А.А. Беллев, Г.Ф. Семенов. Научные рекомендации – народному хозяйству. Вып. 48. Сыктывкар: Коми фил. УрО АН СССР, 1984. 50 с.
- Павлов Д.И.* Связь осадочных месторождений железа и марганца с нефтегазоносными бассейнами // Геология рудных месторождений. 1989. № 2. С. 80-91.
- Павлов Д.И., Домбровская Ж.В.* Осадочные месторождения марганца как результат восходящей разгрузки подземных вод нефтегазоносных бассейнов // Отечественная геология. 1993. № 8. С. 21-26.
- Папава Д.Ю.* Основные направления геолого-разведочных работ на нефть и газ в Грузии // Проблемы нефтегазоносности Кавказа. М.: Наука, 1988. С. 26-30.
- Парагенезис металлов и нефти в осадочных толщах нефтегазоносных бассейнов. Ред. Д.И. Горжевский, Д.И. Павлов. М.: Недра, 1990. 269 с.
- Перри Ю.К., Тан Ф.К.* Вариации изотопного состава углерода в карбонатах железистой формации Бивабик // Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций мира. Киев: Наукова думка, 1972. С. 314-319.
- Петровский А.Д., Иванов Л.А.* О новых находках гониатитов на Пай-Хое // Известия АН СССР. Геология. 1987. № 12. С. 122-123.
- Платонов Е.Г., Пovyшева Л.Г., Устрицкий В.И.* О генезисе карбонатных марганцевых руд Пай-Хойско-Новоземельского региона России // Литология и полезные ископаемые. 1992. № 4. С. 76-89.
- Покровский Б.Г., Миссаржевский В.В.* Изотопная корреляция пограничных толщ докембрия и кембрия Сибирской платформы // Докл. РАН. 1993. Т. 329. № 6. С. 768-771.
- Поляков В.П., Криштал Н.Н., Ткаченко А.Е.* Формирование изотопного состава углерода карбонатной системы озерных вод в гумидных и аридных климатических условиях // Тез. докл. IX Всес. симпоз. по стаб. изотопам в геохимии. М.: ГЕОХИ, 1982. С. 474-475.
- Потконен М.И.* Марганец России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. Минеральное сырье. Серия геолого-экономическая. М.: ВИМС, 2001. 84 с.

- Предтеченская Е.А., Вакуленко Н.Г., Злобина О.Н.* Катагенез песчаников нижней и средней юры Уренгойского района // Геология и геофизика. 1993. Т. 34. № 7. С. 30-79.
- Прошляков Б.К., Гальянова Т.И., Пименов Ю.Г.* Катагенез подсолевых осадочных образований востока Прикаспийской впадины // Осадочные бассейны и их нефтегазоносность. М.: Наука, 1983. С. 238-245.
- Пустовалов Л.В.* Генезис липецких и тульских железных руд // Тр. ВГРО. 1933. Вып. 285. 28 с.
- Пучков В.Н.* Палеоокеанические структуры Урала // Геотектоника. 1993. № 3. С.18-33.
- Пушкина З.В.* К геохимии Усинского марганцевого месторождения // ДАН СССР. 1960. Т. 135. № 1. С. 176-178.
- Рабинович С.Д.* Северо-Уральский марганцеворудный бассейн. М.: Недра, 1971. 262 с.
- Радугин К.В.* Ивановское месторождение марганцевых руд (Зап. Сибирь) // Советская геология. 1941. № 3. С. 61-74.
- Рахманов В.П., Ероцев-Шак В.А.* Некоторые особенности эпигенетического минералообразования в марганцевых рудах Усинского месторождения. Металлогения осадочных и осадочно-метаморфических пород. М.: Наука. 1966. С. 90-96.
- Рахманов В.П., Чайковский В.К.* Генетические типы осадочных марганценосных формаций // Советская геология. 1972. № 6. С. 22-32.
- Рахманов В.П., Грибов Е.М., Медведовская.* Изотопные особенности карбонатных и окисных руд марганцевых месторождений // Известия вузов. Геология и разведка. 1994. № 4. С. 91-98.
- Рогов В.С., Галицкая Э.И.* Проявление карбонатных марганцевых руд в нижнепермских отложениях Пай-Хоя // Советская геология. 1983. № 6. С. 101-103.
- Рогов В.С., Галицкая Э.И.* Нижнепермские руды марганца северо-восточного склона Пай-Хоя // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 177-182.
- Рогов В.С., Галицкая Э.И., Давыдов В.И., Попов А.В.* Новые данные по стратиграфии марганценосных отложений перми и карбона Пай-Хоя // Советская геология. 1988. № 7. С. 51-61.
- Рожнов А.А., Бузмаков Е.И., Середя В.Я. и др.* Новые данные о геологическом строении железо-марганцевых месторождений Атасуйского района (Центральный Казахстан) // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 158-170.
- Розанов А.Г.* Исследование железомарганцевых конкреций северной экваториальной части Тихого океана. 41-й рейс научно-исследовательского судна «Дмитрий Менделеев» 4 января - 23 апреля 1988 г. // Океанология. 1989. Т. 29. Вып. 3. С. 522-525.
- Рой С.* Месторождения марганца. Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 520 с.
- Салихов Д.Н., Ковалев С.Г., Брусницын А.И. и др.* Полезные ископаемые республики Башкортостан (марганцевые руды). Уфа: Экология, 2002. 243 с.
- Салли А.* Марганец. Пер. с англ. М.: Metallurgizdat, 1959. 296 с.
- Салуквадзе Н.Ш.* Об основных геологических событиях на территории Грузии в палеогеновое время // Сообщение АН ГССР. 1990. Т. 137. № 2. С. 341-343.
- Сапожников Д.Г.* Об условиях образования марганцевых месторождений юга Русской платформы и Крымско-Кавказской геосинклинали // Геология рудных месторождений. 1967. № 1. С. 74-87.
- Саркисян С.Г.* О возрасте рудоносных слоев Улу-Телякского марганцевого месторождения Башкирии (по данным минералогического анализа) // ДАН СССР, нов. сер., 1945. Т. 46. № 4. С. 172-173.

- Свальнов В.Н., Кулешов В.Н. Кальциевый родохрозит в осадках Гватемальской котловины // Литология и полезные ископаемые. 1994. № 3. С. 20-35.
- Селин Ю.И. Стратиграфия и моллюски олигоцена Больше-Токмакского марганцево-рудного района. М.: Недра, 1984. 240 с.
- Семенов Н.П. Металлогения докембрия // Советская геология. 1962. № 2. С. 50-60.
- Семенов Н.И. Лимнологические условия накопления железистых осадков в озерах // Тр. Лимнол. станции АН СССР на оз. Пуннус-Ярви. Вып. 1. М.- Л., 1958. 188 с.
- Серавкин И.Б., Косарев А.М., Салихов Д.Н. и др. Вулканизм Южного Урала. М.: Наука, 1992. 195 с.
- Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А. Изотопные особенности древнейших карбонатных отложений докембрия // Тез. докл. V Всесоюзн. симпоз. по геохимии стабильных изотопов. М.: ГЕОХИ, 1974. С. 2-4.
- Сидоренко А.В., Борщевский А.Ю. Общие тенденции в эволюции изотопного состава карбонатов в докембрии и фанерозое // ДАН СССР. 1977. Т. 234. № 4. С. 892-895.
- Сидоренко А.В., Борщевский Ю.А. Проблема геохимической эволюции Земли в свете данных изотопной геологии докембрия // Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Наука, 1979. Вып. 5. С. 34-44.
- Силаев В.И. Механизмы и закономерности эпигенетического марганцевого минералообразования. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 386 с.
- Скорнякова Н.С., Успенская Т.Ю. Железо-марганцевые конкреции южной части Гватемальской котловины // ДАН СССР. 1989. Т. 309. С. 958-962.
- Скорнякова Н.С., Успенская Т.Ю., Мурдмаа И.О. Железо-марганцевые конкреции Гватемальской котловины // Литология и полезные ископаемые. 1996. № 6. С. 648-652.
- Соколов Б.А., Холодов В.Н. Флюидогенез и флюидодинамика осадочных бассейнов – новое направление геологии // Отечественная геология. 1993. № 11. С. 64-75.
- Соколова Е.А. Распределение марганца и фосфора в различных типах пород усинской свиты (нижний кембрий Кузнецкого Алатау) // ДАН СССР. 1960. Т. 135. № 3. С. 717-719.
- Соколова Е.А. Положение Усинского марганцевого месторождения в отложениях нижнего кембрия хребта Кузнецкий Алатау // Известия АН СССР. Сер. геол. 1961. № 2. С. 20-34.
- Соколова Е.И. Физико-химическое исследование осадочных железных и марганцевых руд и вмещающих их пород. М.: АН СССР, 1962. 216 с.
- Соколова Е.А. Марганценоность вулканогенно-осадочных формаций. Тр. ГИН АН СССР. Вып. 360. М.: Наука, 1982. 195 с.
- Соколова Е.А., Дворов В.И. Геолого-геохимические предпосылки формирования марганцевых руд Мангышлакского месторождения. Сообщение 1 // Литология и полезные ископаемые. 1987. № 1. С. 60-79.
- Соколова Е.А., Домбровская Ж.В., Тропп Е.Б. Особенности строения и формирования рудных залежей Мангышлакского марганцевого месторождения в Казахстане // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 242-249.
- Соколова-Дубинина Г.А., Дерюгина З.П. Роль микроорганизмов в образовании родохрозита в оз. Пуннус-Ярви // Микробиология. 1967а. Т. 36. Вып. 3. С. 536-542.
- Соколова-Дубинина Г.А., Дерюгина З.П. Роль микробиологических факторов в образовании марганцевых руд в Карельских озёрах. Сообщ. 2. Образование марганцевых руд в оз. Пуннус-Ярви // Микробиология. 1967б. Т. 36. Вып. 5. С. 1066-1076.

- Сорохтин О.Г.* Глобальная эволюция Земли // Современные проблемы геологии. Отв. ред.: Ю.О. Гаврилов, М.Д. Хуторской. Тр. ГИН РАН, вып. 565. М.: Наука, 2004. С. 203-222.
- Сорохтин О.Г., Ушаков С.А.* Глобальная эволюция Земли. М.: МГУ, 1991. 446 с.
- Сорохтин О.Г., Ушаков С.А., Сорохтин Н.О.* Глобальная эволюция и металлогения раннего докембрия // Отечественная геология. 1999. № 5. С. 56-63.
- Сорохтин О.Г., Старостин В.И., Сорохтин Н.О.* Эволюция Земли и происхождение полезных ископаемых // Известия секции наук о Земле РАЕН. 2001. Вып. 6. С. 5-25.
- Старикова Е.В.* Поведение железа и марганца в гидротермально-осадочном процессе: анализ природных и расчетных данных // Металлогения древних и современных океанов = 2001. История месторождений и эволюция рудообразования. Миасс: ИМин УрО РАН, 2001. С. 71-77.
- Старикова Е.В., Брусницын А.И., Жуков И.Г.* Палеогидротермальная постройка марганцевого месторождения Кызыл-Таш, Южный Урал. СПб.: Наука, 2004. 230 с.
- Столяров А.С.* Новые данные по стратиграфии олигоценовых отложений Южного Мангышлака // Бюлл. ОНТИ. М.: Госгеолтехиздат, 1958. № 3. С. 8-10.
- Столяров А.С.* О генезисе крупнейших фанерозойских осадочных концентраций марганца и прогнозе их генетических аналогов в России // Отечественная геология. 1993. № 5. С. 28-33.
- Столяров А.С., Ивлева Е.И., Халезов А.Б. Печенкин И.Г.* Марганец России. Состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы. Минеральное сырье. М.: ВИМС, 2009. № 20. 147 с.
- Страхов Н.М.* Общая схема осадкообразования в современных морях и озерах малой минерализации // Образование осадков в современных водоемах. М.: АН СССР, 1954. Ч. 3. С. 375-387.
- Страхов Н.М.* К познанию диагенеза // Вопросы минералогии осадочных образований. Львов, 1956. Кн. 3-4. С. 7-26.
- Страхов Н.М.* О теоретической литологии и ее проблемах // Известия АН СССР. Геология. 1957. № 11. С. 15-31.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 1. М.: АН СССР, 1960а. 212 с.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 2. М.: Наука, 1960б. 574 с.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 3. М.: Наука, 1962. 550 с.
- Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.
- Страхов Н.М.* О проблемах и некоторых итогах изучения геохимии палеогенового марганцеворудного бассейна юга СССР // Литология и полезные ископаемые. 1964. № 1. С. 3-10.
- Страхов Н.М.* Типы накопления марганца в современных водоёмах и их значение для познания марганцево-рудного процесса // Литология и полезные ископаемые. 1965. № 4. С. 18-49.
- Страхов Н.М.* Условия образования конкреционных железомарганцевых руд в современных водоёмах // Литология и полезные ископаемые. 1976. № 1. С. 3-19.
- Страхов Н.М., Логвиенко Н.В.* О стадиях осадочного породообразования и их наименовании // ДАН СССР. 1959. Т. 125. № 2. С. 389-392.
- Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е.* К вопросу о генетическом типе Чиатурского месторождения // Литология и полезные ископаемые. 1965. № 1. С. 18-30.

- Страхов Н.М., Варенцов И.М., Калинин В.В. и др.* К познанию механизма марганцеворудного процесса (на примере олигоценовых руд СССР) // Марганцевые месторождения СССР. М.: Наука, 1967. С. 34-56.
- Страхов Н.М., Штеренберг Л.Е., Калинин В.В., Тихомирова Е.С.* Геохимия осадочного марганцеворудного процесса // Тр. ГИН АН СССР. М.: Наука, 1968. Вып. 185. 495 с.
- Табазари Д.В.* Распределение и вещественный состав генетических типов марганцевых руд на Чиатурском месторождении // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 86-93.
- Табазари Д.В.* Некоторые особенности строения и формирования рудных залежей Чиатурского месторождения // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 109-216.
- Тарасова С.М., Миртов Ю.В.* Вещественный состав и условия образования марганценосной карбонатной формации рифея-нижнего кембрия в Кузнецком Алатау // Тез. докл. к семинару «Литолого-фациальный анализ осадочных рудоносных формаций. Al-Fe-Mn». Л.: ВСЕГЕИ, 1971. С. 72-73.
- Тарасова С.М., Миртов Ю.В., Быч А.Ф.* Типы разрезов алданского яруса нижнего кембрия Кузнецкого Алатау в связи с их рудоносностью // Новые данные по геологии и полезным ископаемым Западной Сибири. Томск: ТГУ, 1973. Вып. 8. С. 31-37.
- Тарасова С.М., Миртов Ю.В., Быч А.Ф.* Новые типы разрезов усть-кундатской свиты в Кузнецком Алатау // Геология и металлогения протерозой-кембрийских отложений западной части Алтае-Саянской складчатой области. Тез. докл. научно-техн. конф. Зап.-Сиб. ГУ. Новокузнецк, 1974. С. 47-48.
- Твалчрелидзе Г.А.* О главных металлогенических эпохах Земли // Геология рудных месторождений. 1970. Т. 12. № 1. С. 22-36.
- Термальный эпигенез палеозойских отложений Пай-Хоя. А.А. Беляев, А.А. Иевлев, В.В. Юдин, Н.С. Овнатанова. Сыктывкар: Коми НЦ УрО АН СССР. 1989. Вып. 244. 24 с.
- Тимофеев П.П.* Советская литология и пути ее развития // Литология на новом этапе развития геологических знаний. М.: Наука, 1981. С. 6-19.
- Тимофеев П.П., Коссовская А.Г., Шутов В.Д. и др.* Новое в учении о стадиях осадочного породообразования // Литология и полезные ископаемые. 1974. № 3. С. 58-82.
- Тихомирова Е.С.* Палеогеография и геохимия нижнеолигоценовых марганцевых отложений Мангышлака // Литология и полезные ископаемые. 1964. № 1. С. 75-92.
- Тихомирова Е.С., Черкасова Е.В.* О распределении малых элементов в рудах Мангышлакского месторождения марганца // Марганцевые месторождения СССР. М.: Наука, 1967. С. 258-273.
- Торохов П.В., Таран Ю.А., Сагалевич А.М. и др.* Изотопный состав метана, углекислого газа и карбонатов термальных выходов подводного вулкана Пийпа (Берингово море) // Геохимия. 1991. Т. 318. № 3. С. 728-732.
- Трубецкой К.Н., Чантурия В.А., Воробьев А.В. и др.* Марганец (Минерально-сырьевая база СНГ. Добыча и обогащение руд). Ред. акад. К.Н. Трубецкой. М.: Академия горных наук, 1999. 271 с.
- Туманишвили Д.В.* Литология и условия формирования олигоценовых марганцевых отложений Квирильской депрессии (Западная Грузия). Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. Ростов-на-Дону: РГУ, 1989. 25 с.
- Условия образования рудных месторождений. Тр. симпозиума МАГРМ, Тбилиси 6-12 сент. М.: Наука, 1986. Т. 1-2. 862 с.

- Устинов В.И. Фракционирование изотопов в процессе декарбонатизации // Геохимия. 1976. № 1. С. 120-123.
- Устинов В.И., Загнитко В.Н., Проскурко В.И. Разделение карбонатных фаз для изотопного анализа // Тез. докл. XI Всесоюзного симпозиума по геохимии изотопов. М.: Ротапринт ГЕОХИ, 1987. С. 357-358.
- Федорчук В.П. Рудные корки – новый вид океанического минерального сырья // Разведка и охрана недр. 1988. № 1. С. 63-64.
- Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы. М.: Наука, 1983. 280 с.
- Формозова Л.Н. Формационные типы железных руд докембрия и их эволюция. М.: Недра, 1973. 172 с.
- Фролов В.Т. Литология. М.: МГУ, 1990. Т. 2. 429 с.
- Фролов В.Т. Методическое руководство к лабораторным занятиям по петрографии осадочных пород. М.: МГУ, 1964. 310 с.
- Хабаков А.В. Улутеляк – новое месторождение окисленных карбонатных марганцевых руд в пермских отложениях Башкирии (Западный склон Урала) // Известия АН СССР. Геология 1944. № 4. С. 70-85.
- Хаин В.Е. Тектоника континентов и океанов. М.: Научный мир, 2001. 606 с.
- Хамхадзе Н.И. О связи кремне- и рудообразования в марганцевых месторождениях Грузии // Вулканизм и литогенез. Тбилиси: Менциебера, 1981. С. 141-146.
- Хамхадзе Н.И. Тектоно-гидротермальная активизация областей накопления кремнисто-марганцевых отложений Грузии в олигоценное время // Условия образования рудных месторождений. М.: Наука, 1986. С. 834-838.
- Хамхадзе Н.И., Туманишвили Г.П. Палеотектонические условия локализации марганцевых руд Квирильской депрессии // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: Наука, 1984. С. 227-235.
- Херасков Н.П. Геология и генезис восточнобашкирских марганцевых месторождений // Вопросы литологии и стратиграфии СССР. Памяти акад. А.Д. Архангельского. М.: АН СССР, 1951. С. 328-348.
- Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. М.: Мир, 1983. 201 с.
- Хитаров Н.И., Пугин В.А. Монтмориллонит в условиях повышенных температур и давлений // Геохимия. 1966. № 7. С. 790-795.
- Хмелевский В.А. Геологическое строение и генетический тип Бурштынского месторождения марганца // Геологический сборник Львовского геологич. общ-ва. 1968. № 11. С. 108-115.
- Хмелевский А.А., Янчук Э.А. Бурштынское (Предкарпатье) и Улутеляжское (Приуралье) марганцевые месторождения аридного типа // Бюлл. МОИП. Геология 1990. Т. 65. Вып. 1. С. 89-97.
- Ходак В.А. Вулканогенно-осадочный тип девонского марганцевого оруденения на Южном Урале // Полезные ископаемые в осадочных толщах. М.: Наука, 1973. С. 156-175.
- Ходак Ю.В., Рахманов В.П., Ероцев-Шак В.А. Месторождение марганца Кузнецкого Алатау. М.: Наука, 1966. 104 с.
- Холодов В.Н. Новое в познании катагенеза. Сообщение 1 // Литология и полезные ископаемые. 1982а. № 3. С. 3-21.
- Холодов В.Н. Новое в познании катагенеза. Элизонный катагенез. Сообщение 2 // Литология и полезные ископаемые. 1982б. № 5. С. 15-32.

- Холодов В.Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 149 с.
- Холодов В.Н. Модель элизионной рудообразующей системы и некоторые проблемы гидротермально-осадочного рудогенеза // Редкометалльно-урановое рудообразование в осадочных породах. М.: Наука, 1995. С.10-31.
- Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса. Тр. ГИН РАН. Вып. 574. Ред. Ю.Г. Леонов. М.: GEOS, 2006. 608 с.
- Холодов В.Н., Дементьева О.Ф., Петрова Р.Н. Проблема формирования вторичной пористости в песчаных коллекторах элизионных бассейнов // Коллекторские свойства пород на больших глубинах. М.: Наука, 1985. С.13-26.
- Холодов В.Н., Кулешов В.Н., Недумов Р.И. Катагенетические преобразования и изотопный состав карбонатов в третичных отложениях Кубанской скважины (СГС-1, СГС-2) // Литология и полезные ископаемые. 1999. № 1. С. 46-56.
- Цветков Л.И., Вальяхшихина Е.П., Пилюн Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964. 168 с.
- Чайковский В.К., Рахманов В.П., Ходак Ю.А. Принципы составления прогнозно-металлогенических карт марганценосных формаций. М.: Недра, 1972. 48 с.
- Чебан С.Г., Гареев С.И. Объяснительная записка по геолого-экономической оценке прогнозных ресурсов. Марганцевые руды, марганцовистые известняки. Уфа: Башкиргеология, 1997. 85 с.
- Чеботарев М.В. Геологическое строение Южно-Хинганского марганцевого месторождения и вещественный состав его руд // Советская геология. 1958. № 8. С. 114-136.
- Чиатурское месторождение марганца. М.: Недра, 1964. 244 с.
- Чистякова А.И. Минеральный состав железомарганцевых стяжений Онежского залива Белого моря // Тез. докл. 2-ой Всесоюзн. конф. «Проблемы четвертичной палеоэкологии и палеогеографии северных морей». Апатиты, 1987. С. 110-111.
- Чумаков И.С., Головин Д.И., Ганзей С.С. К геохронологии мезотического яруса (верхний миоцен) Восточного Паратетиса // Докл. РАН. 1996. Т.347. № 3. С 372-373.
- Чухров Ф.В. Рудные месторождения Джезказгано-Улугтаувского района в Казахстане. М.-Л.: АН СССР, 1940. 121 с.
- Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А. Гипергенные окислы марганца. М.: Наука, 1989. 208 с.
- Шарков А.А. Минерально-сырьевая база марганца России и проблемы ее использования // Разведка и охрана недр. 2000. № 11. С. 15-19.
- Шатский Н.С. О марганценосных формациях и о металлогении марганца. Ст. 1. Вулканогенно-осадочные марганценосные формации // Известия АН СССР. Геология. 1954. № 4. С. 3-38.
- Шишкин М.А. Тектоника юга Лемвинской зоны (Полярный Урал) // Геотектоника. 1989. № 3. С. 86-95.
- Шишкин М.А., Герасимов Н.Н. Парнокское железо-марганцевое месторождение (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений. 1995. № 5. С. 445-456.
- Школьник Э.Л., Жегалло Е.А., Богатырев Б.А. и др. Биоморфные структуры в бокситах (по результатам электронно-микроскопического изучения). М.: Ислан, 2004. 184 с.
- Шмариович Е.М., Холодов В.Н. Рудогенерирующие процессы элизионных и инфильтрационных систем // Геология рудных месторождений. 1982. № 1. С. 3-32.

- Шнюков Е.Ф.* О геологических условиях образования марганцевых оолитов в рудах Южно-Украинского марганцевого бассейна // Геология рудных месторождений. 1962. № 5. С. 77-83.
- Шнюков Е.Ф., Савченко В.А., Григорьев А.В.* О процессах оолитообразования в озерах северо-запада СССР (на примере оз. Красного на Карельском перешейке) // Материалы по лимнологии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. Киев: Наукова Думка, 1976. Вып. 4. С. 113-120.
- Штанчаева З.М.* Геохимия некоторых тяжелых металлов в рассолах газонефтяных месторождений Северного Дагестана // Тр. Ин-та геологии Дагестанского филиала АН СССР. 1984. № 31. С. 12-25.
- Штеренберг Л.Е.* Очерк геохимии северо-уральских марганцевых месторождений // Геохимия осадочных месторождений марганца. Тр. ГИН АН СССР. Вып. 97. М.: АН СССР, 1963. С. 9-71.
- Штеренберг Л.Е.* О некоторых сторонах формирования железо-марганцевых конкреций Рижского залива // ДАН СССР. 1971. Т. 201. № 2. С. 457-460.
- Штеренберг Л.Е.* Осадконакопление и диагенез в озерах северной гумидной зоны (на примере европейской части СССР). Ч. 1-2. Дисс. докт. геол.-мин. наук. Москва: ГИН АН СССР, 1979.
- Штеренберг Л.Е.* К вопросу о генезисе Чиатурского месторождения // Геология рудных месторождений. 1985. Т. 27. № 1. С. 91-101.
- Штеренберг Л.Е., Базилевская Е.С., Чигирева Т.А.* Карбонаты марганца и железа в донных отложениях озера Пуннус-Ярви // ДАН СССР. 1966. Т. 170. № 3. С. 691-694.
- Штеренберг Л.Е., Горшкова Т.И., Нактинас В.М.* Карбонаты марганца в железомарганцевых конкрециях Рижского залива // Литология и полезные ископаемые. 1968. № 4. С. 63-69.
- Штеренберг Л.Е., Стравинская Е.А., Уранова О.В.* Основные процессы, контролирующие рудообразование в озерах северной лесной зоны (на примере озера Пуннус-Ярви) // Литология и полезные ископаемые. 1970. № 1. С. 27-42.
- Штеренберг Л.Е., Зверев В.П., Лаврушин В.Ю. и др.* Карбонаты марганца в осадках Центрально-Американского жёлоба (поднятие Эль-Гардо) // Известия АН СССР. 1992. Геология. № 9. С. 94-103.
- Эдилашвили В.Я., Леквинадзе Р.Д., Гогиберидзе В.В.* О влиянии тектоники на марганценакопление в Грузии // Советская геология. 1973а. № 4. С. 106-114.
- Эдилашвили В.Я., Леквинадзе Р.Д., Гогиберидзе В.В., Бураджанадзе Д.С.* О геологических условиях марганценакопления в Грузии // Мат-лы Кавказ. ин-та минер. сырья. Геология. 1973б. Вып. 10(12). С. 135-142.
- Эдилашвили В.Я., Леквинадзе Р.Д., Гогиберидзе В.В., Бураджанадзе Д.С.* Геологическое строение района марганцевых месторождений Грузии и вопросы их перспективности // Новые данные по марганцевым месторождениям СССР. М.: Наука, 1980. С. 69-74.
- Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
- Эренбург Б.Г.* О непрерывности изоморфного ряда $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ // Журнал неорганической химии. 1959. Т. 4. № 8. С. 1899-1902.
- Эффендиева М.А.* Рельеф кристаллического фундамента под акваторией Балтийского моря по магнитометрическим данным // Советская геология. 1967. № 4. С. 88-94.

- Юдович Э.Я. Конкрецoids // Конкреции и конкреционный анализ нефтегазовых формаций. Тез. докл. Всесоюзн. конф. 1-13 окт. 1983 г. Тюмень: Тюменская правда, 1983. С. 36-37.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Марганцевые карбонатные руды на Пай-Хое // ДАН СССР. 1981. Т. 257. № 4. С. 988-991.
- Юдович Я.Э., Суханов Н.В. Изотопно-аномальные карбонаты в черносланцевых толщах Пай-Хоя // ДАН СССР. 1984. Т. 275, № 2. С. 445-449.
- Юдович Э.Я., Беляев А.А., Кетрис М.П. Геохимия, минералогия и рудогенез марганца в черносланцевых формациях Пай-Хоя // Рудообразование на Тимане и севере Урала. Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. Сыктывкар, 1981. Вып. 34. С. 54-72.
- Юдович Я.Э., Беляев А.А., Рогов В.С. Верхнепалеозойский уровень марганценосности Уральской складчатой системы. // ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 4. С. 952-956.
- Юдович Э.Я., Беляев А.А., Кетрис М.П. Геохимия и рудогенез черных сланцев Пай-Хоя. СПб.: Наука, 1998. 365 с.
- Янин А.Л. Палеоген Мангышлака // Бюлл. МОИП. Нов сер. Геология 1950. Т. XXV. Вып. 4. С. 3-42.
- Япаскурт О.В. Литогенез и полезные ископаемые миегосинклиналей. М.: Недра, 1992. 224 с.
- Япаскурт О.В. Стадиальный анализ литогенеза: учебное пособие. М.: МГУ, 1995. 142 с.
- Япаскурт О.В., Фролов В.Т., Горбачев В.И. и др. Особенности постседиментационных преобразований раннемезозойских терригенных пород Ново-Уренгойской сверхглубокой скважины // Бюлл. МОИП. Геология. 1992. Т. 67. Вып. 1. С. 23-33.
- Aharon P., Schiedlowski M., Singh I.B. Chronostratigraphic markers in the end-Precambrian carbon isotope record of the Lesser Himalaya // Nature. 1987. V. 327. № 6. P. 699-702.
- Arher A.A. Metal resources in manganese (or polymetallic) nodules // Proc. Indian Nat. Sci. Acad. 1985. V. A51. № 3. P. 630-637.
- Arthur M.A., Dean W.E., Pratt L.M. Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenoman/Turonian boundari // Nature. 1988. V. 335. № 6192. P. 714-717.
- Ashley P.M. Geochemistry and mineralogy of tephroitebearing rocks from the Hoskins manganese mine, New South Wales, Australia // Neues Jahrbuch Miner. Abb. 1989. V. 161. P. 85-111.
- Astrup J., Tsikos H. Manganese // Mineral resources of Southern Africa. Pretoria, Southern Africa. Council for Geosciences, Handbook. Eds. Wilson M.J., Anhaeusser C.R. 1998. P. 450-460.
- Baertschi P. Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O¹⁸ und C¹³ in Karbonatgestainen und mineralien // Schweiz. miner. und petrogr. Mitt. 1957. Bd. 36. H. 1-2. S. 73-152.
- Bau M., Romer R.L., Luders V. et al. Pb, O, and C isotopes in silicified Mooidraai dolomite (Transvaal Supergroup, South Africa): Implications for the composition of Paleoproterozoic seawater and «dating» the increase of oxygen in the Precambrian atmosphere // Earth Planet. Sci. Lett. 1999. V. 174. № 1. P. 43-57.
- Backer R.H., Clayton R.N. Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia // Geocim. Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. № 10. P. 1153-1165.
- Beukes N.J. Palaeoenvironmental setting of iron formations in the depositional basin of the Transvaal Supergroup, South Africa // Iron Formations: Facts and Problems. Eds. Trendall A.F., Morris R.C. Amsterdam: Elsevier, 1983. P. 131-209.

- Beukes N.J., Gutzmer J.* A volcanic-exhalative origin for the world's largest (Kalahari) manganese field. A discussion of the paper by D.H. Cornell and S.S. Schutte // *Mineral Deposita*. 1996. V. 31. № 2. P. 242-245.
- Beukes N.J., Klein C.* Geochemistry and sedimentology of a facies transition – from microbanded to granular iron-formation – in the early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa // *Precamb. Res.* 1990. V. 47. № 1-2. P. 99-139.
- Beukes N.J., Smit C.A.* New evidence for thrust faulting in Griqualand West, South Africa: implications for stratigraphy and age of red beds // *Trans. Geol. Soc. S. Afr.* 1987. V. 90. № 4. P. 378-394.
- Beukes N.J., Klein C., Kaufman A.J., Hayes J.M.* Carbonate petrography, Kerogen distribution, and Carbon and oxygen Isotope variations in an early Proterozoic transition from Limestone to iron-Formation Deposition, Transvaal Supergroup, South Africa // *Econom. Geol.* 1990. V. 85. № 4. P. 663-690.
- Beukes N.J., Burger A.M., Gutzmer J.* Fault-controlled hydrothermal alteration of Palaeoproterozoic manganese ore in Wessels Mine, Kalahari manganese field // *S. Afr. J. Geol.* 1995. V. 98. № 4. P. 430-451.
- Biro L.* 3D modeling and mathematical-statistical study of the manganese deposits, Urkut (W-Hungary) // *Manganese in the twenty-first century. Short course. Abstract volume.* 5-9 September. Veszprem, 2009. P. 68-78
- Boardman L.G.* Further geological data on the postmasburg and kuruman manganese ore deposit, Northern Cape province // *The Geology of Some Ore Deposits of Southern Africa*, 2. Johannesburg, 1964. Geol. Soc. S. Afr. P. 415-440.
- Bolton B.R., Frakes L.A., Cook J.N.* Petrography and origin of inversely graded manganese pisolite from Groote Eylandt, Australia // *Ore Geology Reviews*. 1988. V. 4. № 1-2. P. 47-69.
- Bonatti E., Zerbi M., Kay R., Rydell H.* Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites: Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1976. Vol. 87. P. 83-94.
- Bostrom K., Kunzendorf H.* Marine hard mineral resources // *Marine Mineral Exploration*. Ed. Kunzendorf H. Amsterdam: Elsevier, 1986. P. 21-53.
- Bottinga Y.* Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphyte-methane-hydrogen-water-wapor // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1969. V. 35. № 1. P. 49-64.
- Botther M.E.* Die experimentelle Untersuchung Lagerstätten-relevanter Metall-Anreicherungsreaktionen aus wasserigen Lösungen unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von von Rodochrosit ($MnCO_3$) // *Georg-August-Universität zu Göttingen*. Unpubl., Ph. D. thesis. 1993. 237 s.
- Botther M.E., Huckriede H.* First occurrence and stable isotope composition of authigenic γ -MnS in the central Gotland Deep (Baltic Sea) // *Marine Geology*. 1997. V. 137. № 3-4. P. 201-205.
- Botz R., Stofter S.P., Faber E., Tietz K.* Isotope geochemistry of carbonate sediments from Lake Kivu (Eastern-Central Afrika) // *Chem. Geol.* 1988. V. 69. № 2. P. 299-308.
- Brasier M.D., Magaritz M., Corphield R. et al.* The carbon- end oxygen-isotope record of the precambrian-Cambrian boundari interval in China and Iran and their correlation // *Geol. Mag.* 1990. V. 127. № 4. P. 319-332.
- Brasier M.D., Rozanov A. Yu., Zhuravlev A. Yu. et al.* A carbon isotope reference scale for the Lower Cambrian sucession in Siberia: report of IGCP Project 303 // *Geol. Mag.* 1994. V. 131. № 6. P. 767-783.

- Brasier M.D., Shields G.S., Kuleshov V.N., Zhegallo E.A.* Integrated chemo- and biostratigraphic calibration of early animal evolution: Neoproterozoic-Cambrian of Southwestern Mongolia // Geological Magazine. 1996. V. 133. № 2. P. 445-485.
- Brusnitsyn A.I., Zhukov I.G.* Manganese deposits of the Devonian Magnitogorsk palaeovolcanic belt (Southern Urals, Russia) // Ore Geol. Reviews. 2012. V. 47. № 1. P. 42-48.
- Burger A.M.* Fault-controlled hydrothermal alteration of Palaeoproterozoic manganese ore in Wessels Mine, Kalahari manganese field // Dissertation. Rand Afrikaans University, 1994. (Unpubl.)
- Burke W.H., Denison R.E., Hetherington E.A. et al.* Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ through Phanerozoic time // Geology. 1982. V. 10. № 10. P. 516-519.
- Burst J.F.* Diagenesis of Gulf Coast clayey sediments and its possible relation to petroleum migration // Amer. Assoc. of Petrol. Geol. Bull. 1969. V. 53. № 1. P. 73-93.
- Calvert S.E., Price N.B.* Shallow water, continental margin and lacustrine nodules: distribution and geochemistry // Marine Manganese Deposits. Amsterdam etc.: Elsevier, 1977. P. 45-86.
- Cameron H.M.* Marine mineral resources // Indig. Raw Mater. Ind. Proc. Conf., London, 22-23 Nov., 1983. London, 1984. P. 57-61.
- Cannon W.F., Force E.R.* Potential for high-grade shallow-marine manganese deposits in North America // Unconventional Mineral Deposits. Sprints W. C. III. Ed. Am. Inst. Mining Metall. Eng. Soc. Mining Engineers. New York, 1983. P. 175-190.
- Carothers W.W., Kharaka Y.K.* Stable carbon isotopes of HCO_3^- in oil-field waters – implications for the origin of CO_2 // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. № 2. P. 323-332.
- Claypool G.E., Holger W.T., Kaplan J.R. et al.* The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation // Chem. Geol. 1980. V. 28. № 3-4. P. 199-260.
- Coleman M., Fleet A., Donson P.* Preliminary studies of manganese-rich carbonate nodules from leg 68, suite 503, Eastern equatorial Pacific // Init. Reports DSDP. U.S. Govt. Printing Office. 1982. V. 68. P. 481-489.
- Commeau R.F., Clark A., Johnson C. et al.* Ferromanganese crust resources in the Pacific and Atlantic oceans // Oceans'84: Conf. Rec., Washington, D.C., 10-12 Sept. 1984. V. 1. New York, 1984. P. 421-430.
- Compston W.* The carbon isotopic composition of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1960. V. 18. № 1-2. P. 1-22.
- Corliss J.B., Lyle M., Dymond J., Crane K.* The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift // Earth Planet. Sci. Lett. 1978. V. 40. № 1. P. 12-24.
- Cornell D.H., Shutte S.S.* A volcanic-exhalative origin for the world's largest (Kalahari) Manganese field // Mineralium Deposita. 1995. V. 30. № 3. P. 146-151.
- Cornell D.H., Shutte S.S., Eglington B.L.* The Ongeluk basaltic andesite formation in Griqualand West, Southern Africa: Submarine alteration in a 2222 Ma Proterozoic sea // Precamb. Res. 1996. V. 79. № 1. P. 101-124.
- Cornell D.H., Armstrong R.A., Valraven F.* Geochronology of the Proterozoic Hartley basalt formation, South Africa: Constraints on the Kheis tectogenesis and the Kaapvaal Craton's earliest Wilson Cycle // J. of African Earth Sci. 1998. V. 26. № 1. P. 5-27.
- Crerar D.A., Namson J., Chyi M.S. et al.* Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: 1. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convection at oceanic spreading centers // Econ. Geol. 1982. № 3. P. 519-540.

- Degens E.T., Epstein S.* Relationship between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in coexisting carbonates, cherts and diatomites // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1962. V. 46. № 4. P. 534-542.
- Degens E.T., Epstein S.* Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. № 1. P. 23-44.
- De Villiers J.E.* The manganese deposits of Griqualand West, South Africa: some mineralogical aspects // *Econom. Geol.* 1983. V. 78. P. 1108-1118.
- Earth's earliest biosphere: its origin and evolution. Ed. J.W. Schopf Princeton: Princeton University, 1983. 543 p.
- Eichman R., Schidlowski M.* Isotopic fractionation between coexisting organic carbon – carbonate pairs in Precambrian sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1975. V. 39. № 5. P. 585-595.
- Emelyanow E.M., Pilipchuk M.F., Volostnich B.W. et al.* Fe and Mn forms in sediments in the geochemical profile of the Baltic sea // *Baltica.* Vilnus, 1982. V. 7. P. 153-171.
- Epstein S., Graf D.F., Degens E.T.* Oxygen isotope studies on the origin of dolomites // *Isotopic and Cosmic Chemistry.* Amsterdam: North-Holland, 1964. P. 169-180.
- Fan D., Yang P.* Introduction to and classification of manganese deposits of China // *Ore Geology Reviews.* 1999. V. 5. № 1. P. 1-13.
- Fan D., Ye J., Yin L. et al.* Microbial process in the formation of the Sinian Gaoyan manganese carbonate ore, Sichuan Province, China // *Ore Geology Reviews.* 1999. V. 5. № 1. P. 79-93.
- Fellerer R.* Manganknollen, mineralische Rohstoffe aus dem Meer – Metallreserven der Zukunft // *Aufschluss.* 1986. Bd. 37. № 1. S. 1-18.
- Ferronsky V.I., Brezgunov V.S., Romanov V.V. et al.* Isotope studies of water dynamics. Implications of the rise Caspian Sea level // *Isotopes in Water Resources Management.* Vienna: International Atomic Energy Agency, 1996. V. 1. P.129-140.
- Force E.R., Cannon W.F.* Depositional model for shallow-marine manganese deposits around Black Shale Basins // *Econ. Geol.* 1988. V. 83. № 1. P. 93-117.
- Frakes L.A., Bolton B.R.* Origin of manganese giants: sea level change and anoxic-oxic history // *Geology.* 1984. V. 12. № 1. P. 83-86.
- Friedman J., O'Neil Y.R.* Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. Wash. (D.C.) Gov. Print. Off., 1977. 110 p. (US Geol. Surv. Prof. Pap.; N 440-KK).
- Gautier D.L., Pratt L.M.* Carbon, oxygen and sulfur isotopic trends in carbonate concretions from the upper cretaceous Sharon Springs Member of the Pierre Shale, Colorado // *Terra Cognita.* 1986. V. 6. № 2. P. 108-132.
- Geology and geochemistry of manganese. Eds.: Varentsov I.M., Grasselly G. Budapest: Academiai Kiado, 1980. V. 2. 513 p.
- Gieskes J.M., Lawrence J.R., Perry E.A. et al.* Chemistry of interstitial waters and sediments in the Norwegian-Greenland sea, Deep Sea Drilling Project Leg 38 // *Chem. Geol.* 1987. V. 63. № 1. P. 143-155.
- Giovanoly R.* On natural and sintetic manganese nodules // *Geology and Geochemistry of manganese.* Eds. Varentsov I.M., Grasselly Y. V. 1. General Problems. Mineralogy, Geochemistry, Methods. Budapest: Academia Kiado, 1980. P. 159-160.
- Glasby G.P.* Manganese deposition through geological time: dominance of the post-eocene deep-sea environment // *Ore Geology Review.* 1988. V. 4. № 1-2. P. 135-144.

- Green D., Eng C., Daly M.C. Manganese mineralization in Zambia // Appl. Earth Sciences. Inst. Mining and Metallurgy, Transactions, sect. B. 1982. V. 91, February. P. B33-B41.
- Grenne T., Slack J.F. Bedded jaspers of the ordovician Lokken ophiolite, Norway: seafloor deposition and diagenetic maturation of hydrothermal plume-derived silica-iron gels // Mineralium Deposita. 2003. V. 38. P. 625-639.
- Gutzmer J., Beukes N.J. Fault controlled metasomatic alteration of Early Proterozoic sedimentary manganese ores in the Kalahari manganese field, South Africa // Econ. Geol. 1995. V. 90. P. 823-844.
- Gutzmer J., Beukes N.J. Mineral paragenesis of the Kalahari manganese field, South Africa // Ore Geology Review. 1996. V. 11. № 3. P. 405-428.
- Gutzmer J., Beukes N.J. Effects of mass transfer, compaction and secondary porosity on hydrothermal upgrading of paleoproterozoic sedimentary manganese ore in the Kalahari manganese field, South Africa // Mineralium Deposita. 1997. V. 32. № 1-2. P. 250-256.
- Gutzmer J., Beukes N.J., Yeh H.-W. Fault controlled metasomatic alteration of Early Proterozoic sedimentary manganese ores at Mamatwan mine, Kalahari manganese field, South Africa // S. Afr. J. Geol. 1997. V. 100. № 1. P. 53-71.
- Gutzmer J., Pack A., Luders V., Wilkinson J.J., Beukes N.J., van Niekerk H.S. Formation of jasper and andradite during low-temperature hydrothermal seafloor metamorphism, Ongeluk Formation, South Africa // Contrib. Mineral. Petrol. 2001. Vol. 142. № 1. P. 27-42.
- Hariya Y., Tsutsumi M. Hydrogen isotopic composition of MnO(OH) minerals from manganese oxide and massive sulfide (Kuroko) deposits in Japan // Contrib. Mineral. Petrol. 1981. V. 77. P. 256-261.
- Hartman M. Zur Geochemie von Manganese und Eisen in der Ostsee // Meyniana. 1964. Bd. 14. № 53. S. 3-21.
- Hartway J.C., Degens E.T. Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age // Science. 1969. V. 165. № 3894. P. 690-692.
- Hein J.R., Bolton B. Stable isotope composition of Nikopol and Chiatura manganese ores, USSR: implications for genesis of large sedimentary manganese deposits // 29th Int. Geol. Congress. Abstracts, 1-3-47, 1991. Kyoto, Japan, 1992. P. 209.
- Hein J.R., Koski R.A. Bacterially mediated diagenetic origin for chert-hosted manganese deposits in the Franciscan Complex, California Coast Ranges // Geology. 1987. V. 15. № 8. P. 722-726.
- Hein J.R., O'Neil, Jones M.G. Origin of autigenic carbonates in sediment from the deep Bering Sea // Sedimentology. 1979. V. 26. № 5. P. 681-705.
- Hein J.R., Fan D., Ye J. et al. Composition and origin of Early Cambrian Tiantaishan phosphorite-Mn carbonate ores, Shaanxi Province, China // Ore Geology Reviews. 1999. V. 15. № 1. P. 95-134.
- Herz N., Banerjee S. Amphibolites of the lafaiete, Minas Gerais, and the Serra Do Navio manganese deposits Brazil // Econ. Geol. 1973. V. 68. № 8. P. 1289-1296.
- Herzig P.M., Becker K.P., Stoffers P., Backer H., Blum N. Hydrothermal silica chimney field in the Galapagos Spreading Center at 86 °W // Earth Planet. Sci. Lett. 1988. V. 89. № 2. P. 261-272.
- Hilbrecht H., Hoefs J. Geochemical and paleontological studies of the $\delta^{13}\text{C}$ anomaly in Boreal and North Tethian Cenoman-Turonian sediments in Germany and adjacent areas // Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol. 1986. V. 53. № 2-4. P. 169-189.
- Hoefs J. The stable isotope composition of sedimentary iron oxides with special reference to banded iron formations // Lecture Note in Earth Sciences and Sedimentary Records. Eds. Clauer N., Chaudhury S. Amsterdam: Springer-Verlag, 1992. P. 199-212.

- Honnorez J., Von Herzen R.P., Barrett T.J. et al. Hydrothermal mounds and young ocean crust of the Galapagos: preliminary deep sea drilling results // Initial Reports of Deep Sea Drilling Project. 1983. V. 70. P. 459-481.
- Hovland M., Talbot M.R., Qvale H. et al. Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea // J. Sedim. Petrol. 1987. V. 57. № 5. P. 881-892.
- Hren M.T., Love D.R., Tice M.M. et al. Stable isotope and rare earth element evidence within the Archean Barberton greenstone belt, South Africa // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. № 6. P. 1457-1470.
- Hudson I.D. Stable isotopes and limestone lithification // J. Geol. Soc. 1977. V. 133. № 6. P. 637-660.
- Huebner J.S., Flohr V.J.K., Grossman J.N. Chemical fluxes and origin of manganese carbonate-oxide-silicate deposit in bedded chert // Chem. Geol. 1992. V. 100. № 1. P. 93-118. Iron formations: Facts and problems. Amsterdam: Elsevier, 1983.
- Huebner J.S., Flohr M.J.K., Grossman J.N. Chemical fluxes and origin of manganese carbonate-oxide-silicate deposit in bedded chert // Chem. Geol. 1992. V. 100. P. 93-118.
- Irvin H., Curtis C.D., Coleman M. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic rich sediments // Nature. 1977. V. 269. № 2. P. 209-213.
- Jennings M. The Middelplaats manganese ore deposit, Griqualand West // Mineral Deposits of Southern Africa. Eds. Anhaeuser C.R., Maske S. Geol. Soc. S. Afr. Johannesburg, 1986. V. 1. P. 979-983.
- Jonson Ch.J., Clarc A.L. Potential of Pacific ocean nodule, crust, and sulfide mineral deposits // Natur. Resour. Forum. 1985. V. 9. № 3. P. 179-186.
- Keith M.J., Weber J.N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V. 28. № 11. P. 1787-1816.
- Kellogg Th.B., Duplessy J.C., Shackleton N.J. Planctonic foraminiferal and oxygen isotopic stratigraphy and paleoclimatology of Norwegian Sea deep-sea cores // Boreas. 1978. V. 7. № 1. P. 61-73.
- Klein C., Beukes N.J. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa // Econ. Geol. 1989. V. 84. № 7. P. 1733-1774.
- Klein C., Ladeira E.A. Geochemistry and mineralogy of neoproterozoic banded iron-formations and some selected, siliceous manganese formations from the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil // Econ. Geol. 2004. V. 99. № 6. P. 1233-1244.
- Kleinshrot D., Klemd R., Brochern M. et al. Die Manganlagerstätte Nsuta, Ghana. Berichte zur Lagerstätten und Rohstoff-Forschung. Hannover, 1991. Bd. 6. 119 s.
- Kleinshrot D., Klemd R., Brochern M. et al. The Nsuta Manganese Deposit, Ghana: Geological setting, ore-forming process and metamorphic evolution // Zeitschr. Angev. Geologie. 1993. Bd. 39. № 1. P. 48-50.
- Klemm D.D. The formation of Palaeoproterozoic banded iron formations and their associated Fe and Mn deposits, with reference to the Griqualand West deposits, South Africa // J. African Earth Science. 2000. № 1. P. 1-24.
- Kleyenstuber A.S.E. The mineralogy of the manganese-bearing Hotasel Formation of the Proterozoic Transvaal sequence in Griqualand West, South Africa // Trans. Geol. Soc. S. Afr. 1984. V. 87. P. 257-272.
- Koepnick R.B., Burke W.H., Denison R.E. et al. Construction of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve for the Cenozoic and Cretaceous: supporting data // Chem. Geol. Isotope Geoscience Section. 1985. V. 58. № 1-2. P. 55-81.

- Kuleshov V.N.* Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) and origin of carbonate manganese ores in Early Oligocene deposits, Eastern Paratethys // *Chemie der Erde*. 2003. V. 63. P. 329-363.
- Lawrence J.R., Gieskes J.M.* Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from the isotopic composition of pore water // *J. Geoph. Res.* 1981. V. 86. № B9. P. 7924-7934.
- Lawrence J.R., Gieskes J.M., Broecker W.S.* Oxygen isotope and cation composition of DSDP pore water and the alteration of layer II basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975. V. 27. № 1. P. 1-10.
- Laznica P.* Manganese deposits in the global lithogenetic system: Quantitative approach // *Ore Geology*. 1992. V. 7. № 4. P. 279-356.
- Leclerc J., Weber F.* Geology and genesis of the Moanda manganese deposits, Republic of Gabon // *Geology and Geochemistry of Manganese*. V. 2. Manganese Deposits on Continents. Budapest: Akademiai Kiado, 1980. P. 89-109.
- Longstaff F.I., Ayalon A.* Oxygen isotopes studies of diagenesis in clastic rocks from the Viking and Belly River Formations, Alberta // *Terra Cognita*. 1986. V. 6. № 2. P. 109.
- Lynn D.S., Bonatti E.* Mobility of manganese in the diagenesis of deep-sea sediments // *Mar. Geol.* 1965. V. 3. № 6. P. 457-474.
- Macanlay C.I., Haszeldine R.S., Fallick A.E.* Distribution, chemistry, isotopic composition and origin of diagenetic carbonates: Magnus Sandstone, North Sea // *J. Sedim. Petrol.* 1993. V. 63. № 1. P. 33-43.
- Magaritz M., Moshcovitz S., Benjamini C. et al.* Carbon isotope-, bio- and magnetostratigraphy across the Cretaceous-Tertiary boundary in the Zin Valley, Negev, Israel // *Newsletters on Stratigraphy*. 1985. V. 15. № 2. P. 100-113.
- Magaritz M., Holser W.T., Kirschvink I.L.* Carbon isotope events across the Cambrian-Cambrian boundary of the Siberian Platform // *Nature*. 1986. V. 320. P. 258-259.
- Magaritz M., Kirschvink I.L., Latham A.I. et al.* Precambrian/Cambrian boundary problem: carbon isotope correlations for Vendian and Tommotian time between Siberia and Morocco // *Geology*. 1991. V. 19. № 8. P. 847-850.
- Manheim F.T.* A geochemical profile in the Baltic sea // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1961. V. 25. № 1. P. 52-70.
- Marchig V., Erzinger J., Rosch H.* Sediments from a hydrothermal field in the central valley of the Galapagos rift spreading center // *Marine Geology*. 1987. V. 76. № 2. P. 243-251.
- Maynard J.B.* Manganiferous sediments, rocks and ores // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 7. Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Elsevier, 2003. P. 289-308.
- Maynard J.B.* The Chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of earth-surface environments // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. № 3. P. 535-552.
- McCrea J.M.* On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. № 6. P. 849-857.
- McDuff R.E., Gieskes J.M., Lawrence J.R.* Interstitial water studies, leg 42A // *Internat. Reports of the DSDP*. 1978. V. 42. Pt. 1. P. 561-568.
- Melcher F.* Genesis of chemical sediments in Birimian greenstone belts: evidence from gonidites and related manganese-bearing rocks from northern Ghana // *Mineral. Magazine*. 1995. V. 59. № 2. P. 229-251.
- Mineral deposits of China. V. 3 Ed. Editorial Committee of Mineral Deposits of China. Beijing: Geological Publishing House, 1995. 188 p.

- Honnorez J., Von Herzen R.P., Barrett T.J. et al. Hydrothermal mounds and young ocean crust of the Galapagos: preliminary deep sea drilling results // Initial Reports of Deep Sea Drilling Project. 1983. V. 70. P. 459-481.
- Hovland M., Talbot M.R., Qvale H. et al. Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea // J. Sedim. Petrol. 1987. V. 57. № 5. P. 881-892.
- Hren M.T., Love D.R., Tice M.M. et al. Stable isotope and rare earth element evidence within the Archean Barberton greenstone belt, South Africa // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. № 6. P. 1457-1470.
- Hudson I.D. Stable isotopes and limestone lithification // J. Geol. Soc. 1977. V. 133. № 6. P. 637-660.
- Huebner J.S., Flohr V.J.K., Grossman J.N. Chemical fluxes and origin of manganese carbonate-oxide-silicate deposit in bedded chert // Chem. Geol. 1992. V. 100. № 1. P. 93-118.
- Iron formations: Facts and problems. Amsterdam: Elsevier, 1983.
- Huebner J.S., Flohr M.J.K., Grossman J.N. Chemical fluxes and origin of manganese carbonate-oxide-silicate deposit in bedded chert // Chem. Geol. 1992. V. 100. P. 93-118.
- Irvin H., Curtis C.D., Coleman M. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic rich sediments // Nature. 1977. V. 269. № 2. P. 209-213.
- Jennings M. The Middelplaats manganese ore deposit, Griqualand West // Mineral Deposits of Southern Africa. Eds. Anhaeusser C.R., Maske S. Geol. Soc. S. Afr. Johannesburg, 1986. V. 1. P. 979-983.
- Jonson Ch.J., Clarc A.L. Potential of Pacific ocean nodule, crust, and sulfide mineral deposits // Natur. Resour. Forum. 1985. V. 9. № 3. P. 179-186.
- Keith M.J., Weber J.N. Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils // Geochim. Cosmochim. Acta. 1964. V. 28. № 11. P. 1787-1816.
- Kellogg Th.B., Duplessy J.C., Shackleton N.J. Planctonic foraminiferal and oxygen isotopic stratigraphy and paleoclimatology of Norwegian Sea deep-sea cores // Boreas. 1978. V. 7. № 1. P. 61-73.
- Klein C., Beukes N.J. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa // Econ. Geol. 1989. V. 84. № 7. P. 1733-1774.
- Klein C., Ladeira E.A. Geochemistry and mineralogy of neoproterozoic banded iron-formations and some selected, siliceous manganese formations from the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil // Econ. Geol. 2004. V. 99. № 6. P. 1233-1244.
- Kleinshrot D., Klemm R., Brochern M. et al. Die Manganlagerstätte Nsuta, Ghana. Berichte zur Lagerstätten und Rohstoff-Forschung. Hannover, 1991. Bd. 6. 119 s.
- Kleinshrot D., Klemm R., Brochern M. et al. The Nsuta Manganese Deposit, Ghana: Geological setting, ore-forming process and metamorphic evolution // Zeitschr. Angev. Geologie. 1993. Bd. 39. № 1. P. 48-50.
- Klemm D.D. The formation of Palaeoproterozoic banded iron formations and their associated Fe and Mn deposits, with reference to the Griqualand West deposits, South Africa // J. African Earth Science. 2000. № 1. P. 1-24.
- Kleyenstuber A.S.E. The mineralogy of the manganese-bearing Hotasel Formation of the Proterozoic Transvaal sequence in Griqualand West, South Africa // Trans. Geol. Soc. S. Afr. 1984. V. 87. P. 257-272.
- Koepnick R.B., Burke W.H., Denison R.E. et al. Construction of the seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve for the Cenozoic and Cretaceous: supporting data // Chem. Geol. Isotope Geoscience Section. 1985. V. 58. № 1-2. P. 55-81.

- Kuleshov V.N.* Isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) and origin of carbonate manganese ores in Early Oligocene deposits, Eastern Paratethys // *Chemie der Erde*. 2003. V. 63. P. 329-363.
- Lawrence J.R., Gieskes J.M.* Constraints on water transport and alteration in the oceanic crust from the isotopic composition of pore water // *J. Geoph. Res.* 1981. V. 86. № B9. P. 7924-7934.
- Lawrence J.R., Gieskes J.M., Broeker W.S.* Oxygen isotope and cation composition of DSDP pore water and the alteration of layer II basalts // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1975. V. 27. № 1. P. 1-10.
- Laznica P.* Manganese deposits in the global lithogenetic system: Quantitative approach // *Ore Geology*. 1992. V. 7. № 4. P. 279-356.
- Leclerc J., Weber F.* Geology and genesis of the Moanda manganese deposits, Republic of Gabon // *Geology and Geochemistry of Manganese*. V. 2. Manganese Deposits on Continents. Budapest: Akademiai Kiado, 1980. P. 89-109.
- Longstaff F.I., Ayalon A.* Oxygen isotopes studies of diagenesis in clastic rocks from the Viking and Belly River Formations, Alberta // *Terra Cognita*. 1986. V. 6. № 2. P. 109.
- Lynn D.S., Bonatti E.* Mobility of manganese in the diagenesis of deep-sea sediments // *Mar. Geol.* 1965. V. 3. № 6. P. 457-474.
- Macanlay C.I., Haszeldine R.S., Fallick A.E.* Distribution, chemistry, isotopic composition and origin of diagenetic carbonates: Magnus Sandstone, North Sea // *J. Sedim. Petrol.* 1993. V. 63. № 1. P. 33-43.
- Magaritz M., Moshcovitz S., Benjamini C. et al.* Carbon isotope-, bio- and magnetostratigraphy across the Cretaceous-Tertiary boundary in the Zin Valley, Negev, Israel // *Newsletters on Stratigraphy*. 1985. V. 15. № 2. P. 100-113.
- Magaritz M., Holser W.T., Kirschvink I.L.* Carbon isotope events across the Cambrian-Cambrian boundary of the Siberian Platform // *Nature*. 1986. V. 320. P. 258-259.
- Magaritz M., Kirschvink I.L., Latham A.I. et al.* Precambrian/Cambrian boundary problem: carbon isotope correlations for Vendian and Tommotian time between Siberia and Morocco // *Geology*. 1991. V. 19. № 8. P. 847-850.
- Manheim F.T.* A geochemical profile in the Baltic sea // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1961. V. 25. № 1. P. 52-70.
- Marchig V., Erzinger J., Rosch H.* Sediments from a hydrothermal field in the central valley of the Galapagos rift spreading center // *Marine Geology*. 1987. V. 76. № 2. P. 243-251.
- Maynard J.B.* Manganiferous sediments, rocks and ores // *Treatise on Geochemistry*. Vol. 7. Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Elsevier, 2003. P. 289-308.
- Maynard J.B.* The Chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity of earth-surface environments // *Econ. Geol.* 2010. V. 105. № 3. P. 535-552.
- McCrea J.M.* On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. № 6. P. 849-857.
- McDuff R.E., Gieskes J.M., Lawrence J.R.* Interstitial water studies, leg 42A // *Internat. Reports of the DSDP*. 1978. V. 42. Pt. 1. P. 561-568.
- Melcher F.* Genesis of chemical sediments in Birimian greenstone belts: evidence from gonidites and related manganese-bearing rocks from northern Ghana // *Mineral. Magazine*. 1995. V. 59. № 2. P. 229-251.
- Mineral deposits of China. V. 3 Ed. Editorial Committee of Mineral Deposits of China. Beijing: Geological Publishing House, 1995. 188 p.

- Miyano T., Beukes N.J. Physicochemical environments for the formation of quartz-free manganese oxide ores from the Early Proterozoic Hotazel formation, Kalahari manganese field, South Africa // *Econ. Geol.* 1987. V. 82. № 3. P. 706-718.
- Mottl M.J., Lawrence J.R., Keigwin L.D. Elemental and stable isotope composition of pore waters and carbonate sediments from deep sea drilling project sites 501/504 and 505 // *Initial Reports of DSDP.* Wash. 1983. V. 69. P. 461-463.
- Mozley P.S., Burns S.J. Oxygen and carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: an overview // *J. Sedim. Petrol.* 1993. V. 63. № 1. P. 73-83.
- Muke A., Dzignbodi-Adjimah K., Annor A. Mineralogy, petrography, geochemistry and genesis of the Paleoproterozoic Birimian manganese-formation of Nsuta, Ghana // *Mineralium Deposita.* 1999. V. 34. № 3. P. 297-311.
- Nagy B., Kunen S.M., Zumberge J.E. et al. Carbon content and carbonate ^{13}C abundances in the early Precambrian Swaziland sediments of South Africa // *Precamb. Res.* 1974. V. 1. № 1. P. 43-48.
- Nel C.J., Beukes N.J., De Villiers J.P.R. The Mamatwan Manganese Mine of the Kalahari manganese field // *Mineral Deposits of Southern Africa.* Eds. Anhaeusser C.R., Maske S. Geol. Soc. S. Afr. Johannesburg, 1981. V. 1. P. 963-978.
- Ntiama-Agiakwa Y. Relationship between gold and manganese mineralization in the Birimian of Ghana, West Africa // *Geological Magazine.* 1979. V. 116. № 5. P. 345-342.
- Ohmoto H. Systematic of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits // *Econ. Geol.* 1972. V. 67. № 5. P. 551-578.
- Okita P.M., Schanks W.C. III. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ trends in sedimentary manganese deposits, Molango (Mexico) and Taojiang (China): evidence for mineralization in a closed system // *Abstracts. International Association of Sedimentologist, Symposium on Sedimentology Related to Mineral Deposits, July 30-August 4, Beijing, China.* 1988. P. 188-189.
- Okita P.M., Shanks W.C. III. Origin of stratiform sediment-hosted manganese carbonate ore deposits: Examples from Molango, Mexico, and Taojiang, China // *Chemical Geology.* 1992. V. 99. № 1-3. P. 139-164.
- Okita P.M., Maynard J.B., Spikers E.C., Force E.R. Isotopic evidence for organic matter oxidation by manganese reduction in the formation of stratiform manganese carbonate ore // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. P. 2679-2685.
- Ostwald J. Aspects of mineralogy, petrology and genesis of the Groote Eylandt manganese deposits // *Geology and Geochemistry of Manganese. V. 2. Manganese Deposits of Continents.* Eds.: Varentsov I.M., Glasselly G. Budapest: Academia Kiado, 1980. P. 149-181.
- Ostwald J. Mineralogy of the Groote Eylandt manganese oxides: a review // *Ore Geology Reviews.* 1988. V. 4. № 1. P. 3-45.
- Ozturk H., Hein J.R. Mineralogy and stable isotopes of black shale-hosted manganese ores, southwestern Taurides, Turkey // *Econ. Geol.* 1997. V. 92. P. 733-744.
- Palmer M.R., Elderfield H. Sr isotope evolution of sea waters over the past 75 Myr // *Nature.* 1985. V. 314. P. 526-528.
- Pedersen T.F., Price N.B. The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1982. V. 46. № 1. P. 59-68.
- Perch-Nielson K., McKenzie J., He Q. Biostratigraphy and isotope stratigraphy and the catastrophic «strophic» extinction of calcareous nannoplankton at the Cretaceous/Tertiary boundary // *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.* 1982. V. 190. P. 353-371.

- Perry E.A., Gieskes J.M., Lawrence J.R. Mg, Ca and O¹⁸/O¹⁶ exchange in the sediment-pore water system, Hole 149, DSDP // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V. 40. № 3. P. 413-423.
- Pierre C., Rouchi J.M. Oxygen and sulfur isotopes in anhydrites from givetian and viséan evaporites of northern France and Belgium // *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*. 1986. V. 58. P. 245-252.
- Polgari M., Okita P.M., Hein J.R. Stable isotope evidence for the origin of the Urkut manganese ore deposit, Hungary // *J. Sedim. Petrol.* 1991. V. 61. № 2. P. 384-393.
- Polgari M., Vigh T., Szabo-Drubina M. et al. Characterization and genetic aspects of the Urkut manganese deposit, the role of microbes in manganese accumulations in low temperature aquatic systems // *Manganese in the Twenty-First Century. Short Course. Abstract volume. 5-9 September 2009. Veszprem, 2009.* P. 46-67
- Pracejus B., Bolton B., Frakes L.A. Nature and development of supergene manganese deposits, Groote Eyland, Northern territory, Australia // *Ore Geology Reviews*. 1988. V. 4. № 1-2. P. 71-98.
- Precambrian of the southern hemisphere. Ed. Hunter D.R. Amsterdam: Elsevier, 1981.
- Preston P.C.C.R. Physical and chemical characterization of the manganese ore bed at the Mamatwan mine, Kalahari manganese field. Johannesburg. Dissertation (unpubl.). 2001. 101 p. <http://152.106.6.200:8080/dspace/bitstream/10210/1967/1/PaulaPreston.pdf>
- Rarsotti A.F. Copper, cobalt, nickel and manganese availability from land-based endowments. A perspective // *Natur. Resour. Forum*. 1984. V. 8. № 3. P. 267-278.
- Reeve W.H. The geology and mineral resources of Northern Rhodesia. Bull. Geol. Surv. Zambia. 1963. № 3. 213 p.
- Robbins J. A., Callender E. Diagenesis manganese in lake Michigan sediments // *Am. J. Sci.* 1975. V. 275. № 5. P. 512-533.
- Rojers J.J. A history of continents in the past three billion years // *J. Geol.* 1996. V. 104. № 1. P. 91-107.
- Rosenbaum J., Sheppard S.M.F. An isotopic study of sediments, dolomites and ankerites at high temperatures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. V. 50. № 5. P. 1147-1150.
- Roy S. Classification of manganese deposits // *Acta Mineral. Petrogr.* 1969. Szeged 19. P. 67-83.
- Roy S. Manganese deposits. London: Academic Press, 1981. 458 p.
- Sass E., Bein A., Almogi-Labin A. Oxygen-isotope composition of diagenetic calcite in organic-rich rocks: Evidence for ¹⁸O depletion in marine anaerobic pore water // *Geology*. 1991. V. 19. № 8. P. 839-842.
- Savin S.M., Epstein S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1970. V. 34. № 1. P. 25-42.
- Scarpelli W. The Serra do Navio manganese deposit (Brazil) // *Genesis of Precambrian Iron and Manganese Deposits. Proc. Kiev Symp., 1970. Earth Sciences, 9. Unesco, 1973.* P. 217-227.
- Schidlowsky M. Proterozoic carbon cycle // *Nature*. 1993. V. 362. № 6416. P. 17-118.
- Schidlowski M., Eikman R., Junge C.E. Precambrian sedimentary carbonates, carbon and oxygen isotope geochemistry and implication for the terrestrial oxygen budget // *Precamb. Res.* 1975. V. 2. № 1. P. 1-69.
- Schidlowski M., Appel P.W.U., Eikman R. Carbon isotope geochemistry of the 3.7·10⁹-yr-old Isua carbon and oxygen cycles // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1979. V. 43. № 2. P. 189-199.

- Scholle P.A., Albrechtsen T., Tirsgaard H.* Formation and diagenesis of bedding cycles in uppermost cretaceous chalks of the Dan Field, Danish North Sea // *Sedimentology*. 1998. V. 45. № 3. P. 223-243.
- Segnit E.R., Holland H.D., Biscardi C.J.* The solubility of calcite in aqueous solution-I. The solubility of calcite in water between 75° and 200° at CO₂ pressures up to 60 atm // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1962. V. 26. № 12. P. 1301-1331.
- Service H.* The geology of the Nsuta manganese deposits. Gold coast Geol. Surv. Memoir № 5. 1943. 32 p.
- Shackleton N.J., Cita M.B.* Oxygen and carbon isotope stratigraphy of bentic foraminifers at site 397: detailed history of climatic change during the Late Miocene // *Init. Rep. of the DSDP*. Washington, 1979. V. 47. Pt. 1. P. 433-445.
- Shackleton N.J., Hall M. A.* Oxygen and carbon isotope stratigraphy of Deep Sea Drilling Project Hole 552A: Plio-Pleistocene glacial history // *Init. Rep. of the DSDP*. Washington, 1984. V. 81. P. 599-609.
- Shopf J.W.* The first billion years: when did life emerge? // *Elements*. 2006. V. 2. № 4. P. 229-233.
- Slee K.J.* Geology and origin of the Groote Aylandt manganese oxide deposits, Ausralia // *Geology and Geochemistry of Manganese*. V. 2. *Manganese Deposits on Continents*. Budapest: Academiai Kiado, 1980. P. 125-148.
- Sohlenius G., Sternbeck J., Andren E., Westman P.* Holocene history of the Baltic Sea a recorded in a sediment core from the Gottland Deep // *Mar. Geol.* 1996. V. 134. № 3-4. P. 183-201.
- Sorem R.K.* Polymetallic resource estimates of east equatorial pacific manganese nodule deposits // *Условия образования рудных месторождений*. Тр. 6 Симп. МАГРМ, Тбилиси, 6-12 сент. 1982. Т. 2. М.: Наука, 1986. С. 718-722 (англ.)
- Sorem R.K., Cameron E.N.* Manganese oxides and associated minerals of the Nsuta manganese deposits, Ghana, West Africa // *Econ. Geol.* 1960. V. 55. № 2. P. 278-310.
- Staley G.H.S.* The diagenesis of the cretaceous Cardium and Viking Formations, Alberta Basin, Canada // *Terra Cognita*. 1986. V. 6. № 2. P. 107-108.
- Stumm W., Kummert R., Sigg U.* A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxides // *Croatia Chem. Acta*. 1980. V. 53. № 2. P. 291-312.
- Suess E.* Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1979. V. 43. № 3. P. 339-353.
- Symposium sobre yacimientoos de manganese. Ed. Reyna J.G. // *XX Congreso Geologico International*. Mexico, 1956. V. 1-5.
- Tang S., Liu T.* Origin of the early Sinian Minle manganese deposit, Hunan Province, China // *Ore Geology Reviews*. 1999. V. 15. № 1. P. 71-78.
- The manganese deposits of the Union of South Africa. Ed. John de Villiers. Pretoria: Government Printer, 1960. 280 p.
- Thienhaus R.* Montangeologische probleme lateritischer Manganerz-Lagerstätten // *Mineralium Deposita*. 1967. V. 2. № 4. P. 253-270.
- Thode H.C., Shima V., Rees C.E. et al.* Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate and metal ions // *Canad. J. Chem.* 1965. V. 43. № 3. P. 582-595.
- Tsikos H., Beukes N.J., Moore N.J., Harris C.* Deposition, diagenesis, and secondary enrichment of metals in the Paleoproterozoic Hotazel iron formation, Kalahari manganese field, Southern Africa // *Econ. Geol.* 2003. V. 98. P. 1449-1462.

- Urban H., Stribrny B., Lippolt H.J. Iron and manganese deposits of the Urucum district, Mato Grosso do Sul, Brazil // *Econ. Geol.* 1992. V. 87. P. 1375-1392.
- Varentsov I.M. Manganese ores of supergene zone: Geochemistry of formation. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 1996. 302 p.
- Varentsov I.M. Genesis of the Eastern Paratethys manganese ore giants: impact of events at the Eocene/Oligocene boundary // *Ore Geology Reviews.* 2002. V. 20. № 1. P. 65-82.
- Varentsov I.M., Rakhmanov V.P., Gurvich E.M. et al. Genetic aspects of the formation of manganese deposits in the geological history of the Earth's crust // *Proc. 27th Int. Geol. Congress.* V. 12. Metallogenesis and Mineral Ore Deposits. Utrecht: VNU Science Press, 1984. P. 275-291.
- Veizer J. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates // *Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Miner. Soc. of Amer. Reviews in Mineralogy.* 1983. V. 11. P. 265-299.
- Veizer J., Compston W. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1974. V. 38. P. 1461-1484.
- Veizer J., Hoefs I. The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1976. V. 40. № 11. P. 1387-1395.
- Veizer J., Ala D., Azmyk et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater // *Chem. Geol.* 1991. V. 161. № 1. P. 59-88.
- Von Rad U., Rosch H., Berner U. et al. Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from the Makran accretionary prism of Pakistan // *Mar. Geol.* 1996. V. 136. № 1-2. P. 55-77.
- Wada E., Yoshioka T. Isotope biogeochemistry of several aquatic ecosystems // *Основные направления геохимии.* М.: Наука, 1995. С. 197-212.
- Walde D.H.G., Gierth E., Leonardos O.H. Stratigraphy and mineralogy of the manganese ores of Urucum, Mato Grosso, Brazil // *Geologische Rundschau.* 1981. Bd. 70. Hf. 3. S. 1077-1085.
- Walls R.A., Mountjoy E.W., Fritz P. Isotopic composition and diagenetic history of carbonate cements in Devonian Golden Spruce reef, Alberta Canada // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1979. Pt. 1. V. 90. № 10. P. 963-982.
- Walters L.Y., Claypool G.E., Choquette P.W. Reaction rates and d^{18}O variation for the carbonate-phosphoric acid preparation method // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1972. V. 36. № 2. P. 129-140.
- Weber F. Genesis and supergene evolution of the Precambrian sedimentary manganese deposit at Moanda (Gabon) // *Genesis of Precambrian Iron and Manganese deposits.* Unesco, Earth Sciences, 9. Proc. Kiev Symp., 1970. Киев, 1973. С. 307-322.
- Wedepohl K.H. Potential sources for manganese oxide precipitation in the oceans // *Geology and Geochemistry of Manganese.* Eds. Varentsov I.M., Grasselly G. Budapest: Publishing House of Hungarian Academy of Sciences, 1980. V. 3. P. 13-22.
- Yapp C.J. Oxygen isotopes in iron (III) oxides 2. Possible constraints on the depositional environment of a Precambrian quartz-hematite banded iron formation // *Chem. Geol.* 1990. V. 85. № 3-4. P. 337-344.
- Ye L., Fan D., Yang P. Characteristics of manganese ore deposits in China // *Ore Geology Reviews.* 1988. V. 4. № 1. P. 99-113.
- Yeh H.-W., Hein J.R., Bolton B.R. Origin of the Nsuta manganese carbonate proto-ore, Ghana: carbon- and oxygen-isotope evidence // *J. Geol. Soc. China.* 1995. V. 38. № 4. P. 397-407.
- Yeh H.-N., Savin S.M. The extent of oxygen isotope exchange between clay minerals and sea water // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1976. V. 40. № 7. P. 743-748.

- Zhegallo E.A., Rozanov A.Yu., Ushatinskaya G.T. et al.* Atlas of microorganisms from Ancient phosphorites of khubsugul (Mongolia). Hunstville, Alabama, USA, 2000. 171 p.
- Zeng Y., Liu T.* Characteristics of the Devonian Xialei manganese deposit, Guangxi Zhuang Region, China // *Ore Geology Reviews*. 1999. V. 15. № 1. P. 153-163.
- Zheng S., Feng X., Xu X. et al.* Stable isotopic studies on the Mn nodules // *Terra Cognita. Letters from the Organizers of JCOG VI*. 1986. V. 6. № 2. P. 116.

- Zhegallo E.A., Rozanov A.Yu., Ushatinskaya G.T. et al.* Atlas of microorganisms from Ancient phosphorites of khubsugul (Mongolia). Hunstville, Alabama, USA, 2000. 171 p.
- Zeng Y., Liu T.* Characteristics of the Devonian Xialei manganese deposit, Guangxi Zhuang Region, China // *Ore Geology Reviews*. 1999. V. 15. № 1. P. 153-163.
- Zheng S., Feng X., Xu X. et al.* Stable isotopic studies on the Mn nodules // *Terra Cognita. Letters from the Organizers of JCOG VI*. 1986. V. 6. № 2. P. 116.

Научное издание

Владимир Николаевич Кулешов

**Марганцевые породы и руды:
геохимия изотопов, генезис,
эволюция рудогенеза**

ООО «Издательство «Научный мир»

Тел./факс: +7 (499) 973-2670; +7 (499) 973-2513

E-mail: naumir@naumir.ru

Internet: <http://www.naumir.ru>

127055, Москва, Тихвинский переулок, д. 10/12, корп. 4, офис 91

Подписано к печати 12.10.2013

Формат 70×100/16

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Печ. л. 33,25. Усл. п. л. 43,0

тираж 300 экз. Заказ 504

Издание отпечатано в типографии

ООО «Галлея-Принт»

111024, Москва, ул. 5-я Кабельная, 2-б



9 785915 223645

www.naumir.ru